Das Salz $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{BCl}_4]^{1,2}$

K. NIEDENZU

Department of Chemistry, Duke University, Durham, N.C., U.S.A.

und

G. MAGIN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. 20b, 604 [1965]; eingegangen am 6. April 1965)

Von dem Kation $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^{\oplus}$ sind bisher nur das Chlorid^{3,4}, Hexachlorophosphat⁵ und Hexachloroantimonat³ bekannt. Die beiden ersteren Salze spielen eine bedeutende Rolle in der Synthese von Phosphornitrid-dichloriden⁶, $(\text{PCl}_2\text{N})_n$, und es ist denkbar, daß Salze wie $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{BCl}_4]$, I, zur Darstellung von P-N-B-Systemen genutzt werden können.

Das Salz I ist durch Umsetzung von

mit BCl_3 leicht zugänglich: In eine Lösung von 9,2 g $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ ^{3,4} (0,0187 Mol) in 750 ml 1,2-Dichloräthan wurden 2,2 g Bortrichlorid (0,0187 Mol) eingeführt. Die Reaktionsmischung wurde drei Std. bei Zimmertemperatur gerührt und die Lösung i. Vak. auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt. Bei Zugabe von abs. Äther bildete sich ein Niederschlag der abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Sämtliche Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Ausbeute an I ist nahezu quantitativ. Bei Verwendung reiner Ausgangssubstanzen fällt das Produkt analysenrein an. Anal.: Ber. für $\text{BNP}_2\text{Cl}_{10}$: B 2,5; N 3,2; P 14,05; Cl 80,4. Gef.: B 2,4; N 3,1; P 14,1; Cl 80,4.

¹ Der eine von uns (K. N.) führte vorliegende Arbeit teilweise während eines Sabbatical Leave am 2. Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg aus. Auch an dieser Stelle sei Frau Prof. Dr. M. BECKE-GOEHRING für die Anregung und großzügige Unterstützung der Arbeit auf richtig gedankt.

² XX. Mitteilung über „Bor-Stickstoff-Verbindungen“. XIX. Mitt.: K. NIEDENZU, J. W. DAWSON, P. FRITZ u. H. JENNE, Chem. Ber., im Druck.

Da I in 1,2-Dichloräthan gut löslich ist, kann man auch mit wesentlich geringeren Mengen an Lösungsmittel arbeiten. Trägt man z. B. in eine Aufschlämmung von $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4$ in 1,2-Dichloräthan einen geringen Überschuß Bortrichlorid ein, wird das gesamte Material spontan unter Bildung von I gelöst. Ebenso vermag Bortrichlorid PCl_5 aus dem $[\text{PCl}_6]^{-}$ -Anion von $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ zu verdrängen. Da PCl_5 in 1,2-Dichloräthan schwerer löslich ist als I, kann man das Salz $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{BCl}_4]$ auch auf diesem Weg leicht erhalten.

Das ¹¹B-Kernresonanzspektrum der Verbindung I zeigt, in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur als Tetrachloroborat⁷, nur eine Resonanzlinie, chemische Verschiebung δ ca. -12 (Bezugssubstanz: Bortrifluorid-Ätherat). Auch das ³¹P-Kernresonanzspektrum der Verbindung bestätigt die Struktur von I: Es wurde nur eine Resonanzlinie, chemische Verschiebung -21,8 p.p.m. (Bezugssubstanz: 85-proz. H_3PO_4), beobachtet. Dies steht im Einklang mit den gefundenen Werten für den kationischen Phosphor in $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ (-21,6 p.p.m.)⁸ und $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl}$ (-21,2 p.p.m.).

Beim Kochen des Salzes I in Tetrachloräthan mit Ammoniumchlorid wurde unter Chlorwasserstoff-Entwicklung ein Produkt der Zusammensetzung $\text{BP}_2\text{N}_3\text{Cl}_4$ erhalten. Es ist möglich, daß diesem die Struktur eines Borazolderivats, II, zukommt.

³ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 287 [1963].

⁴ M. BECKE-GOEHRING, W. GEHRMANN u. W. GOETZE, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 127 [1963].

⁵ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Chem. Ber. **94**, 1591 [1961].

⁶ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Z. anorg. allg. Chem. **327**, 128 [1964].

⁷ H. LANDESMAN u. R. E. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2663 [1961].

⁸ E. FLUCK, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 181 [1962].

Diarsen-tris(1,2-dimethylhydrazid)

HEINRICH NÖTH und WILHELM REGNET

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 20 b, 604—605 [1965]; eingeg. am 20. Februar 1965)

Die rasch verlaufende Umaminierung von Tris(dimethylamino)-arsan bietet eine vorzügliche präparative Methode zur Darstellung neuer As-N-Verbindungen^{1,2}.

¹ H. J. VETTER u. H. NÖTH, Angew. Chem. **74**, 943 [1962].

Auch Säureamide und Hydrazine sind einer analogen Reaktion zugänglich. So liefert z. B. die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ mit $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ im Molverhältnis 1 : 1 glatt das 1,2,3,4-Tetrakis(dimethylamino)-1,3-diarsa-2,4-diaza-cyclobutan¹.

Bei der Einwirkung von überschüssigem 1,2-Dimethylhydrazin auf Tris(dimethylamino)-arsan sind weder $\text{As}(\text{NCH}_3-\text{NHCH}_3)_3$ noch

² H. J. VETTER, H. NÖTH u. U. HAYDUK, Z. anorg. Chem. **331**, 35 [1964].