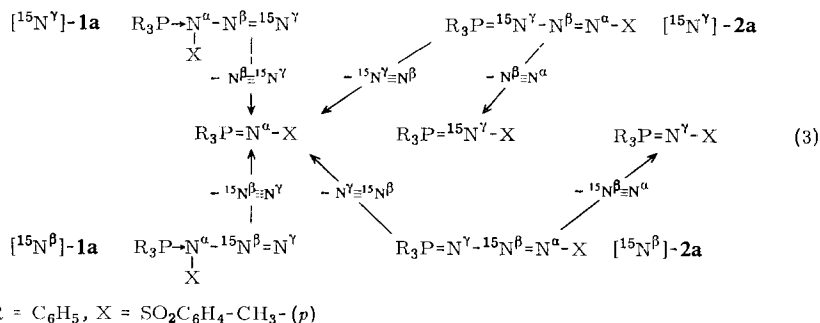




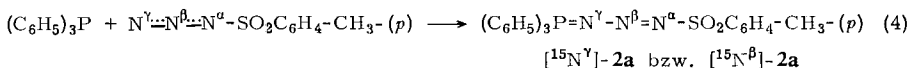
quantitativ das zitronengelbe und bis 101° (!) stabile 4-*p*-Toluolsulfonyl-1.1.1-triphenyl-1-phospha<sup>V</sup>-2.3.4-triaza-butadien-(1.3) (**2a**)<sup>2, 10</sup>, welches demzufolge für <sup>15</sup>N-Isotopenmarkierungen gut geeignet ist. IR-Spektroskopische Untersuchungen an den <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-Derivaten [<sup>15</sup>N<sup>γ</sup>]-**2a** und [<sup>15</sup>N<sup>β</sup>]-**2a** erlauben über eine Zuordnung des Schwingungsspektrums, zwischen den möglichen Strukturen **1a** und **2a** zu entscheiden. Zugleich liefert die massenspektroskopische Analyse des thermisch abspaltbaren molekularen Stickstoffs Auskünfte über die irreversible Zersetzungsreaktion:



Bei spektroskopisch gesicherter Struktur des Adduktes, bekannter Masse des abgespaltenen Stickstoffs (<sup>28</sup>N<sub>2</sub>, <sup>29</sup>N<sub>2</sub>) und durch IR-Isotopenverschiebung<sup>11</sup>) charakterisiertem [<sup>14</sup>N]- oder [<sup>15</sup>N]Phosphazen-Endprodukt ist eindeutig zwischen α,β- und β,γ-Eliminierung zu unterscheiden.

### A. Synthesen der <sup>15</sup>N-isotopenmarkierten Staudinger-Addukte

Die Synthesen der <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-Staudinger-Addukte erfolgen nach (4) aus Triphenylphosphin und [<sup>15</sup>N<sup>γ</sup>]- oder [<sup>15</sup>N<sup>β</sup>]-*p*-Toluolsulfonsäureazid:



Die in Äther bei 0° quantitativ ablaufende Adduktbildung (4) läßt sich ohne Schwierigkeiten in den Mikromaßstab überführen; Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Verwendung von Reinststickstoff führen zu analysenreinen Produkten mit Schmelzpunkten 97–98°. Die unbekanntenen [<sup>15</sup>N<sup>γ</sup>]- und [<sup>15</sup>N<sup>β</sup>]-*p*-Toluolsulfonsäureazide [<sup>15</sup>N<sup>γ</sup>]-**3** und [<sup>15</sup>N<sup>β</sup>]-**3** konnten unter Anlehnung an Literaturvorschriften<sup>12–15</sup>) auf folgenden Wegen erhalten werden:

<sup>10</sup>) H. Bock und W. Wiegräbe, *Angew. Chem.* **75**, 789 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 484 (1963).

<sup>11</sup>) H. Bock und W. Wiegräbe, *Chem. Ber.* **99**, 377 (1966).

<sup>12</sup>) Th. Curtius und G. Krämer, *J. prakt. Chem.* (2) **125**, 326 (1930).

<sup>13</sup>) K. Clusius und E. Effenberger, *Helv. chim. Acta* **38**, 1834 (1955).

<sup>14</sup>) K. Clusius und H. Schumacher, *Helv. chim. Acta* **41**, 2255 (1958).

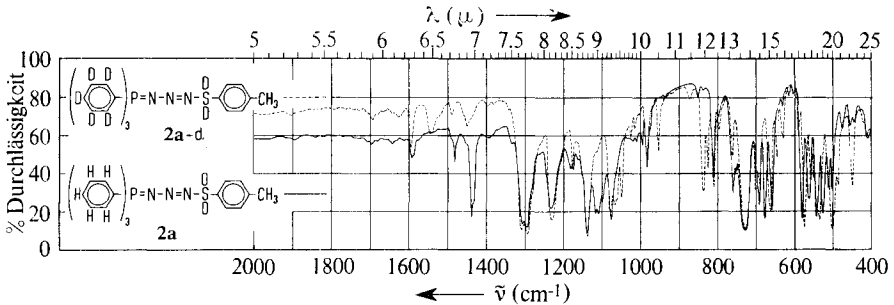
<sup>15</sup>) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965).



Ergänzend zu den Angaben im Versuchsteil sei erwähnt: Die Ausbeuten der thermischen Zersetzung von  $[^{15}\text{N}]$ Ammonium- $[^{14}\text{N}]$ nitrat zu  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Distickstoffoxid lassen sich mit der Zersetzungsapparatur (Abbild. 1a), welche eine Sublimation des in den Glockenböden gebildeten Ammoniumnitrates weitgehend verhindert, auf 80,5% steigern. Die langwierige Darstellung von Calciumdiamid und  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Calciumdiazid kann in dem durchsichtigen, mit Glykoldimethyläther thermostatisierten Reaktionsgefäß (Abbild. 1b) bequem beaufsichtigt werden. Zur verlustfreien Reinigung der  $[^{15}\text{N}^\gamma]$ - und  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Toluolsulfonsäureazide im Mikromaßstab bewährt sich die Sublimationsapparatur (Abbild. 1c), bei der der Kühlfinger unmittelbar neben der Sublimationsbirne angebracht ist, und das bei 50–70° sublimierte Produkt in den darunter befindlichen Kolben übergeführt wird. Bei der Darstellung der Staudinger-Addukte empfiehlt es sich — um Nebenreaktionen durch überschüssiges Triphenylphosphin zu vermeiden<sup>7)</sup> — das betreffende Azid vorzulegen.

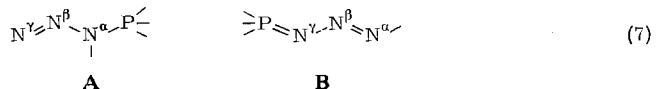
## B. Diskussion der Schwingungsspektren

Die Staudinger-Addukte aus Triphenylphosphin und *p*-Toluolsulfonsäureazid enthalten insgesamt 54 Atome und besitzen daher komplizierte Schwingungsspektren (Abbild. 2), deren Zuordnung (Tab. 1) nur mit zusätzlichen Informationen aus isotopenmarkierten Verbindungen diskutiert werden kann.



Abbild. 2. Schwingungsspektren der Staudinger-Addukte von Toluolsulfonsäureazid an Triphenylphosphin (**2a**) und Tris-pentadeuterophenyl-phosphin (**2a-d**)

Zunächst wurden an Hand des *P*-Tris-pentadeuterophenyl-Derivates **2a-d** die *P*-Phenylschwingungen<sup>16,17)</sup> aussortiert (Abbild. 2). Die Schwingungen der *p*-Toluolsulfogruppe ließen sich nach l. c.<sup>17,18)</sup> zuordnen und sind für die als Zwischenprodukte erhaltenen  $^{15}\text{N}^\gamma$ - und  $^{15}\text{N}^\beta$ -*p*-Toluolsulfonsäureazide in Tab. 3 (S. 48) zusammengestellt. Das verbleibende Grundgerüst der Staudinger-Addukt-Strukturen **A** bzw. **B** gehört

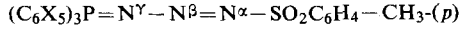


16) W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, Chem. Ber. **99**, 3737 (1966), sowie die dort gegebene Literaturzusammenstellung.

17) J. R. Durig und C. W. Sink, Spectrochim. Acta [London] **24 A**, 575 (1968).

18) P. Rademacher, W. Wiegräbe und W. Lüttke, Chem. Ber. **100**, 1213 (1967).

Tab. 1. Zuordnung der einzelnen Schwingungen in 4-*p*-Toluolsulfonyl-1.1.1-triphenyl-1-phosphor-*V*-2.3.4-triaza-butadien-(1.3) (2a) an Hand der *P*-Pentadeuterophenyl-, <sup>15</sup>N $\gamma$ - und <sup>15</sup>N $\beta$ -isotopenmarkierten Derivate ( $\tilde{\nu}$  = Frequenz, *I* = Intensität,  $\Delta\tilde{\nu}D$  = Frequenzverschiebung bei Deuterierung im *P*-Phenyl,  $\Delta\tilde{\nu}^{15}N\gamma$  und  $\Delta\tilde{\nu}^{15}N\beta$  = Frequenzverschiebung bei <sup>15</sup>N-Markierung in  $\gamma$ - bzw.  $\beta$ -Position)



X = H		X = D		<sup>15</sup> N $\gamma$		<sup>15</sup> N $\beta$		Zuordnung			
$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	<i>I</i>	$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	<i>I</i>	$\Delta\tilde{\nu}D$	$\tilde{\nu}[cm^{-1}]$	<i>I</i>	$\Delta\tilde{\nu}^{15}N^\beta$				
3050	s	2284	ss	-766	3050	s	3050	$\omega_2 = \nu(CH; CD)$ A <sub>1</sub>			
		2253	ss					$\omega_{16} = \nu(CD)$ B <sub>1</sub>			
2915	ss	2915	ss		2915	ss	2915	$\nu_{as}(CH_3)$			
2114	ss	2114	ss		2095	s	-19	2973	$\nu_{as}(-N_3)$ , (therm. Rückspaltung)		
1591	s	1591	m		1591	m		1591	$\omega$ A <sub>1</sub>		
1581	s	1542	m	-39	1581	m		1581	$\omega_4 = \omega$ A <sub>1</sub>		
		1528	Sch						$\omega$ B <sub>1</sub>		
1485	Sch	1485	s		1485	Sch		1485	$\omega$ A <sub>1</sub>		
1479	m	1340	s	-139	1479	m		1479	$\omega_5 = \omega$ A <sub>1</sub>		
1447	Sch	1447	m		1447	Sch		1447	$\nu_{as}(CH_3)$		
1437	st	1309	st	-128	1437	st		1437	$\omega_{18} = \omega$ B <sub>1</sub>		
1394	ss	1394	ss		1394	ss		1394	$\omega$ B <sub>1</sub>		
1388	ss	1388	ss		1388	ss		1388	$\nu_s(CH_3)$		
1332	Sch	1332	Sch		1332	Sch		1332	$\omega_{19} = \omega$ B <sub>1</sub>		
1305	sst				1306	sst	+1	1306	} $\nu_{as}(SO_2)$		
1295	sst	1294	sst	-1	1297	sst	+2	1299		+4	
1282	Sch	1282	Sch		1282	Sch		1281	sst	$\omega_x$ A <sub>1</sub>	
1230	sst	1230	sst		1213	sst	-17	1212	sst	-18	$\omega_7 = \omega$
1182	m	870	s	-312	1182	m		1182	m	$\delta(CH; CD)$ A <sub>1</sub>	
1176	m	1176	m		1176	m		1176	m	$\delta(CH)$ A <sub>1</sub>	
1138	sst	1138	sst		1138	sst		1138	sst	$\nu_s(SO_2)$	
1118	st	1068	st	-50	1118	st		1118	st	} $\omega_6 = \omega_x$ A <sub>1</sub>	
1109	st	1060	Sch	-49	1109	st		1109	st		[ <i>l</i> , <i>P</i> -Phenyl (1)] <sup>a</sup>
1100	st	1056	st	-44	1100	st		1100	st	} $\omega_{20} = \omega_x$ B <sub>1</sub>	
1077	st	1077	st		1077	st		1077	st		$\omega_{21} = \delta(CD)$ B <sub>1</sub>
		1028	s							$\omega_8 = \delta(CH; CD)$ A <sub>1</sub>	
1025	ss	836	st		1025	ss		1025	ss	$\delta(CH)$ A <sub>1</sub>	
1016	s	1016	s		1016	s		1016	s	$\delta(CH)$ A <sub>1</sub>	
992	m	952	m	-40	992	m		992	m	$\omega_9 = \omega$ A <sub>1</sub>	
980	m	980	m		968	m	-12	977	m	-3	$\nu_2(NN)$
848	s	667	Sch	-181	848	s		848	s	$\omega_{10} = \gamma(CH, CD)$ A <sub>2</sub>	
809	st	809	st		809	st		809	st	$\gamma(CH)$ B <sub>2</sub>	
794	s	794	s		794	s		794	m	$\omega_x$ A <sub>1</sub>	
		760	m							$\omega_{26} = \gamma(CD)$ B <sub>2</sub>	
757	m	545	m	-212	757	m		757	m	} $\omega_{27} = \gamma(CH; CD)$ B <sub>2</sub>	
750	s				750	s		750	s		
728	sst	728	sst		728	sst		728	sst	$\nu(SN)$	
734	Sch	700	st	-34	732	Sch	-2	734	Sch	} $\omega_{10} = \omega_x$ A <sub>1</sub>	
723	Sch	691	m	-32	723	Sch		723	Sch		[ <i>l</i> , <i>P</i> -Phenyl (2)] <sup>a</sup>
701	s				701	s		701	s	$\Gamma$ B <sub>2</sub>	
695	Sch	559	m	-136	695	Sch		695	Sch	} $\omega_{28} = \Gamma$ B <sub>2</sub>	
690	st				690	st		690	st		
677	st	664	st	-13	675	st	-2	677	st	$\nu_1(\delta PNN)$	
659	st	647	m	-12	658	st	-1	659	st	$\omega_x$ A <sub>1</sub>	
632	s	632	m		632	s		632	s	B <sub>1</sub>	
613	s	590	m	-23	613	s		613	s	} $\omega_{23} = \omega$ B <sub>1</sub>	
603	s	603	s		603	s		603	s		
580	sst	575	sst	-5	580	sst		580	sst	$\delta(SO_2)$	
563	st				562	st	-1	563	st		
543	st	537	st	-6	543	st		543	st	} $\rho(SO_2)$	
528	st	506	sst	-21	526	st	-2	527	st		-1
513	m	500	Sch	-13	512	m	-1	513	m	$\nu_{as} P(C_6H_5); P(C_6D_5)_3$	
503	m	489	m	-14	502	m	-1	503	m		
474	s				474	s		474	s		
455	s	453	st		455	s		455	s	} $\Gamma$ B <sub>2</sub>	
447	s				447	s		447	s		
		414	ss								
410	ss				410	ss		410	ss	$\omega_{11} = \omega_x$ A <sub>1</sub>	

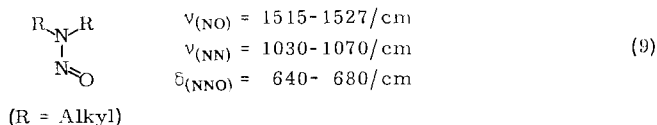
Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter. Die Schwingungen der phosphorständigen Phenylgruppen tragen die Bezeichnungen  $\omega_{11}, \omega_{12}, \dots$ <sup>24)</sup>.

zur Punktgruppe  $C_s$  bzw.  $C_1$ , d. h. alle 6 Normalschwingungen der Viermassen-Modelle (7) sollten IR-aktiv sein. Bei  $^{15}\text{N}$ -Isotopenmarkierung in  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Position wären demnach in den Schwingungsspektren von  $[^{15}\text{N}^\gamma]\text{-2a}$  und  $[^{15}\text{N}^\beta]\text{-2a}$  – verglichen mit dem unmarkierten Derivat **2a** – eine entsprechende Anzahl von Frequenzerniedrigungen zu erwarten. Innerhalb des Meßbereiches (4000 bis 400/cm) findet man jedoch nur folgende deutliche Verschiebungen:

	<b>2a</b>	$[^{15}\text{N}^\gamma]\text{-2a}$	$[^{15}\text{N}^\beta]\text{-2a}$
$\nu_1$	1230	1213	1212
$\nu_2$	980	968	978
$\nu_3$	677	675	677

(8)

Auffällig ist insbesondere, daß oberhalb 1230/cm keine Isotopenverschiebung beobachtet wird. Struktur **A** sollte schwingungsspektroskopisch mit *N*-Nitrosaminen zu vergleichen sein, deren charakteristische Schwingungen<sup>19)</sup> in folgenden Bereichen liegen:



und ist daher auf Grund des Befundes (8) auszuschließen. Einschränkend sei hier angemerkt, daß auch die „Azo-Gruppierung „ $\text{N}^\beta=\text{N}^\alpha$ “ der unverzweigten Struktur **B** trotz der zu erwartenden  $^{15}\text{N}$ -Isotopenverschiebung nicht gefunden wird. Dabei bleibt jedoch offen, inwieweit durch Kopplung der Gruppenfrequenz-Charakter verlorengeht<sup>20, 21)</sup>.

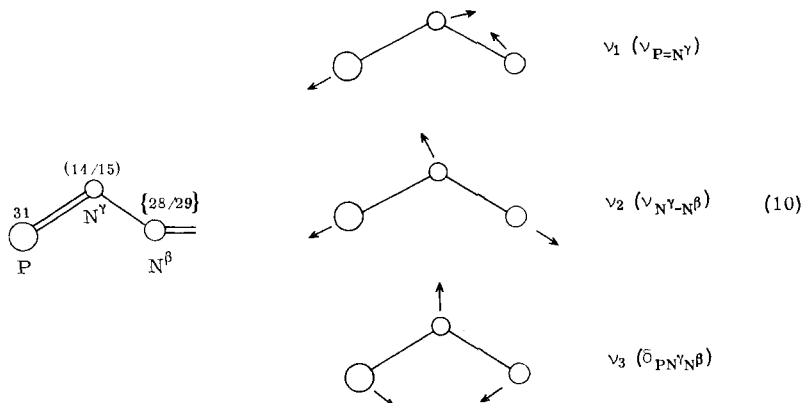
Die beobachteten  $^{15}\text{N}$ -Frequenzerniedrigungen (8) lassen sich verstehen, wenn das Restsystem  $\text{>P}=\text{N}^\gamma\text{-N}^\beta=\text{N}^\alpha\text{-}$  unter der Annahme  $k_{\text{N}^\beta=\text{N}^\alpha} \gg k_{\text{N}^\gamma\text{-N}^\beta}$  in grober Näherung mit einem Dreimassen-Modell (10) diskutiert wird, in welchem die Masse  $\text{N}^\beta$  wegen des nicht zu vernachlässigenden Einflusses der starken  $\text{N}^\beta=\text{N}^\alpha$ -Bindung<sup>22)</sup> virtuell erhöhet ist. Diese Vereinfachung muß in Kauf genommen werden, da – wie erwähnt – eine  $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung in den Derivaten **2a**,  $[^{15}\text{N}^\gamma]\text{-2a}$ ,  $[^{15}\text{N}^\beta]\text{-2a}$  und **2a-d** nicht aufzufinden ist. Das Dreimassen-Modell läßt folgende Schwingungen erwarten:

19) L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co., London, und John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.

20) R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **64**, 650 (1960), sowie R. Kübler und W. Lüttke, ebenda **67**, 2 (1963).

21) H. Bock und J. Kroner, *Chem. Ber.* **99**, 2039 (1966).

22) Vgl. die IR-spektroskopischen Untersuchungen am  $^{15}\text{N}$ -markierten  $\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ -System, H. Bock, M. Schnoller und H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, im Druck.



Alle 3 Schwingungen enthalten jeweils Valenz- und Deformationsanteile und sind nur näherungsweise mit der P=N-Valenzschwingung ( $\nu_1 \sim \nu_{P=N}$ : 1140–1370/cm)<sup>2)</sup>, der N–N-Valenzschwingung ( $\nu_2 \sim \nu_{N-N}$ : 800–1000/cm)<sup>22, 23)</sup> oder der PNN-Deformationschwingung ( $\nu_3 \sim \delta_{PNN}$ : 550–650/cm) zu identifizieren. Unter Berücksichtigung der angenommenen Schwingungsamplituden (10) sollte nun <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-Isotopenmarkierung zu folgenden Effekten führen:

$$\left. \begin{array}{l} \nu_1 : \Delta^{15N^\gamma} \sim \Delta^{15N^\beta} \\ \nu_2 : \Delta^{15N^\gamma} > \Delta^{15N^\beta} \\ \nu_3 : \Delta^{15N^\gamma} > \Delta^{15N^\beta} \end{array} \right\} \Delta\nu_1 > \Delta\nu_2 > \Delta\nu_3 \quad (11)$$

Ein Vergleich mit den experimentellen Werten (8) bestätigt die Erwartung (11):

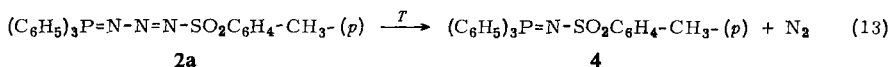
	$2a - [^{15N^\gamma}] \cdot 2a$	$2a - [^{15N^\beta}] \cdot 2a$	
$\nu_1$	17	18	(12)
$\nu_2$	12	2	
$\nu_3$	2	0	

Für eine  $\alpha$ -Addukt-Struktur A würde ein (10) entsprechendes Dreimassen-Modell dagegen andere relative Frequenzerniedrigungen  $\Delta\nu_1$ ,  $\Delta\nu_2$  und  $\Delta\nu_3$  bei <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-Isotopenmarkierung voraussagen.

Die vorstehende Diskussion der Schwingungsspektren spricht somit für eine geradkettige Struktur B der Staudinger-Addukte von *p*-Toluolsulfonsäureazid an Triphenylphosphin.

### C. Thermische Zersetzung des Staudinger-Adduktes

Aus den zur IR-spektroskopischen Strukturaufklärung synthetisierten <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-isotopenmarkierten Staudinger-Addukten lassen sich zugleich Informationen über ihre thermische Zersetzung erhalten:

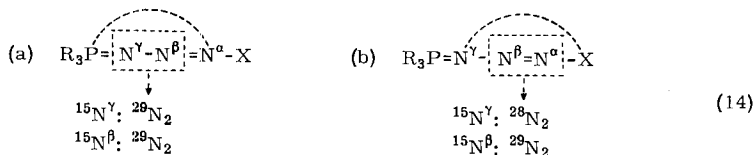


<sup>23)</sup> P. A. Giguere und I. D. Liu, J. chem. Physics **20**, 136 (1952).

<sup>24)</sup> E. W. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 726 (1960).

Diese verläuft je nach den Bedingungen unterschiedlich: Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen in heftiger Reaktion 71 % N<sub>2</sub>, in Dimethylformamid-Lösung bei 20° nur 40 % N<sub>2</sub>. Als vorteilhaft erweist sich die Zersetzung in Benzol-Suspension bei 60°, die 91 % N<sub>2</sub> und — im Gegensatz zu den erstgenannten Umsetzungen — einen kristallinen Rückstand aus *N-p*-Toluolsulfonyl-triphenylphosphinimin (4) liefert.

Für die Abspaltung zweier benachbarter Stickstoffatome bestehen zwei Möglich-



keiten, zwischen denen sich an Hand der Masse des aus den <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-isotopenmarkierten Staudinger-Addukten abgespaltenen Stickstoffs sowie an Hand der P=N-Valenzschwingungsfrequenzen im gebildeten Phosphinimin 4 ( $\nu_{\text{P}=\text{N}} = 1147/\text{cm}$ ;  $\nu_{\text{P}=\text{N}} = 1124/\text{cm}$ )<sup>16)</sup> eindeutig entscheiden läßt. In Tab. 2 sind die gefundenen Isotopenmuster denjenigen gegenübergestellt, die sich für den Reaktionsweg (14a) unter Berücksichtigung des natürlichen <sup>15</sup>N-Gehaltes (0.37%) und der <sup>15</sup>N-Anteile in den Ausgangsprodukten Na<sup>15</sup>NO<sub>2</sub> (96.7%) und <sup>15</sup>NH<sub>4</sub>Cl (95.4%) berechnen.

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Isotopenmuster für die N<sup>γ</sup>N<sup>β</sup>-Stickstoffabspaltung aus <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-markierten Staudinger-Addukten in Benzolsuspension

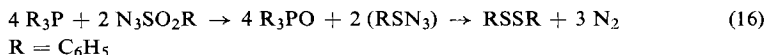
		<sup>28</sup> N <sub>2</sub>	<sup>29</sup> N <sub>2</sub>	<sup>30</sup> N <sub>2</sub>
exp. [ <sup>15</sup> N <sup>γ</sup> ]-2a	a)	8.1	91.6	0.3
ber. 96.7% Na <sup>15</sup> NO <sub>2</sub>	b)	3.3	96.3	0.4
exp. [ <sup>15</sup> N <sup>β</sup> ]-2a	a)	5.4	94.2	0.4
ber. 95.4% NH <sub>4</sub> Cl	b)	4.6	95.0	0.4

a) Die Differenzen zu den berechneten Werten sind durch Restluft in der Zersetzungs- und Meßapparatur bedingt. Die Zersetzung von [<sup>15</sup>N<sup>β</sup>]-2a wurde in Argon-Atmosphäre durchgeführt.

b) Berechnet unter Vernachlässigung von Isotopeneffekten<sup>14)</sup> bei der Synthese von [<sup>15</sup>N<sup>γ</sup>]-2a und [<sup>15</sup>N<sup>β</sup>]-2a.

Die in der Zersetzungsapparatur (Abbild. 1d) in Benzol durchgeführte Stickstoffabspaltung aus den <sup>15</sup>N<sup>γ</sup>- und <sup>15</sup>N<sup>β</sup>-isotopenmarkierten Staudinger-Addukten belegt hier eindeutig eine N<sup>γ</sup>N<sup>β</sup>-Eliminierung (14a). Die P=N-Valenzschwingungsfrequenz des entstehenden [<sup>14</sup>N]-*p*-Toluolsulfonyl-triphenylphosphinimins (4) beträgt übereinstimmend 1147/cm.

Im Gegensatz zur gemäßigten intramolekularen Stickstoff-Abspaltung im inerten Reaktionsmedium Benzol liefern die heftige Zersetzung in Substanz oberhalb des Schmelzpunktes oder die langsame Umsetzung in Dimethylformamid-Lösung unreine Reaktionsrückstände. Auch das Isotopenmuster des nur unvollständig freigesetzten Stickstoffs (<sup>28</sup>N<sub>2</sub>:<sup>29</sup>N<sub>2</sub> ~ 39:60) spricht hier für (Redox-)Nebenreaktionen wie sie Franz und Osuch<sup>7)</sup> bei der Umsetzung von Phenylsulfonsäureazid mit Triphenylphosphin in Acetonitril nachgewiesen haben:







$[^{15}\text{N}^\beta]$ -*p*-Toluolsulfonsäureazid ( $[^{15}\text{N}^\beta]$ -3)

a)  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Distickstoffoxid: Eine Lösung von 7.7 mMol  $[^{15}\text{N}]$ Ammoniumchlorid (420 mg,  $^{15}\text{N}$ -Gehalt 95.4%, O. N. I. A. Paris 8, Avenue Hoche 40) in 4 ccm Wasser wird in der von *Clusius* und *Effenberger*<sup>13)</sup> beschriebenen Apparatur mit festem *Kaliumhydroxid* umgesetzt. Das entwickelte  $[^{15}\text{N}]$ Ammoniak reagiert im angeschlossenen Zersetzungsgefäß (Abbild. 1a) mit 0.625 ccm vorgelegter konz. *Salpetersäure* zu  $[^{15}\text{N}]$ Ammonium- $[^{14}\text{N}]$ nitrat. Nach Stehenlassen über Nacht wird das gebildete Wasser bei  $10^{-2}$  Torr abgepumpt, durch Beheizen des Gefäßes auf  $200^\circ$  eine langsame Zersetzung des  $[^{15}\text{N}]$ Ammonium- $[^{14}\text{N}]$ nitrates eingeleitet und das gebildete  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Distickstoffoxid nach Passieren einer  $-78^\circ$ -Kühlfalle bei  $-196^\circ$  ausgefroren. Eventuell sublimiertes  $[^{15}\text{N}]$ Ammonium- $[^{14}\text{N}]$ nitrat läßt sich mit dem Kondenswasser erneut in das Zersetzungsgefäß zurücksülen. Die Gesamtausbeute beträgt 279 mg (80.5%)  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Distickstoffoxid.

b)  $[^{15}\text{N}]$ Natriumazid: Im Eisenschiffchen der in Abbild. 1b wiedergegebenen Anordnung werden 17.5 mMol frisch geschnittene *Calciumspäne* (0.7 g) mit über Natriumasbest getrocknetem  $[^{14}\text{N}]$ Ammoniakgas bis zur Druckkonstanz zu  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  umgesetzt<sup>14)</sup>. Erwärmen des Reaktionsgefäßes durch Flüssigkeitsbeheizung auf  $60^\circ$  liefert *Calciumdiamid*, das bei  $10^{-2}$  Torr weiter 4 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt wird. Aus der angeschlossenen gekühlten Falle wird nun portionsweise  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Distickstoffoxid in das Reaktionsgefäß verdampft, wobei jeweils nach 12 Stdn. die bei der Umsetzung entstandenen Gase über eine  $-196^\circ$ -Kühlfalle abgepumpt ( $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ) oder in einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Falle ( $\text{NH}_3$ ) absorbiert werden. Nach insgesamt 72 Stdn. ist der Ausgangsdruck von 400 Torr nahezu wieder erreicht. Überschüssiges Calciumamid zerstört man durch 3stdg. Durchsaugen von Luft mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe.

Der Inhalt des Eisenschiffchens wird in einen 250-ccm-Kolben übergeführt, vorsichtig mit Wasser versetzt und die Lösung mit halbkonz. Schwefelsäure auf pH 5 (Kontrastindikator) angesäuert. Die freigesetzte  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Stickstoffwasserstoffsäure wird in 55 ccm vorgelegte *n/10 NaOH* destilliert und die Lösung gegen Phenolphthalein mit *n/10 HCl* neutralisiert. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand mit 4.9 mMol  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Natriumazid (79%, bez. auf  $[^{15}\text{N}^\beta]$ Distickstoffoxid) läßt sich ohne weitere Reinigung mit Toluolsulfochlorid umsetzen.

c)  $[^{15}\text{N}^\beta]$ -*p*-Toluolsulfonsäureazid ( $[^{15}\text{N}^\beta]$ -3): 4.9 mMol  $[^{15}\text{N}]$ Natriumazid (324 mg) in 2 ccm Wasser tropft man bei  $0^\circ$  langsam unter Rühren zu einer Lösung von 5.2 mMol *p*-Toluolsulfochlorid (990 mg) in 4 ccm Aceton<sup>15)</sup>. Nach 2 Stdn. wird die Aceton-Phase in die Sublimationsapparatur (Abbild. 1a) übergeführt und dort bei 10 Torr das Lösungsmittel abgezogen. Nach 2 Stdn. Trocknen bei  $10^{-4}$  Torr über Phosphorpentoxid wird  $[^{15}\text{N}^\beta]$ -3 bei  $70^\circ$  Badtemp. an den auf  $-78^\circ$  gekühlten Finger der Apparatur (Abbild. 1c) sublimiert. Ausb. 780 mg (80.5%) mit Schmp.  $20^\circ$ .

$^{15}\text{N}^\gamma$ - und  $^{15}\text{N}^\beta$ -*Staudinger-Addukte*  $[^{15}\text{N}^\gamma]$ -2a und  $[^{15}\text{N}^\beta]$ -2a: Zu 0.55 mMol  $[^{15}\text{N}^\gamma]$ -*p*-Toluolsulfonsäureazid ( $[^{15}\text{N}^\gamma]$ -3) (108 mg) in 2 ccm absol. Äther werden unter feingereinigtem Stickstoff bei  $0^\circ$  0.57 mMol *Triphenylphosphin* in 3 ccm absol. Äther getropft. Nach 10 Min. Rühren wird das ausgeflockte  $[^{15}\text{N}^\gamma]$ -2a in einer Mikrofritte abgenutscht, mehrmals mit wenig Äther gewaschen und bei  $10^{-4}$  Torr getrocknet. Ausb. 222 mg (88.5%) mit Schmp.  $97-98^\circ$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2^{15}\text{NO}_2\text{PS}$  (460.6) Ber. C 65.18 H 4.82 N 9.35 Gef. C 65.30 H 5.03 N 9.50

$[^{15}\text{N}^\beta]$ -2a wird in analoger Weise aus 0.17 mMol  $[^{15}\text{N}^\beta]$ -3 (33 mg) mit 0.17 mMol *Triphenylphosphin* (44 mg) erhalten. Ausb. 51 mg (67%) mit Schmp.  $97-98^\circ$

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2^{15}\text{NO}_2\text{PS}$  (460.6) Ber. N 9.35 Gef. N 9.05

Tab. 3. Zuordnung der Schwingungsspektren in *p*-Toluolsulfonsäureaziden ( $\tilde{\nu}$  = Frequenz,  $\Delta\tilde{\nu}^{15}\text{N}^\gamma$  = Frequenzverschiebung bei  $^{15}\text{N}$ -Markierung in  $\gamma$ -Position,  $\Delta\tilde{\nu}^{15}\text{N}^\beta$  = Frequenzverschiebung bei  $^{15}\text{N}$ -Markierung in  $\beta$ -Position,  $I$  = Intensität)

$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] in KBr	$I$	$\Delta\tilde{\nu}^{15}\text{N}^\gamma$	$\Delta\tilde{\nu}^{15}\text{N}^\beta$	Zuordnung
3090	ss			} $\nu(\text{CH})$
3055	s			
3030	Sch			
2920	s			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2865	ss			$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2114	sst	-19	-41	$\nu_{\text{as}}-\text{N}_3$
1593	st			$\omega$ $A_1$
1492	m			$\omega$ $A_1$
1448	s			$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1395	s			$\omega$ $B_1$
1368	sst			$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$
1305	s			$\delta(\text{CH})$ $B_1$
1293	s			$\omega$ $B_1$
1210	Sch			$\omega_x$ $A_1$
1187	st			$\delta(\text{CH})$ $A_1$
1165	sst			$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$
1119	s			$\delta(\text{CH})$ $B_1$
1083	st			$\omega_x$ $A_1$
1038	s			$\rho(\text{CH}_3)$
1015	s			$\delta(\text{CH})$ $A_1$
835	Sch			$\gamma(\text{CH})$ $A_2$
812	st		-1	$\gamma(\text{CH})$ $B_2$
797	s			$\omega_x$ $A_1$
744	sst		-4	$\nu_{\text{S}}-\text{N}$
700	m		-1	$\Gamma$ $B_2$
660	sst		-6	$\omega_x$ $A_1$
631	s			$\omega$ $B_1$
591	sst			$\delta(\text{SO}_2)$
538	st			$\rho(\text{SO}_2)$
498	s			$\Gamma$ $B_2$

Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

4-*p*-Toluolsulfonyl-1.1.1-tris-pentadeuterophenyl-1-phospha<sup>V</sup>-2.3.4-triaza-butadien-(1.3) (2a-d)

a) *Tris-pentadeuterophenyl-phosphin*: Zur Grignard-Lösung aus 55 mMol *Pentadeuterobrombenzol* (9.0 g) und 55 mg-Atom *Magnesium* (1.3 g) in 30 ccm absol. Äther werden unter Reinstickstoff bei 0° 11 mMol *Phosphortrichlorid* (1.5 g) in 10 ccm absol. Äther langsam eingetropft. Nach weiterem 1 stdg. Rühren zersetzt man mit 3.5 ccm 20proz. *DCI* und 20 ccm *D<sub>2</sub>O*. Unter Stickstoff wird die Ätherschicht abgehebert, die wäßrige Phase mehrfach mit Äther extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge eingedampft. Destillation bei 10<sup>-2</sup> Torr und einer Badtemp. von 200° liefert 2.7 g des *Tris-pentadeuterophenyl-phosphins* (80%), das nach viermaligem Umkristallisieren unter Stickstoff einen Schmp. von 76° aufweist.

$\text{C}_{18}\text{D}_{15}\text{P}$  (277.4) Ber. C 77.42 D 10.90 Gef. C 77.93 D 10.92

b) *Staudinger-Addukt 2a-d*: Die Umsetzung von je 0.1 mMol *Tris-pentadeuterophenyl-phosphin* und *p*-Toluolsulfonsäureazid erfolgte analog der Darstellung von [ $^{15}\text{N}^\gamma$ ]-2a und [ $^{15}\text{N}^\beta$ ]-2a, das erhaltene 2a-d mit Schmp. 97–98° (nach Umfällen aus Chloroform/Äther) wurde IR-spektroskopisch charakterisiert.

**Thermische Zersetzungen der Staudinger-Addukte**

a) Erhitzen von 1 mMol **2a** (460 mg) in einer Zersetzungsapparatur mit Sublimationsfinger bei  $10^{-4}$  Torr auf  $106^\circ$  liefert neben 18 ccm (710 Torr,  $18^\circ$ ) *Stickstoff* (0.74 mMol) etwa 0.03 g *Tosylazid* (0.15 mMol), das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Aus dem glasigen Rückstand ließ sich kein definiertes Produkt isolieren.

b) 0.178 mMol [ $^{15}\text{N}^\gamma$ ]-**2a** (82.0 mg) werden in einer Mikrozersetzungsapparatur — bedeckt mit einem Glasscheibchen um Zerstäubungsverluste zu vermeiden — langsam erhitzt. Bei  $106^\circ$  Badtemperatur entwickeln sich beim Schmelzen 3.24 ccm (710 Torr,  $18^\circ$ ) *Stickstoff* (0.127 mMol), die in der Mikrobürette (Abbild. 1 d) gasvolumetrisch bestimmt und anschließend in Mikrokölbchen übergeführt werden. Die massenspektroskopische Analyse in einem Krupp MAT  $\text{CH}_4$ -Spektrometer ergibt für die Massenpeaks 28 : 29 : 30 ein Intensitätsverhältnis 38.6 : 59.4 : 2.0.

c) Auf 0.138 mMol [ $^{15}\text{N}^\gamma$ ]-**2a** (63.7 mg) werden in einem Mikrokölbchen 2.5 ccm Dimethylformamid aufkondensiert. Die gelbe Lösung entwickelt bei  $20^\circ$  unter Entfärbung langsam 1.84 ccm (551 Torr,  $24^\circ$ ) *Stickstoff* (0.055 mMol), dessen massenspektroskopische Analyse für die Massenpeaks 28, 29 und 30 ein Intensitätsverhältnis 39.0 : 60.7 : 0.3 liefert.

d) 0.152 mMol [ $^{15}\text{N}^\gamma$ ]-**2a** (70.0 mg) werden mit 10 ccm reinem Benzol in einem Mikrokölbchen eingefroren und nach Evakuieren auf  $10^{-4}$  Torr auf  $60^\circ$  erwärmt, bis die gelbe Farbe der Suspension verschwindet. Nach Abkondensieren des Benzols in eine vorgeschaltete, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle lassen sich 3.57 ccm (711 Torr,  $27.1^\circ$ ) *Stickstoff* (0.136 mMol) gasvolumetrisch bestimmen, der nach massenspektroskopischer Analyse aus  $^{28}\text{N}_2 : ^{29}\text{N}_2 : ^{30}\text{N}_2 = 8.1 : 91.6 : 0.3$  besteht. Der kristalline Rückstand schmilzt nach Umkristallisieren aus Benzol bei  $193^\circ$ <sup>16)</sup> und wird IR-spektroskopisch als [ $^{14}\text{N}$ ]-*p-Toluolsulfonyl-triphenylphosphinimin* (**4**) mit  $\nu_{\text{P}=\text{N}} = 1147/\text{cm}$  identifiziert.

e) In gleicher Weise liefern 0.130 mMol [ $^{15}\text{N}^\beta$ ]-**2a** (60.0 mg) insgesamt 2.16 ccm (715 Torr,  $23^\circ$ ) *Stickstoff* (0.089 mMol) der Isotopenverteilung  $^{28}\text{N}_2 : ^{29}\text{N}_2 : ^{30}\text{N}_2 = 5.4 : 94.2 : 0.4$ .

[272/68]