

### Darstellung des sechsgliedrigen Ringsystems (NPCl<sub>2</sub>)(NCH<sub>3</sub>)(BCl<sub>2</sub>)(NCH<sub>3</sub>)(PCl<sub>2</sub>)

Concerning the Preparation of the Six Membered Ring  
Compound (NPCl<sub>2</sub>)(NCH<sub>3</sub>)(BCl<sub>2</sub>)(NCH<sub>3</sub>)(PCl<sub>2</sub>)

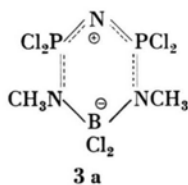
HERBERT BINDER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

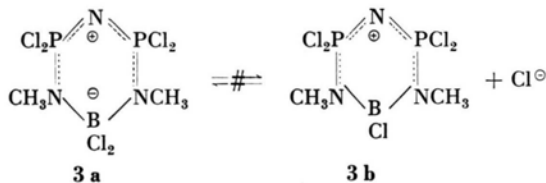
(Z. Naturforsch. **26 b**, 616—617 [1971]; eingegangen am 17. April 1971)

Mit den kürzlich von uns dargestellten Verbindungen Hexachlorodiphosphazonium-tetrachlorborat, [Cl<sub>3</sub>P=N-PCl<sub>3</sub>][BCl<sub>4</sub>], (**1**)<sup>1</sup>, (vgl. auch <sup>2</sup>), und *N*-Methyl-trichlorophosphazonium-*N*-trichlorborat, CH<sub>3</sub>N(PCl<sub>2</sub>)(BCl<sub>3</sub>) (**2**)<sup>3</sup>, erhielten wir Substanzen, die als Ausgangsstoffe für die Synthese ringförmiger, Phosphor, Bor und Stickstoff enthaltender Verbindungen geeignet sein sollten.

Setzt man **1** in siedendem 1,2-Dichloräthan mit Methylammoniumchlorid im Molverhältnis 1 : 2 um, so bildet sich in guter Ausbeute eine kristalline Verbindung mit der Zusammensetzung C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>BCl<sub>6</sub> (**3**). Hinweise auf die Struktur dieser Verbindung ergeben sich aus den <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren, die jeweils nur eine einzelne Resonanzlinie mit der chemischen Verschiebung δ<sup>31</sup>P = -26,6 ppm (in 1,2-Dichloräthan) (bezogen auf 85-proz. wäßrige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als äußerem Standard) bzw. δ<sup>11</sup>B = -6,2 ppm (in 1,2-Dichloräthan) (bezogen auf BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als äußerem Standard) aufweisen. Aus den Spektren folgt, daß die Phosphor- und Boratome der Verbindung chemisch äquivalent sind, und daß sowohl Phosphor als auch Bor die Koordinationszahl 4 hat. Diese Daten stehen mit der Strukturformel **3 a** in Einklang:



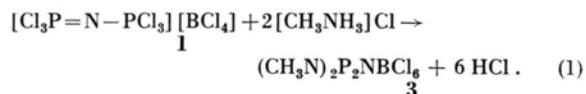
Es wäre denkbar, daß die Verbindung **3** außer in der Betainform (**3 a**) auch noch in einer salzartigen Form aufzutreten vermag (**3 b**):



Ein solches Gleichgewicht kann aber aufgrund des <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums ausgeschlossen werden, dessen einzel-

nes Resonanzsignal eine für ein Boratom mit der Koordinationszahl 4 charakteristische chemische Verschiebung aufweist.

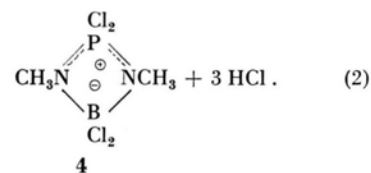
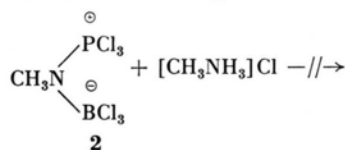
Die Reaktion zwischen **1** und [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]Cl läßt sich im wesentlichen (s. unten) durch die Reaktionsgleichung (1) beschreiben:



**3** ist mit der schon von BECKE-GOEHRING und MÜLLER<sup>4</sup> auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten Verbindung identisch. Eine von diesen Autoren diskutierte Anlagerung von OPCl<sub>3</sub> an eines der am Boratom sitzenden Chloratome kann von uns nicht bestätigt werden. Die chemischen Verschiebungen von **3** in OPCl<sub>3</sub> und in 1,2-Dichloräthan sind sowohl im <sup>31</sup>P- wie auch im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum vollkommen identisch.

Das aus **1** und Methylammoniumchlorid entstehende Reaktionsgemisch zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum außer dem von **3** herrührenden Resonanzsignal 6 weitere Resonanzlinien, die von Phosphornitridchloriden, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 3, 4, 5, 6, 7, 8) stammen. Ihre Gesamtintensität beträgt gegenüber der Resonanzlinie von **3** maximal 10%. Die Bildung von (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> erfordert, daß bei der Reaktion zwischen **1** und [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]Cl die Abspaltung von Methylchlorid erfolgt.

Das vorige Versuchsergebnis legte nahe, die Reaktion zwischen **2** und [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]Cl zu studieren. Versuche, durch Umsetzung der beiden Reaktanten im Molverhältnis 1 : 1 nach Gl. (2) zu einem viergliedrigen Ringsystem zu gelangen, führten nicht zu der erwarteten Verbindung **4**:



Statt dessen ließ sich aus dem Reaktionsgemisch eine Verbindung isolieren, die die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie **3** hat und deren <sup>31</sup>P- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren ebenfalls mit denen von **3** übereinstimmen. Dieser Befund läßt sich nur so verstehen, daß bei der Reaktion zwischen **2** und [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>]Cl neben Chlorwasserstoff auch Methylchlorid und BCl<sub>3</sub> abgespalten werden, Gl. (3):

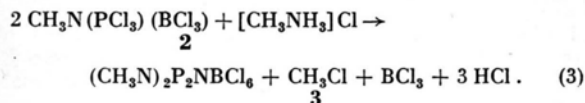
Sonderdruckanforderungen an Dr. H. BINDER, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Schellingstr. 26.

<sup>1</sup> H. BINDER u. E. FLUCK, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 21 [1971].

<sup>2</sup> K. NIEDENZU u. D. MAGIN, Z. Naturforsch. **20 b**, 604 [1965].

<sup>3</sup> H. BINDER u. E. FLUCK, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 116 [1971].

<sup>4</sup> M. BECKE-GOEHRING u. H. J. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 51 [1968].



Die  $^{31}\text{P}$ -kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der Reaktionslösung lieferten keinen Hinweis, daß bei der Umsetzung Phosphornitridchloride entstehen. Dagegen findet man neben der Resonanzlinie bei  $-26,6$  ppm (A), die von **3** herrührt, eine weitere Resonanzlinie bei  $-41,7$  ppm (B), die jedoch noch nicht zugeordnet werden konnte. Die Intensitäten der beiden Resonanzsignale verhalten sich in erster Näherung wie A : B = 4 : 1.

#### Experimentelles

a) Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von  $110,5$  g ( $0,25$  Mol)  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2][\text{BCl}_4]$ , (**1**), in  $500$  ml 1,2-Dichloräthan reinst mit  $37,1$  g ( $0,55$  Mol) über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Exsikkator getrocknetem Methylammoniumchlorid unter Rühren  $48$  Stdn. am Rückfluß erhitzt. Durch Vakuumfiltration über eine G3-Fritte wird das überschüssige Methylammoniumchlorid entfernt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotations-

verdampfer erhält man  $75-80$  g farbloses, kristallines Produkt (**3**); d. s.  $84-90\%$  d. Theorie. Schmp.  $139-140^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3\text{P}_2\text{BCl}_6$  (358)

Ber. C 6,71 H 1,68 N 11,73 P 17,31 B 3,07 Cl 59,50.  
Gef. C 7,00 H 1,79 N 11,53 P 16,95 B 3,17 Cl 59,10.

b) Unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine Lösung von  $71,0$  g ( $0,25$  Mol)  $\text{CH}_3\text{N}(\text{PCl}_2)(\text{BCl}_2)$ , (**2**), in  $500$  ml 1,2-Dichloräthan reinst mit  $9,2$  g ( $0,136$  Mol) Methylammoniumchlorid (getrocknet über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Exsikkator)  $24$  Stdn. unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren über eine G3-Fritte wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Hierbei fällt das Produkt in Form farbloser Kristalle aus. Die Ausbeute beträgt  $26,9-31,3$  g, d. s.  $60-70\%$  d. Theorie. Schmp.  $137-140^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3\text{P}_2\text{BCl}_6$  (358)

Ber. C 6,71 H 1,68 N 11,73 P 17,31 B 3,07 Cl 59,50.  
Gef. C 7,04 H 1,90 N 11,52 P 17,20 B 3,00 Cl 58,60.

Herrn Prof. Dr. E. FLUCK bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet, Herrn Dr. G. HECKMANN danke ich für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren.