# Synthese, Strukturfestlegung und Dissoziationsgleichgewicht eines $^{15}$N-markierten Diazadiphosphetidins[1]

Synthesis, Structure Determination, and Dissociation Equilibrium of a $^{15}$N-Labeled Diazadiphosphetidine

ROLF APPEL, MECHTHILD HALSTENBERG und FRITZ KNOLL
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

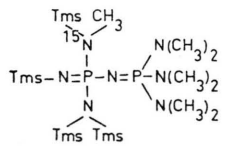
(Z. Naturforsch. **32b**, 1030–1032 [1977]; eingegangen am 16. Mai 1977)

$^{15}$N-Labeled Diazadiphosphetidine, NMR, Dissociation Equilibrium

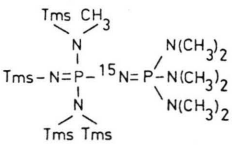
The $^{15}$N-labeled diazadiphosphetidine (**3a**) was prepared to confirm the proposed ring structure by $^{1}$H, $^{31}$P, $^{13}$C, and $^{15}$N NMR spectroscopy. The temperature dependence of the NMR spectra suggests a dissociation equilibrium which could be verified by an exchange reaction.

In einer vorausgegangenen Arbeit berichteten wir über die erste in Substanz isolierbare Verbindung mit einem an fünf Stickstoffatome gebundenen Phosphoratom[2]. Die für diesen pentakoordinierten Phosphor unerwartete Tieffeldverschiebung von 38,3 ppm veranlaßte uns, die vorgeschlagene Struktur durch weitere spektroskopische Untersuchungen zu sichern.

Ausgehend von [$^{15}$N]Methylaminhydrochlorid synthetisierten wir deshalb das mono-$^{15}$N-markierte Phosphinimin (**2a**), das nach Gl. (1) mit Aminobisiminophosphoran (**1**)[3] in guter Ausbeute zum Diazadiphosphetidin (**3a**) umgesetzt werden kann.



**4a**

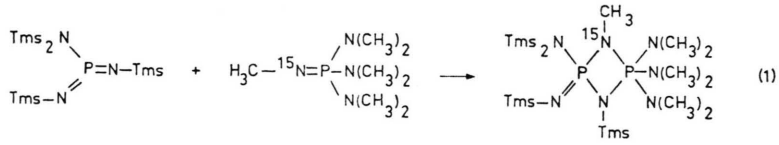


**5a**

Im Cycloaddukt **3a** sollte die $^{15}$N-Sonde durch zusätzliche Kopplungen weitergehende Strukturaussagen erlauben und dadurch alternative nichtcyclische Strukturen **4a**, **5a** mit Sicherheit ausschließen.

Das $^{1}$H–NMR-Spektrum von **3a** unterscheidet sich nicht von dem der unmarkierten Substanz, d.h. es treten keine meßbaren $^{15}$N–H-Kopplungen auf.

Im $^{31}$P-Experiment hingegen führt der Einbau des $^{15}$N-Atomes zur Aufspaltung beider Phosphor-Signale, und zwar beträgt die Kopplungskonstante des fünffach koordinierten P-Atomes mit dem $^{15}$N-Kern 9 Hz, die des vierfach koordinierten 4 Hz.



**1** **2a** **3a** (1)

Tms = $Si(CH_3)_3$

Dementsprechend läßt sich $^{15}$N–NMR-spektroskopisch ein Doppeldublett bei −309,4 ppm ($CH_3{}^{15}NO_2$ als externer Standard) mit den Kopplungskonstanten 4 und 9 Hz beobachten.

Die $^{13}$C–NMR-Untersuchung zeigt, daß sich die Isotopenmarkierung nur auf die $^{15}$N-ständige

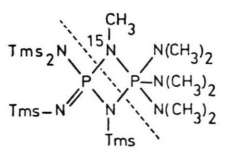
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. APPEL, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Max-Planck-Straße 1, *D-5300 Bonn*.

Methylgruppe auswirkt. Während die Trimethylsilyl- und Dimethylaminosignale unverändert bleiben, wird das stark verbreiterte Dublett ($^2J_{PNC}$ = 2,5 Hz) des Methylkohlenstoffs durch die Kopplung mit dem direkt benachbarten $^{15}$N-Kern nochmals dublettisiert ($^1J_{^{15}NC}$ = 6 Hz). Hierbei ist außerdem eine starke Verringerung der Linienbreite gegenüber der unmarkierten Substanz zu beobachten. Die spektroskopischen Befunde zeigen, daß das $^{15}$N-Atom als Brücke zwischen beiden Phosphoratomen fungiert und noch eine Methylgruppe trägt, d.h. daß tatsächlich der Strukturvorschlag **3a** zutrifft.

Bei unseren Untersuchungen fanden wir weiter, daß sich die Spektren von **3a** bei Temperaturerhöhung stark verändern. So wird z.B. $^1$H–NMR-spektroskopisch die Ring-Methylgruppe, die bei Raumtemperatur durch Kopplung mit beiden $^{31}$P-Kernen als Doppeldublett erscheint ($^3J_{PNCH}$ = 9 Hz, $^3J_{PNCH}$ = 11 Hz), bei etwa 50 °C nur noch als Dublett registriert ($J_{PNCH}$ = 11 Hz).

Auch die Aufspaltung der $^{31}$P–NMR-Signale erweist sich als temperaturabhängig. Bei *ca.* 40 °C werden nur noch breite undifferenzierte Signale beobachtet.

Offensichtlich werden bei erhöhter Temperatur nur noch Kopplungen innerhalb einer Molekülhälfte registriert.
wobei aber keineswegs die Ausgangsverbindungen in nachweisbarer Menge vorliegen. Dies deutet auf



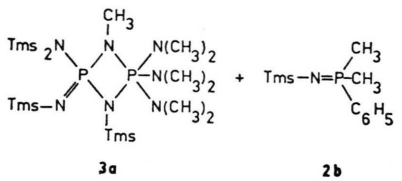
**3a**

einen schnellen Austausch der Additionspartner nach Gl. (2) hin. Das Gleichgewicht muß aber auch bei höheren Temperaturen noch weitgehend auf der Seite des Adduktes liegen.

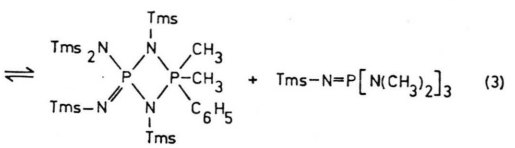
Um diese Hypothese zu überprüfen, gaben wir zu einer Lösung von **3a** das Phosphinimin (**2b**), das mit **1** ebenfalls spontan ein Cycloaddukt bildet[4].

$^1$H–NMR-spektroskopisch ließ sich in der Tat zeigen, daß bei Zugabe von **2b** zu **3a** nach Gl. (3) z.T. das Diazadiphosphetidin (**3b**) gebildet wird, wobei **2a** freigesetzt wird.

Gibt man zu dieser Lösung nun überschüssiges **2a**, so wird hauptsächlich wieder **3a** zurückgebildet ($^1$H–NMR). Dies ist als weiterer Hinweis dafür zu



**3a** **2b**



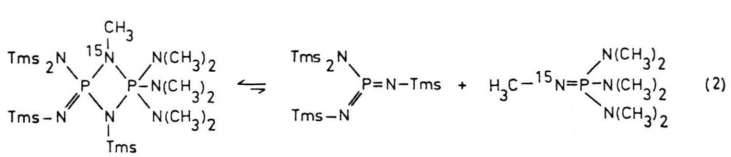
**3b** **2a**

werten, daß in der Lösung von **3a** nach Gl. (2) die Ausgangsverbindungen, wenn auch in minimaler Konzentration, mit dem Cycloaddukt im Gleichgewicht vorliegen.

## Experimentelles

*[Imino-$^{15}$N]methylimino-tris(dimethylamino)-phosphoran* (**2a**)[5]

Zu einer Lösung von 3,26 g (20 mmol) Tris-(dimethylamino)phosphan in 10 ml Acetonitril gibt man portionsweise eine Suspension von 4,73 g (20 mmol) Hexachlorethan in 10 ml Acetonitril. Nach 2-stdg. Rühren werden 1,37 g (20 mmol) [$^{15}$N]Methylaminhydrochlorid (95,3% $^{15}$N)[6] zugegeben. Danach wird eine Lösung von 4,04 g (40 mmol) Triethylamin in 5 ml Acetonitril zugetropft. Nach 5 h filtriert man vom ausgefallenen Triethylammoniumchlorid ab, engt das Filtrat im Vakuum vollständig ein und trocknet das erhaltene Öl 2 Tage im Hochvakuum, wobei es kristallisiert. Deprotonierung des so dargestellten Aminophosphoniumchlorids nach Lit.[2] ergibt 1,85 g (48%) **2a** vom Sdp. 60 °C/0,8 Torr.



**3a** **1** **2a**

$^1$H–NMR($C_6D_6$, TMS int.)[7]:

$\delta$ = 2,54 ppm (d, $^3J_{PNCH}$ = 9 Hz, $(CH_3)_2N$),

$\delta$ = 2,98 ppm (dd, $^2J_{15NCH}$ = 1,4 Hz, $^3J_{PNCH}$ = 24 Hz, $H_3C$–$^{15}N$).

$^{31}$P–NMR($C_6D_6$, 85-proz. $H_3PO_4$, ext.):

$\delta$ = 23,8 ppm (d, $^1J_{15NP}$ = 18 Hz).

$^{13}$C–NMR($C_6D_6$, TMS int.):

$\delta$ = 31,9 ppm (dd, $^1J_{15NC}$ = 3 Hz, $^2J_{PNC}$ = 2,5 Hz, $H_3C$–$^{15}N$).

$\delta$ = 37,4 ppm (d, $^2J_{PNC}$ = 2 Hz, $(CH_3)_2N$).

$^{15}$N–NMR($C_6D_6$, $CH_3$–$^{15}NO_2$ ext.):

$\delta$ = —354,4 ppm (d, $^1J_{P15N}$ = 18 Hz).

*[1-$^{15}$N]-1-Methyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-3-trimethylsilyl-4-tris-(dimethylamino)-1.3.2$\lambda^5$,4$\lambda^5$-diazadiphosphetidin*

(**3a**): 1,93 g (10 mmol) [Imino-$^{15}$N]methyliminotris(dimethylamino)phosphoran (**2a**) werden bei 0 °C unter Rühren zu einer Lösung von 3,66 g (10 mmol) **1** in 10 ml *n*-Pentan gegeben. Nach 15 min filtriert man das entstandene **3a** ab und trocknet kurz im Vakuum. Man erhält 4,53 g (81%) **3a** vom Schmp. 77 °C (Zers.).

$^1$H–NMR($C_6D_6$, TMS int.):

$\delta$ = 0,4 ppm (s, $Si(CH_3)_3$),

$\delta$ = 2,3 ppm (d, $^3J_{PNCH}$ = 10 Hz, $(CH_3)_2N$),

$\delta$ = 2,7 ppm (dd, $^3J_{PNCH}$ = 9 Hz, $^3J_{PNCH}$ = 11 Hz, $^{15}NCH_3$.

Bei *ca.* 50 °C erscheint das Signal der N–$CH_3$-Gruppe nur noch als verbreitertes Dublett mit $^3J_{PNCH}$ = 11 Hz.

$^{31}$P–NMR($C_6D_6$, 85-proz. $H_3PO_4$ ext.):

$\delta$ = —4,7 ppm (dd, $^1J_{15NP}$ = 4 Hz, $^2J_{PNP}$ = 8 Hz, tetrakoord. P).

$\delta$ = +38,6 ppm (dd, $^1J_{15PN}$ = 9 Hz, pentakoord. P).

Bei *ca.* 40 °C werden nur noch breite undifferenzierte Signale registriert, die um wenige Hz zu tieferem Feld verschoben sind.

$^{13}$C–NMR($C_6D_6$, TMS int.):

$\delta$ = 6,3 ppm (d, $^3J_{PNSiC}$ = 3 Hz, $Si(CH_3)_3$).

$\delta$ = 37,1 ppm (dd, $^1J_{15NC}$ = 6 Hz, $^2J_{PNC}$ = 2,5 Hz, $^{15}N$–$CH_3$).[8]

$\delta$ = 38,1 ppm (d, $^2J_{PNC}$ = 4 Hz, $(CH_3)_2N$).

$^{15}$N–NMR($C_6D_6$, $CH_3$–$^{15}NO_2$ ext.):

$\delta$ = —309,7 ppm (dd, $^1J_{P15N}$ = 4,Hz, tetrak. P. $^1J_{P15N}$ = 9 Hz, pentak. P).

NMR-Geräte: $^1$H–NMR (EM-360,Varian, 60 MHZ); $^{31}$P–NMR(CFT-20, Varian, 32,19 MHz); $^{13}$C–NMR (WH 90, Bruker, 22,63 MHz); $^{15}$N–NMR (WH 90, Bruker,, 9,12 MHz).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

[1] 83. Mitteil.: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 82. Mitteil.: R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber., eingereicht.

[2] R. Appel und M. Halstenberg, Angew. Chem. **89**, 268 [1977].

[3] E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **86**, 128 [1974]; O. J. Scherer und N. Kuhn, Chem. Ber. **107**, 2123 [1974].

[4] R. Appel und M. Halstenberg, Chem. Ber., in Vorbereitung.

[5] Variante nach: R. Appel und H. Schöler, Chem. Ber. **110**, 2378 [1977].

[6] Bezogen bei VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof, DDR.

[7] Ein positives Vorzeichen bedeutet chemische Verschiebung zu tieferem Feld relativ zum jeweiligen Standard.

[8] Die Kopplung zum zweiten Phosphor ist offenbar kleiner und wurde deshalb nicht beobachtet (s. auch unterschiedliche $^1J_{P15N}$.