
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

BARBARA CARDILLO, GIULIA MATTOGNO, FRANCO
TARLI

Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili bifunzionali. Nota I

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 328–330.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_328_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili bifunzionali* (*). Nota I di BARBARA CARDILLO, GIULIA MATTOGNO e FRANCO TARLI, presentata (**) dal Socio V. CAGLIOTI.

Il cloruro di fosfonitrile trimero $(PCNl_2)_3$ o esa-cloro-ciclotrifosfazatriene, secondo la nomenclatura proposta da S. K. Ray e R. A. Shaw [1], e i suoi derivati hanno richiamato da alcuni anni l'attenzione di numerosi ricercatori anche per ragioni di carattere applicativo in vista della possibile sintesi di polimeri termicamente stabili.

Da qualche anno noi stiamo conducendo un'indagine sistematica ed estensiva sulle reazioni dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili bifunzionali.

Le reazioni dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili sono tra le più studiate, ma sono riportate poche reazioni con reagenti nucleofili bifunzionali. Reazioni di questo tipo portano generalmente alla formazione di polimeri e qualche esempio si trova nella letteratura tecnica [2]. Pochissimi sono invece gli esempi di reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili bifunzionali che portino alla formazione di composti non polimerici.

H. Bode e coll. [3] hanno preparato derivati dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con *o*-fenilendiammina, con *o*-toluendiammina e con 1,2-diamminoetano.

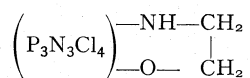
Molto recentemente M. Becke-Goehring e coll. [4] hanno pubblicato un lavoro sui prodotti di reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con polimetilendiammine. Siamo stati pertanto indotti a dare un immediato resoconto dei risultati da noi finora ottenuti studiando lo stesso tipo di reazione. Noi abbiamo studiato le reazioni dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con 1,2-diamminoetano e con 1,3-diamminopropano in etere etilico a temperatura ambiente. Abbiamo ottenuto prodotti i cui dati analitici sono in ottimo accordo con quelli dei prodotti ottenuti dalle stesse reazioni da M. Becke-Goehring e coll. [4]. Dalla reazione con 1,2-diamminoetano noi abbiamo ottenuto, sempre in accordo con M. Becke-Goehring e coll. [4], il prodotto descritto da H. Bode e coll. [3], secondo i quali i due gruppi etilendiamminici sarebbero legati ad uno stesso atomo di fosforo.

Noi abbiamo inoltre studiato la reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con 2-amminoetanolo. Non ci risulta che questa reazione o altre con amminoalcoli diversi siano state descritte. Abbiamo constatato che in opportune condizioni l'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene reagisce con 2-ammino-

(*) Lavoro eseguito con il contributo parziale della Soc. Montecatini presso il Centro di Studio per la Chimica Generale del C.N.R. della Università di Roma.

(**) Nella seduta del 9 novembre 1963.

tanolo per dare un prodotto cristallino per il quale il metodo di preparazione e le prove di costituzione indicano la seguente formula:



Sulla struttura dei prodotti di reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con reagenti nucleofili bifunzionali si hanno finora poche notizie. Il prodotto di reazione con *o*-fenilendiammina avrebbe, secondo H. Bode e collaboratori [3], una struttura di tipo *spiro* con un atomo di fosforo quale spiro-atomo. Il prodotto di reazione con 1,3-diamminopropano avrebbe una struttura di tipo *ansa*, della quale M. Becke-Goehring e coll. [4] hanno dato una prova indiretta lavorando sul derivato difenilico dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene.

Noi ci proponiamo di dimostrare la struttura dei composti da noi preparati e ci riserviamo di comunicare i risultati delle ricerche attualmente in corso a tale scopo, non appena saranno completate.

PARTE SPERIMENTALE.

1) *Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con 2-amminoetanolo.*

A 3,47 g di esa-cloro-ciclotrifosfazatriene (0,01 moli), sciolti in 20 ml di etere etilico, sono stati aggiunti, lentamente e sotto agitazione, 2,6 ml di 2-amminoetanolo (0,06 moli). Dopo 1^h il miscuglio di reazione è stato versato in un imbuto separatore e dibattuto con acqua. La fase eterea è stata separata, seccata su solfato sodico, e quindi evaporata sotto vuoto fino a secchezza. Si sono ottenuti 2,3 g di un prodotto solido bianco a p. f. 139,0–140,0°C. Il prodotto è stato estratto con 100 ml di benzene e l'estratto è stato cromatografato attraverso una colonna di gel di silice (seccato a 450°C per 3^h 30'), eluendo successivamente con benzene. Si sono ottenuti 1,0 g di prodotto bianco cristallino a p. f. 147,0–147,5°C.

Analisi:	% C	% H	% N	% Cl	% P	p.m.
calcolato per $\text{P}_3\text{N}_4\text{Cl}_4\text{H}_4\text{C}_2\text{O}$. . .	7,15	1,51	16,68	42,24	27,66	335,86
trovato	6,48	1,44	16,71	42,79	27,18	328 (canfora)

Il prodotto è stabile se conservato in ambiente secco.

La reazione è stata eseguita anche variando il tempo di reazione (da 1^h a 24^h), la temperatura di reazione (–22°C, temperatura di ebollizione del solvente), impiegando solventi diversi (cloroformio, benzene, diossano) e operando in un caso in presenza di piridina. Da queste reazioni si è ottenuto generalmente il prodotto in quantità minima, mescolato a prodotti di natura polimerica.

2) *Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con 1,2-diamminoetano.*

25,95 g di esa-cloro-ciclotrifosfazatriene (0,075 moli) sono stati disciolti in 300 ml di etere etilico secco. Alla soluzione sono stati aggiunti, in 30' e sotto agitazione, 25,20 ml di 1,2-diamminoetano (0,45 moli) disciolti in 300 ml di etere etilico. Durante l'aggiunta si è avuto riscaldamento spontaneo e l'etere è entrato in ebollizione mentre si separava il cloridrato della ammina. Terminata l'aggiunta, il miscuglio di reazione è stato tenuto sotto agitazione ancora per 80', quindi è stato filtrato. Il filtrato è stato evaporato sotto vuoto fino a secchezza. Il residuo è stato cristallizzato da cloroformio e successivamente da benzene anidro fino a punto di fusione costante: si sono avuti 1,79 g di un prodotto cristallino a p. f. 180,5-181,5° C.

Analisi:	% C	% H	% N	% Cl	% P	p.m.
calcolato per $P_3N_5Cl_4H_6C_2$	7,17	1,81	20,92	42,35	27,75	334,88
trovato	7,28	1,79	20,71	42,05	27,79	324 (crios. benzene)

3) *Reazione dell'esa-cloro-ciclotrifosfazatriene con 1,3-diamminopropano.*

40,95 g di esa-cloro-ciclotrifosfazatriene (0,12 moli), disciolti in 500 ml di etere etilico in un imbuto separatore, sono stati aggiunti 60 ml di 1,3-diamminopropano (0,72 moli). Durante l'aggiunta si è avuto un notevole riscaldamento mentre si separava il cloridrato dell'ammina. Terminata l'aggiunta il miscuglio di reazione è stato dibattuto per 10', quindi è stato lavato con acqua. La fase eterea è stata separata, seccata su solfato sodico e quindi evaporata sotto vuoto fino a secchezza. Il residuo è stato cristallizzato da tetracloruro di carbonio fino a punto di fusione costante. Si sono avuti 2,0 g di prodotto bianco cristallino a p. f. 157,5-158,5° C.

Analisi:	% C	% H	% N	% Cl	% P	p.m.
calcolato per $P_3N_5Cl_4H_8C_3$	10,33	2,31	20,08	40,65	26,63	348,90
trovato	10,05	2,32	19,86	40,54	26,60	354 (canfora)

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. K. RAY e R. A. SHAW, « J. Chem. Soc. », 872 (1961).
- [2] Brevetto USA 2866773, brevetto francese 1270800.
- [3] H. BODE e coll., « Ber. », 81, 547 (1948).
- [4] M. BECKE-BOEHRING e B. BOPPEL, « Z. anorg. Chem. », 322, 239 (1963).