2.2.4.4.6-Pentachlor-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazin

2,2,4,4,6-Pentachloro-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine

E. FLUCK, E. SCHMID und W. HAUBOLD

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **30b**, 808–809 [1975]; eingegangen am 21. April 1975)

Synthesis, NMR, Mass Spectrum,
2,2,4,4,6-Pentachloro-2,4-diphospha-1,3,5-s-triazine

Preparation, properties and mass spectrum
of $[\text{PNCl}_2]_2[\text{CNCl}]$ are described.

In der Verbindungsreihe vom trimeren Phosphor-nitrilchlorid (1) zum Cyanurchlorid (4) fehlte bislang 2.2.4.4.6-Pentachlor-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazin (2). Das am Kohlenstoffatom andersartig substituierte Ringsystem ist zwar in der Literatur beschrieben¹, ohne daß jedoch analoge Verfahren für die Darstellung von 2 Verwendung finden können. Während die

Verbindung 3,2.2.4.6-Tetrachlor-2-phospha-1.3.5-s-triazin, das Reaktionsprodukt von Natriumcyanamid und PCl_5 ist², konnten wir nun 2 in glatter Reaktion durch Umsetzung von Hexachlorodiphosphazonium-chlorid mit Cyanamid erhalten. In gleicher Weise führt die Umsetzung von Hexachlorodiphosphazonium-hexachlorophosphat mit Cyanamid zu 2, wenn auch in viel geringerer Ausbeute.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55.

Von entscheidendem Einfluß auf die Ausbeute ist das Reaktionsmedium. In Dichloräthan oder Äther wird bei der Reaktion von Cyanamid mit $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ 2 nicht in isolierbaren Mengen, bei der Reaktion mit P_2NCl_7 nur in maximal 19,5-proz. Ausbeute gebildet. Legt man jedoch P_2NCl_7 oder $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ in 1.2-Dichloräthan vor und setzt in Äther gelöstes Cyanamid zu, so erhält man Ausbeuten von 61 bzw. 13%.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus nehmen wir an, daß die Umsetzung mit einem nukleophilen Angriff des Amidstickstoffatoms des Cyanamids am Phosphoratom des Hexachlorodiphosphazoniumions einsetzt und über eine Kirsanov-Reaktion zum Zwischenprodukt A des Reaktionsweges a) in Schema 1 führt. Der freiwerdende Chlorwasserstoff kann sich dann an die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe unter Bildung des Produktes B addieren. Zum gleichen Zwischenprodukt C würde nach Reaktionsweg b) auch der Angriff des in neutralen organischen Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit Cyanamid vorliegenden Carbodiimids, $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}^3$, führen, da das Primärprodukt B dieser Reaktion unter Wanderung eines Chlorions ebenfalls in C übergehen sollte. Ganz analoge Chlor-Wanderungen wurden an vielen Beispielen beobachtet⁴. Zwischenprodukt C kann schließlich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und damit verbundener Cyclisierung in 2 übergehen⁵. Vom Typ der Kirsanov-Reaktion wäre auch die Umsetzung, die das Additionsprodukt von Cyanamid und freigesetzter HCl, nämlich $[\text{Cl}-\text{C}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}^6$, mit P_2NCl_7 eingehen könnte, obwohl keine Anhaltspunkte dafür vorliegen, daß diese Reaktion eine Rolle spielt. Dagegen kann ausgeschlossen werden, daß 2 aus den Ringfragmenten NPCl_2 und NCCl aufgebaut wird: Im ^{31}P -NMR-Spektrum eines analog behandelten Reaktionsgemisches aus PCl_5 , NH_4Cl und $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ erscheint das Resonanzsignal von 2 nur andeutungsweise. Bei allen Versuchen wurden keine Resonanzsignale von 1 oder 3 beobachtet. Bei einem Aufbau des Ringsystems aus den erwähnten Fragmenten wäre dagegen aus statistischen Gründen auch die Bildung von 1 und 3 zu erwarten.

2 schmilzt bei 52 °C und siedet bei ca. 100 °C (10^{-2} mmHg). Die Reaktionsfähigkeit der Chlor-

Schema 1

Schema 1

atome in **2** ist abgestuft. Über die Umsetzung mit Aminen wird an anderer Stelle berichtet.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt eine einzelne Resonanzlinie auf, deren chemische Verschiebung $\delta_{\text{P}} = -36,9$ ppm beträgt (bezogen auf 85%ige wäbr. Orthophosphorsäure; negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken).

Das Massenspektrum von **2** enthält die Molekülpeakserie im Bereich $m/e = 291-297$. Sie zeigt die charakteristische Isotopenverteilung der fünf Chloratome. Das mittlere Molekulargewicht ergibt sich zu 293,3 (theoret. 293,25). Das intensivste Signal des Spektrums erscheint wie bei allen derartigen Ringverbindungen bei einem m/e -Verhältnis, das dem (M-Cl)-Ion entspricht ($m/e = 256-264$). Tab. I enthält nur die m/e -Werte der Fragmente, die ausschließlich das ^{35}Cl -Isotop enthalten. Das Isotopenverteilungsmuster stimmt in allen Fällen mit der Erwartung überein. Aus den Intensitäten, mit denen die Fragmente auftreten, folgt, daß die P-N-Bindungen eine besonders hohe Stabilität aufweisen.

Aus den IR- und Raman-Spektren einer Schmelze von **2**, über die wir im Zusammenhang mit den Schwingungsspektren von **1**, **3** und **4** berichten werden, ergeben sich Hinweise darauf, daß der Ring von **2** nicht eben ist.

Tab. I. Auszug aus dem Massenspektrum von **2**.

m/e	Intensität	Fragment
291	8,45	M^+
256	100,00	$\text{M}-\text{Cl}$
216	13,97	$\text{M}-\text{CN}_2\text{Cl}$
195	6,99	$\text{M}-\text{CNCl}_2 \triangleq \text{P}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$
186	23,67	$\text{M}-\text{Cl}_3$
146	21,47	$\text{M}-\text{CN}_2\text{Cl}_3 \triangleq \text{P}_2\text{NCl}_2$
111	9,31	P_2NCl
101	41,53	PCl_2
80	12,94	PNCl
76	14,88	P_2N
71	33,12	CN_2P
66	32,21	PCl
45	31,82	PN
36	20,96	HCl
35	15,39	Cl

Experimentelles

2.2.4.4.6-Pentachlor-2.4-diphospha-1.3.5-s-triazin (**2**)

a) In einem 250 ml Rundkolben, der mit Rückflußkühler und Magnetrührer ausgestattet ist, werden 32,45 g (0,1 mol) P_2NCl_7 ⁷ und 150 ml 1,2-Dichloräthan vorgelegt. Nach Zusatz einer Lösung von 6,1 g (0,15 mol) Cyanamid in 80 ml Äther wird die Reaktionsmischung unter Rühren 4 Std. erwärmt (40 °C Badtemperatur). Danach werden evtl. ungelöste Bestandteile durch Filtration abgetrennt. Die klare Lösung wird im Rotationsverdampfer von Äther und Dichloräthan befreit und anschließend i. V. (ca. 10^{-2} mmHg) unter Verwendung eines Luftkühlers der Destillation unterworfen. Bei 100 °C Ölbadtemperatur geht **2** als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage erstarrt. Schmp. 52 °C. Ausbeute 17,95 g, d.s. 61,2% d.Th. (bezogen auf P_2NCl_7).

b) Darstellung wie unter a). Es werden jedoch 30,2 g (0,06 mol) $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$, 150 ml 1,2-Dichloräthan und 3,55 g (0,085 mol) Cyanamid in 80 ml Äther eingesetzt. Ausbeute 2,1 g, d.s. 12,7% d.Th. (bezogen auf $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$).

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der BASF AG. Ludwigshafen für die Aufnahme des Massenspektrums.

¹ A. SCHMIDPETER u. N. SCHINDLER, Z. Anorg. Allgem. Chem. **367**, 130 [1969]; weitere Literatur s. daselbst.

² M. BECKE-GOEHRING u. D. JUNG, Z. Anorg. Allgem. Chem. **372**, 233 [1970].

³ A. FRANZEN, Bull. Soc. Chim. France **43**, 177 [1928].

⁴ Vgl. z. B. E. FLUCK u. W. STECK, Z. Anorg. Allgem. Chem. **387**, 349 [1972]; E. FLUCK u. W. STECK, Phosphorus **1**, 283 [1972]; E. FLUCK u. F. HORN, Z. Anorg. Allgem. Chem. **398**, 273 [1973].

⁵ M. BECKE-GOEHRING u. E. FLUCK, Angew. Chem. **74**, 382 [1962].

⁶ M. KUHN u. R. MECKE, Chem. Ber. **94**, 3016 [1961].

⁷ W. LEHR u. M. BECKE-GOEHRING, Z. Anorg. Allgem. Chem. **325**, 287 [1963].