

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlor-diazaphosphaarsetidin

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlorodiazaphosphaarsetidine

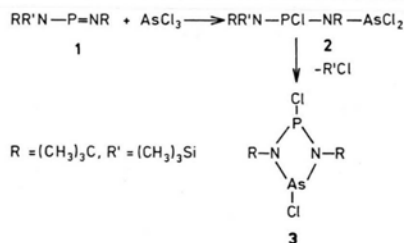
OTTO J. SCHERER und GÜNTER SCHNABL
Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern

(Z. Naturforsch. **31b**, 142–143 [1976]; eingegangen am 25. August 1975)

Arsenic-Phosphorus-Nitrogen Heterocycles,
Synthesis, ^{19}F NMR, ^1H NMR, ^{31}P NMR

Kleine, ausschließlich Heteroatome enthaltende Element-Stickstoff-Ringe werden vielfach bevorzugt dann gebildet, wenn an das N-Atom eine *tert*-Butyl- oder Trimethylsilyl-Gruppe gebunden ist¹.

Ausgehend vom zweifach *tert*-Butyl-substituierten Phosphatriazen (**1**)² erhält man durch 1.2-Addition von AsCl_3 die offenkettige Zwischenverbindung **2**, die ihrerseits durch cyclisierende Si-N-Spaltung 1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlor-diazaphosphaarsetidin (**3**) bildet⁶.



3, das man sich formal auch aus jeweils einer Hälfte des bekannten Diazadiphosphetidins

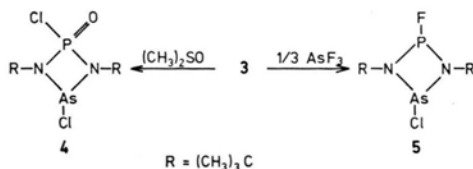


und Diazadiarsetidins



zusammengesetzt denken kann, bildet farblose Kristalle vom Schmp. 50–52 °C.

^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (aufgenommen in den verschiedensten Lösungsmitteln) weisen darauf hin, daß ausschließlich eine Isomerenform⁹ vorliegt. Seine Reaktionsfähigkeit soll die Oxidation mit Dimethylsulfoxid sowie die Fluorierung mit AsF_3 veranschaulichen¹¹.



4: farblose Kristalle vom Schmp. 63–65 °C, deren ^1H - und ^{31}P -NMR-Befunde bislang keinen nachweisbaren Hinweis auf ein Isomerenmisch geben¹⁴. Für den gemischt-halogen-substituierten Vierring **5** konnte dagegen im ^{19}F -, nicht aber im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum, ein *cis-trans*-Isomerenmisch (vorwiegendes Isomeres *ca.* 90%) nachgewiesen werden.

Arbeitsvorschrift

Sämtliche Umsetzungen wurden in einer N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (60 MHz) wurden – wenn nichts anderes angegeben ist – in 10- bzw. 30-proz. C_6H_6 -Lösung gegen TMS int. bzw. 85% H_3PO_4 ext. gemessen. Bei den Massenspektren werden nur der Molekül- und Basispeak angegeben. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. (Trimethylsilyl-*tert*-butyl)amino(dichlorarsino-*tert*-butyl)aminochlorphosphin (**2**): Zu 2,46 g (10 mmol) $\text{RR}'\text{NPNR}$ ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$)², gelöst in 10 ml Pentan, werden bei Eiskühlung 1,99 g (11 mmol) AsCl_3 in 4 ml Pentan langsam getropft. Anschließend wird einige Minuten weitergerührt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Eiskühlung entfernt.

Ausb. quantitativ. Das hellgelbe Öl ist bei Raumtemp. in Benzol *ca.* 1–2 h, in Substanz *ca.* 10 h im Tiefkühlfach haltbar. Unverändert zersetzt es sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden quantitativ zu **3** und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. ^1H -NMR:

$$\delta \text{CH}_3\text{Si} = -24,0 \text{ Hz (s)};$$

$$\delta \text{CH}_3\text{CN}(\text{Si}) = -74,5 \text{ Hz (d)}, \quad {}^4J_{\text{PH}} = 1,5 \text{ Hz};$$

$$\delta \text{CH}_3\text{CN}(\text{As}) = -103,8 \text{ Hz (d)}, \quad {}^4J_{\text{PH}} = 2,6 \text{ Hz}.$$

$${}^{31}\text{P-NMR}: \delta = -176,2 \text{ ppm}.$$

Massenspektrum (21 eV): es treten nur Signale der Zersetzungsprodukte auf.



$$\text{Ber. Cl } 24,87,$$

$$\text{Gef. Cl } 23,98.$$

Mol.-Gew. Ber. 427,7, Gef. 392.

Wegen des raschen Zerfalls waren nur schlecht reproduzierbare C,H,N-Analysenwerte erhältlich.

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlor-diazaphosphaarsetidin (**3**): Zu 7,38 g (30 mmol) $\text{RR}'\text{NPNR}$ in 15 ml Benzol werden langsam 6,52 g (36 mmol) AsCl_3 in 5 ml Benzol getropft, 10 Minuten auf 80 °C erwärmt und fraktionierend destilliert. Ausbeute 7,55 g = 79% d. Th., Sdp._{0,01} = 70–72 °C, Schmp. = 50–52 °C. ^1H -NMR: $\delta \text{CH}_3\text{C} = -69,0 \text{ Hz (d)}$, ${}^4J_{\text{PH}} = 1,1 \text{ Hz}$. ^{31}P -NMR: $\delta = -232,1 \text{ ppm}$. Massenspektrum (70 eV), $m/e = 318$ mit Isotopenmuster (4% M^+), 57 (100).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. J. SCHERER, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Chemie, D-6750 Kaiserslautern, Postfach 3049, BRD.

$C_8H_{18}AsCl_2N_2P$

Ber. C 30,11 H 5,68 N 8,78,
Gef. C 30,36 H 5,66 N 8,73.

Mol.-Gew. Ber. 319,1, Gef. 335.

1.3-Di(*tert*-butyl)-2.4-dichlor-diazaphosphaarsetidinoxid (4): Zu 5,0 g (15,7 mMol) 3 in 15 ml CH_2Cl_2 werden bei $-78^\circ C$ 1,23 g (15,7 mMol) $(CH_3)_2SO$ in 4 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wird fraktionierend destilliert. Ausb. 4,1 g = 78% d. Th., Sdp._{0,01} = 65–67 °C, Schmp. = 63–65 °C, 1H -NMR: δ CH_3C = $-74,0$ Hz (d), $^4J_{PH}$ = 0,3 Hz. ^{31}P -NMR: δ = $-13,3$ ppm. Massenspektrum (30 eV): m/e = 319 (100% M^+ –15) mit Isotopenmuster.

 $C_8H_{18}AsCl_2N_2OP$

Ber. C 28,67 H 5,41 N 8,36,
Gef. C 28,65 H 5,61 N 8,45.

Mol.-Gew. 335,1, Gef. 375.

1.3-Di(*tert*-butyl)-2-chlor-4-fluor-diazaphosphaarsetidin (5): Zu 2,9 g (9,1 mMol) 3 in 4 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0,5 g (3,8 mMol) AsF_3 in 2 ml Benzol getropft und 15 Min. gerührt. Anschließend wird fraktionierend destilliert. Ausb. 2,1 g = 76% d. Th., Sdp._{0,01} = 33–35 °C, Schmp. unterhalb von Raumtemp. 1H -NMR: δ CH_3C = $-69,2$ Hz (d), $^4J_{PH}$ = 0,65 Hz. ^{31}P -NMR: δ = $-210,4$ ppm, $^1J_{PF}$ = 1170 Hz (das zweite Isomere war auch in anderen Lösungsmitteln nicht auffindbar). ^{19}F -NMR (30% Benzol, $CFCl_3$ extern): bevorzugtes Isomeres (ca. 90% Anteil): δ = 23,2 ppm, $^1J_{PF}$ = 1170 Hz; zweites Isomeres (ca. 10%): δ = 44,6 ppm, $^1J_{PF}$ = 950 Hz. Massenspektrum (70 eV) m/e = 302 mit Isotopenmuster (4% M^+), 166 (100).

 $C_8H_{18}AsClFN_2P$

Ber. C 31,75 H 5,95 N 9,28,
Gef. C 31,48 H 5,70 N 9,10.

Mol.-Gew. Ber. 302,6, Gef. 339.

¹ I. HAIDUC, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part. 2, Wiley, London 1970; D. A. ARMITAGE, Inorganic Rings and Cages, Edward Arnold, London 1972.

² O. J. SCHERER und N. KUHN, Angew. Chem. **86**, 899 [1974].

³ Ein derartiges Additionsprodukt wurde erstmals für die Umsetzung von $R_2N-P=NR$ ($R=(CH_3)_3Si$) mit BX_3 postuliert⁴. Inzwischen konnte durch Reaktion mit $GeCl_4$ $R_2N-PCl-NR-GeCl_3$ ($R=(CH_3)_3Si$) als Zwischenverbindung, deren Cyclisierung zu einer Redoxreaktion führt, nachgewiesen werden⁵.

⁴ E. NIECKE und W. BITTER, Angew. Chem. **86**, 34 [1975].

⁵ E. NIECKE und W. BITTER, Chem. Ber., im Druck.

⁶ Mit PCl_3 bildet sich $[(CH_3)_3CNPCl_2]_2$ ⁷.

⁷ O. J. SCHERER und P. KLUSMANN, Angew. Chem. **81**, 743 [1969].

⁸ G. A. OLAH und A. A. OSWALD, Canad. J. Chem. **38**,

1428 [1960]; H. J. VETTER und H. NÖTH, Angew. Chem. **75**, 417 [1963].

⁹ Für $[(CH_3)_3CNPCl_2]_2$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse¹⁰ die *cis*-Isomerenform gesichert.

¹⁰ K. W. MUIR und J. F. NIXON, Chem. Commun. **1971**, 1406.

¹¹ Vgl. dazu analoge Reaktionen des $[(CH_3)_3CNPCl_2]_2$ ^{12,13}.

¹² R. JEFFERSON, J. F. NIXON, T. M. PAINTER, R. KEAT und L. STOBBS, J. Chem. Soc. Dalton **1973**, 1414.

¹³ J. F. NIXON und B. WILKINS, Z. Naturforsch. **25b**, 649 [1970].

¹⁴ Das entsprechende Schwefel-Analogon entsteht, wenn man

$RR'NP(S)NR$ ($R=(CH_3)_3C$, $R'=(CH_3)_3Si$)² mit $AsCl_3$ reagieren läßt¹⁵.

¹⁵ O. J. SCHERER und N. T. KULBACH, noch unveröffentlicht.