

PHOSPHAZINE

VIII *. IR- UND NMR-SPEKTREN VON α -KETOTRIPHENYLPHOSPHAZINEN

H.J. BESTMANN *, FOUAD M. SOLIMAN ** und KURT GEIBEL

*Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen,
 Henkestr. 42 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Oktober 1979)

Summary

The results of IR- and NMR-spectroscopic investigations on α -ketotriphenylphosphazines are reported. The structure of these compounds is discussed.

Zusammenfassung

Es wird über die Ergebnisse IR- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen an α -Ketotriphenylphosphazinen berichtet. Die Struktur dieser Verbindungen wird diskutiert.

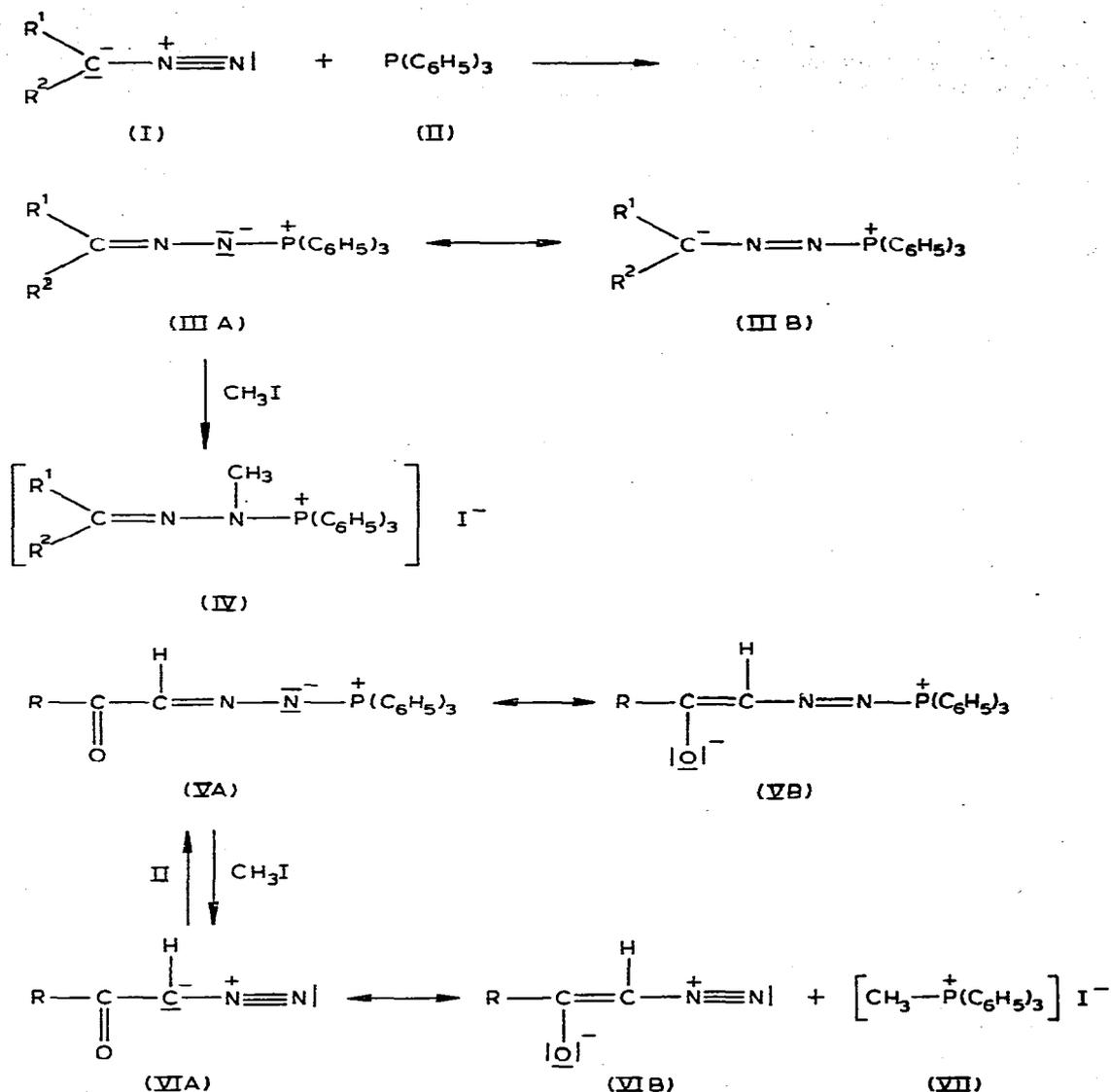
Aliphatische Diazoverbindungen I vereinigen sich mit Triphenylphosphin II zu Triphenylphosphazinen III [2] die sich unter anderem durch die mesomeren Formen IIIA und IIIB beschreiben lassen [3]. III steht mit seinen Komponenten I und II in Lösungen im Gleichgewicht, wobei elektronenanziehende Substituenten R^1 und R^2 die Rückspaltung erleichtern [3,4]. Sind R^1 und R^2 Wasserstoff, Alkyl- oder Arylgruppen, so reagieren die Phosphazine III mit Methyljodid zu den Phosphoniumsalzen IV, während α -Ketotriphenylphosphazine durch Methyljodid in Diazoketone VI und Methyltriphenylphosphoniumjodid VII zerlegt werden [4] (Schema 1).

IR- und NMR-Untersuchungen sollten weiteren Aufschluss über die Struktur von Phosphazinen liefern ***. Wir berichten im Folgenden über diesbezügliche

* VI. und VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Ständige Adresse National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten.

*** Bisher wurde nur über NMR-Spektren des aus Diazomethan und Triphenylphosphin erhältlichen Formaldehydtriphenylphosphazin (III, $R^1 = R^2 = H$) berichtet [5].



SCHEMA 1

Messergebnisse an α -Ketotriphenylphosphazinen V, für die die Beteiligung einer mesomeren Grenzform VB zu diskutieren ist.

Die Tabellen 1 und 2 erlauben einen Vergleich der chemischen Verschiebungen des α -Protons in Diazoketonen VI und den daraus erhältlichen Phosphazinen V. In den Verbindungen VI gibt dieses Proton bei Raumtemperatur Anlass zu einem unscharfen Signal in dem für Diazocarbonylverbindungen bekannten Bereich [6] zwischen δ 4.70 und 6.15 ppm. Die Unschärfe des Signals geht auf die gehinderte Rotation zwischen C-1 und C-2 zurück [6]. In den zugehörigen Phosphazinen V absorbiert das H-Atom in dem für $-\text{CH}=\text{N}$ -Protonen zu erwartenden Bereich um δ 7.8–8.3 ppm und erscheint durch long-

TABELLE 1

IR UND NMR-DATEN VON α -KETOTRIPHENYLPHOSPHAZINEN V $\text{R COCH}=\text{NN}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IR in KBr. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: CDCl_3 , TMS als innerer Standard. $^{31}\text{P-NMR}$: CDCl_3 , H_3PO_4 (externer Standard))

R	IR		^1H		^{13}C		^{31}P	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	^1H (ppm)	$J(\text{HP})$ (Hz)	CH (ppm)	$^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ (Hz)	CO (ppm)	^{31}P (ppm)
Va	1650	1510	7,86	2,3	148,0	45,8	198,7	23,376
Vb	1600	1510	7,86	2,2	147,6	45,0	201,3	23,068
Vc	1650	1495	7,88	2,3	145,0	47,3	190,0	24,143
Vd	1635	1500	7,82	2,3	147,1	45,8	197,6	—
Ve	1615	1515	8,28	2,5	147,3	46,5	191,1	23,898
Vf	1610	1510	8,27	2,5	147,7	46,5	190,5	—
Vg	1650	1510	8,29	2,3	147,7	46,5	189,2	—
Vh	1615	1510	8,29	2,3	146,8	47,6	189,4	25,292
Vi	1705	1530	7,84	2,2	137,7	47,0	165,1	22,183
Vj	1690	1530	8,14	2,3	136,5	48,8	163,6	26,604
Vk	1720	1520	8,10	2,3	135,1	49,6	162,6	23,521

TABELLE 2

IR UND NMR-DATEN VON DIAZOKETONEN VI

(IR in KBr, $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

No.	R	IR $\nu(\text{CO})$	^1H (ppm)	^{13}C	
				CH (ppm)	CO (ppm)
VIa	CH_3	1640	5.36	55.1	192.2
VIb	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$	1640	5.44	54.4	195.3
VIc	ClCH_2	1635	5.92	55.1	188.0
VI d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	—	5.08	—	—
VIe	C_6H_5	1610	5.98	54.3	186.3
VI f	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1600	6.01	53.8	186.0
VI g	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1600	5.83	53.4	185.1
VI h	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1605	6.12	55.8	184.0
VI i	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1690	4.78	46.2	166.9
VI j	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	1700	4.78	46.8	165.1
VI k	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	1680	5.04	47.3	164.2

range Kopplung mit dem Phosphor als scharfes temperaturunabhängiges Dublett ($^4J(\text{PH})$ 2.3 Hz). Die Tieffeldverschiebung für R = Alkyl oder Aryl beträgt 2–2.7 ppm, während für R = OR^1 ca. 3 ppm gefunden werden.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der ^{31}P -Kernresonanzmessungen an den Phosphazinen V aufgeführt. Die Absorptionen zwischen δ 23–26.2 ppm (H_3PO_4 als externer Standard) zeigen das Vorliegen einer Verbindung mit tetra- valenter Phosphoniumgruppierung an.

In der ^{13}C -Kernresonanz absorbieren die C-1-Atome der α -Diazocarbonylverbindungen VI relativ hoch zwischen 45–60 ppm [7]. Durch die Phosphazinbildung tritt eine Tieffeldverschiebung um ca. 90–94 ppm auf. Die C-1 Resonanz liegt mit 136–148 ppm in einem Bereich, der für die C=N-Doppelbindung charakteristisch ist. Die $^3J(\text{PC})$ -Kopplung des C-1 in den Verbindungen V beträgt 45–48 Hz.

In den Phosphazinen V ist die Absorption des Carbonyl-C-Atoms im Vergleich zu den Diazoketonen VI um 2–6 ppm nach tieferem Feld verschoben.

In den IR-Spektren der Diazoketone VI (Tabelle 2), aufgenommen in KBr, findet man für die Carbonylgruppe eine Bande zwischen 1600 und 1640 cm^{-1} , wenn R = Phenyl oder Alkyl ist. Sie wird für R = OR^1 nach 1680–1700 cm^{-1} verschoben. In dem gleichen Bereich liegen die breiten, oft aufgespaltenen C=O-Banden der Phosphazine V. In ihren IR-Spektren erscheint zusätzlich im erwartungsgemäss erniedrigten Frequenzbereich einer zur Carbonylgruppe konjugierten C=N-Doppelbindung eine Bande zwischen 1495 und 1515 cm^{-1} bei R = Aryl oder Alkyl und zwischen 1520 und 1530 cm^{-1} für R = OR^1 .

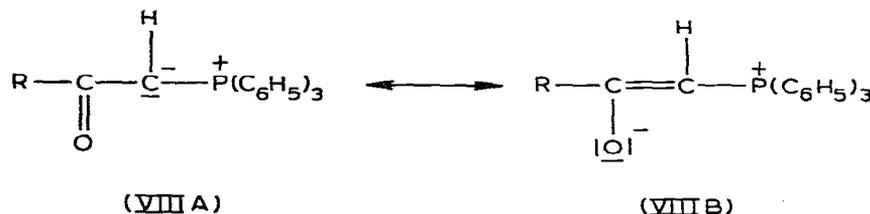
Aus den spektroskopischen Daten ziehen wir folgende Schlussfolgerungen: Die NMR-Daten deuten auf eine überwiegende Beteiligung der Resonanzstruktur VA bezüglich der Ladungsverteilung hin. Die Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Signale der C=O-Gruppe in V gegenüber VI, zeigt, dass die Triphenylphosphazingruppe den direkt gebundenen Kohlenstoff weniger stark negativiert als die Diazogruppe.

Die IR-Spektren, die das Bindungssystem stärker widerspiegeln, zeigen

jedoch deutlich durch die bathochrome Verschiebung der C=O-Bande und der C=N-Bande, dass sowohl in V als auch in VI die B-Form den Bindungszustand wiedergeben kann. Die gleichsinnige Verschiebung von $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{C=N})$ beim Übergang von R = Alkyl bzw. Aryl zu R = OR¹ in V lässt erkennen, dass das Bindungssystem O=C-C=N- erwartungsgemäss gekoppelt ist. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die IR-Spektren in KBr durch intermolekulare Wechselwirkungen und Kristallgittereffekte beeinflusst werden können.

Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von VI, die bei V nicht auftritt, deutet darauf hin, dass VIB stärker zum Zuge kommt als VB.

Die δ -Werte der ³¹P-Spektren von V werden beiden Grenzstrukturen gerecht. Sie liegen im Bereich wie die der Acylylide VIII, die durch die Mesomerie VIIIA \leftrightarrow VIIB beschrieben werden können (Schema 2).



SCHEMA 2

Die Analogie der spektroskopischen Befunde zwischen V und VIII ist evident. Die ¹³C-Kernresonanzspektren zeigen weitgehend das Vorliegen einer Ladungsverteilung, wie sie durch VIIIA wiedergegeben wird, an [8]. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren [9] sowie die tiefe Lage der C=O-Bande in den IR-Spektren [10] gibt der Bedeutung des Bindungszustandes von VIIB Ausdruck.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden in KBr aufgenommen. Lösungsmittel für die NMR-Spektren war Chloroform. ¹H-NMR: 60 MHz (JEOL C 60 HL); ¹³C-(25 MHz)- und ³¹P-(40 MHz)-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der PFT-Technik unter Protonenrauschentkopplung mit einem JEOL PS 100-Gerät und einem 24K Computer (16K Datenspeicher) der Firma Texas Instruments aufgenommen.

Bei den ¹H- und ¹³C-Spektren diente Tetramethylsilan als innerer Standard, bei den ³¹P-NMR-Spektren 85-proz. H₃PO₄ als externer Standard.

α -Diazoketone VI wurden nach literaturbekannten Standardmethoden dargestellt.

α -Ketotriphenylphosphazine V: Darstellung nach Ref. 5 in Äther.

Folgende Verbindungen wurden neu hergestellt: Propionyldiazomethantriphenylphosphazin (Vb): Ausb. 98%, Schmp. 92°C (Zers.). Gef.: C, 73.85; H, 6.05; N, 7.38. C₂₃H₂₃N₂OP (374.4) ber.: C, 73.79; H, 6.15; N, 7.48%.

Chloroacetyldiazomethantriphenylphosphazin (Vc): Ausb. 95%, Schmp. 114°C (Zers.). Gef.: C, 65.96; H, 4.73; N, 7.35. C₂₁H₁₈N₂OPCl (380.8) ber.: C, 66.27; H, 4.73; N, 7.35%.

p-Methyl-benzoyldiazomethantriphenylphosphazin (Vf): Ausb. 90%, Schmp.

93°C (Zers.). Gef. C, 76.67; H, 5.31; N, 6.59. $C_{27}H_{23}N_2OP$ (422.5) ber. C, 76.77; H, 5.45; N, 6.63%.

Phenoxy-carbonyldiazomethan-triphenylphosphazin (Vj): Ausb. 93%. Schmp. 129°C (Zers.). Gef.: C, 73.70; H, 4.81; N, 6.47. $C_{26}H_{21}N_2O_2P$ (424.4) ber.: C, 73.58; H, 4.95; N, 6.60%.

p-Nitro-phenoxy-carbonyldiazomethan-triphenylphosphazin (Vk): Ausb. 89%, Schmp. 125°C (Zers.). Gef.: C, 65.91; H, 4.28; N, 8.37. $C_{26}H_{20}N_3O_4P$ (469.4) ber.: C, 66.52; H, 4.26; N, 8.95%.

Dank

Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium an Fouad M. Soliman und Herrn Dr. A. Haag für anregende Diskussion.

Literatur

- 1 VII. Mitteil. H.J. Bestmann und O. Klein, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 6181, VI. Mitteil. H.J. Bestmann und O. Klein, *Liebigs Ann. der Chemie* 676 (1964) 97.
- 2 H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 2 (1919) 619.
- 3 H.J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, *Chem. Ber.*, 59 (1959) 1345.
- 4 H.J. Bestmann und L. Göthlich, *Liebigs Ann. Chem.*, 655 (1962) 1.
- 5 T.A. Albright, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 940.
- 6 F. Kaplan und G.K. Meloy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 950.
- 7 Vergl. dazu auch J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 270. E. Voigt und H. Meier, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 109; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 103; R.O. Duthaler, H.G. Förster und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4974.
- 8 G.A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7736; T.A. Albright, M.D. Gordon, W.J. Freeman und E.E. Schweizer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6249.
- 9 H.J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J.F.M. Oth, R. Merényi und H. Weitkamp, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 3355; H.I. Zeeliger, J.P. Snyder und H.J. Bestmann, *ibid.*, (1969) 2199.
- 10 F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 41; H.J. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1513; H.J. Bestmann und H. Schulz, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2921; *Liebigs Ann. Chem.*, 674 (1964) 11.