

- ties zu Abweichungen vom Ausgangszustand der (Flüssig/flüssig-)Emulsion führen.
- [13] Die Polyethylen sind wie auch die in herkömmlichen Polymerisationen in organischen Medien mit Katalysatoren vom Typ **2** erhaltenen Materialien^[9] mäßig verzweigt. In dem aus wässrigen Dispersio nen isolierten Polymer wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch etwa 20 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffatome nachgewiesen (überwiegend Methyl-Verzweigungen). Im Vergleich zu linearem Polyethylen ist die Kristallinität leicht verringert.
- [14] Anmerkung bei der Überarbeitung des Manuskriptes (23. Mai 2001): Nach der Einreichung dieser Arbeit wurde über die Herstellung von Latices aus niedermolekularem Material durch Ethylenpolymerisation unter Einsatz von Miniemulsionen wasserstabiler Nickel(II)-Komplexe berichtet: R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* **2001**, 34, 2022–2026.

reversible Umwandlung in das tautomere Cyclodiphosph(v)azan.

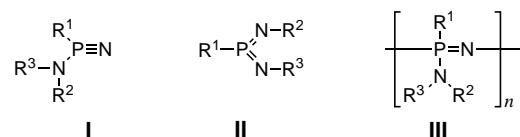
Das durch Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)iminophosphan, Cp^{*}P=NMes^{*} **1**,^[5] und Stickstoffwasserstoffsäure zugängliche Azidophosphan **2**^[6] reagiert unter den Bedingungen einer trockenen Pyrolyse (reine Substanz, 130 °C) zu einem Gemisch der tautomeren P-N-Vierringheterocyclen **5** und **7** im Verhältnis 1:9, von denen das Bis(amino)cyclodiphosph(v)azan **7** durch Kristallisierung aus wenig Toluol in Form farbloser Kristalle isoliert wurde.^[7] Mögliche Zwischenprodukte bei der Stickstoff-Eliminierung aus **2** sind das Phosphonitren **3** und das daraus über 1,3-H-Verschiebung hervorgehende Bis(imino)phosphoran **4** (Schema 1).^[8] Metallierung von **7** (MeLi, 0 °C) zum Dilithiumkomplex **8**^[9] und eine nachfolgende Protonierung mit *t*BuOH liefert dann **5** in kristalliner Form (quantitativ).^[10]

Reversible tautomere Umwandlung zwischen einem Bis(amino)cyclodiphosph(v)azan und einem Bis(imino)cyclodiphosph(v)azan**

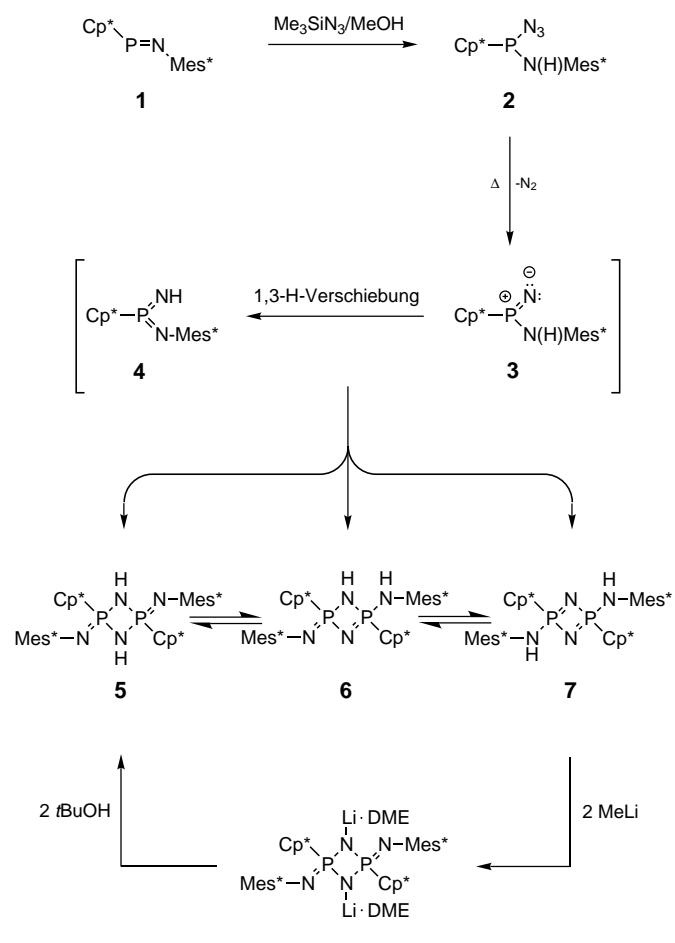
Jürgen Tirréé, Dietrich Gudat, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Professor Rolf Appel zum 80. Geburtstag gewidmet

Amino-substituierte Phosphonitrene (**I**) lassen sich bei geeigneter Substitution in die tautomeren Bis(imino)phosphorane (**II**) umlagern.^[1] Fehlt die Möglichkeit einer Umlagerung, kommt es zur Bildung von Oligo- und Polyphosphazenen (**III**).^[2] Für ein stark verzweigtes bisamino-substituiertes Phosphonitren (**I**, R¹=NR²R³, R²,R³=*i*Pr₂N) wurde



anstelle der üblicherweise thermodynamisch begünstigten Tri- oder Tetramerisierung^[2] eine ungewöhnliche Cyclodimerisierung zu einem Cyclodiphosph(v)azan beobachtet.^[3] Im Zusammenhang mit Arbeiten an NH-funktionalisierten Bis(imino)phosphorangen sowie deren Anionen^[4] interessierten uns ebenfalls deren [2+2]-Cycloadditionen, die zu bislang unbekannten NH-funktionalisierten cyclodimeren Bis(imino)diphosph(v)azanen führen. Wir berichten hier über die Synthese eines solchen Cyclodiphosph(v)azans sowie dessen



Schema 1. Synthese von **5** und **7**. Cp^{*}=C₅Me₅, Mes^{*}=*t*Bu₃C₆H₂, DME=1,2-Dimethoxyethan.

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. J. Tirréé, Priv.-Doz. Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-73-5327
E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Auszüge daraus wurden auf dem Internationalen Ring Symposium (IRIS-IX, Saarbrücken (Deutschland), 24–28 Juli 2000, Abstr. Nr. P-22) vorgestellt.

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen^[11] des Cyclodiphosph(v)azans **5** und des tautomeren Cyclodiphosph(v)azens **7**. Beide Moleküle weisen einen planaren P₂N₂-Ring mit C_i-Symmetrie auf, bei **5** weicht das Ringgerüst stärker vom Quadrat ab (Bindungswinkel **5**: N-P-N 85.0(1), P-N-P 95.0(1)°; **7**: N-P-N 91.5(1), P-N-P 88.5(1)°). Die Arylsubstituenten der exocyclischen Amino- (**7**) bzw. Imino-

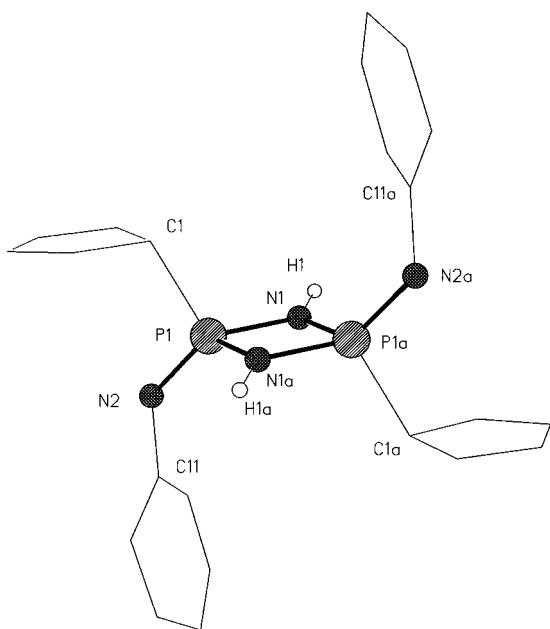


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall (peripherie Gruppen sowie Wasserstoffatome bis auf H1 und H1a nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 167.2(3), P1-N2 156.5(2), P1-N1a 166.7(3), P1-C1 185.4(3), N1-H1 85(2), N2-C11 142.6(3); N2-P1-N1 122.04(13), N2-P1-N1a 121.54(13), N1-P1-N1a 84.98(15), N2-P1-C1 105.66(13), N1-P1-C1 109.99(13), N1a-P1-C1 111.54(14), P1-N1-P1a 95.02(15), P1-N1-H1 133(2), C11-N2-P1 133.0(2), P1a-N1-H1 128(2).

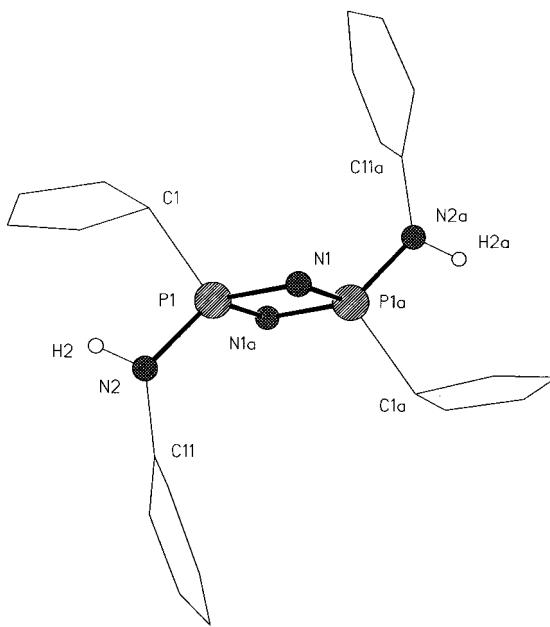


Abbildung 2. Molekülstruktur von **7** im Kristall (peripherie Gruppen sowie Wasserstoffatome bis auf H1 und H1a nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 165.87(15), P1-N2 162.56(14), P1-N1a 165.94(15), P1-C1 186.27 (17), N2-H2 87(2), N2-C11 143.8(2); N2-P1-N1 119.09(8), N2-P1-N1a 119.34(8), N1-P1-N1a 91.52 (8), N2-P1-C1 102.20(7), N1-P1-C1 113.02(8), N1a-P1-C1 112.16(8), P1-N1-P1a 88.48(8), C11-N2-P1 130.99(12), P1-N2-H2 110(1), C11-N2-H2 119(1).

gruppen (**5**) nehmen *endo*- und die Cp*-Substituenten *exo*-Positionen in Bezug auf das Ringgerüst ein. Dabei bleiben die P-N-C-Bindungswinkel bei der Protonierung praktisch unverändert (**7**: 130.99(12)°, **5**: 133.0(2)°). Alle vier Substituenten

liegen somit in einer Schaufelradanordnung vor, bei der die sterischen Wechselwirkungen minimiert sind. **5** zeigt deutliche Unterschiede zwischen endocyclischen (P1-N1 167.2(3), P1-N1a 166.7(3) pm) und exocyclischen P-N-Abständen (P1-N2 156.5(2) pm), die im Erwartungsbereich für Verbindungen mit dieser Gerüststruktur liegen,^[13] während in **7** die P-N-Abstände sehr ähnlich sind (P1-N1 165.87(15), P1-N1a 165.94(15), P1-N2 162.56(14) pm). Ähnliche Ergebnisse wie bei **7** wurden auch für das Cyclodiphosph(v)azan [(*i*Pr₂N)₂PN]₂ erhalten,^[3] was in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Rechnungen steht, die für die Beschreibung der Bindungssituation im Cyclodiphosph(v)azan eine quadrupolare Grenzstruktur nahelegen.^[14]

Der Nachweis einer reversiblen Umwandlung zwischen **5** und **7** in Lösung gelang durch temperaturabhängige ¹H- und ³¹P-NMR-Untersuchungen. Nach den Ergebnissen dieser Messungen liegen beide Tautomere in einem dynamischen Gleichgewicht mit einer weiteren Spezies vor, die auf der Basis der zugänglichen NMR-Daten^[15] als das 1,2-Dihydro-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphet **6** (Schema 1) formuliert wurde.^[16] Die Einstellung des Gleichgewichtes ist konzentrationsunabhängig und erfordert bei Raumtemperatur einige Stunden, bei 80–120°C wenige Minuten. Dabei blieben Versuche zur Beschleunigung der Umwandlung durch Zusatz von Säuren (Imidazol, tertiäre Ammoniumsalze) oder Basen (4-Dimethylaminopyridin) erfolglos. Aus bei 120°C aufgenommenen 2D-³¹P{¹H}EXSY-NMR-Spektren konnte die reversible Umwandlung zwischen **6** und **7** anhand entsprechender Kreuzsignale direkt nachgewiesen werden. Das Fehlen von Austauschpeaks zwischen den Signalen von **7** bzw. **6** und **5** deutet darauf hin, dass dieser Reaktionsschritt langsamer verläuft; eine Umwandlung wird jedoch durch die bei Temperaturänderung erfolgende reversible Änderung der Signalintensitäten eindeutig belegt. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Bruttogleichgewichtskonstanten $K = c(\mathbf{5})/c(\mathbf{7})$, die aus den beobachteten Signalintensitäten von **5** und **7** bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden konnte, lieferte für das Tautomerengleichgewicht **5** ⇌ **7** Werte von $\Delta H^\circ = -13.4(9)$ kJ mol⁻¹ und $\Delta S^\circ = 26.0(25)$ J mol⁻¹ K⁻¹.

Unter Berücksichtigung aller aus den NMR-Untersuchungen erhaltenen Resultate lässt sich folgern, dass die Tautomerisierung des Cyclodiphosph(v)azens **7** zum Cyclodiphosph(v)azan **5** mechanistisch als intramolekulare Reaktion beschrieben werden kann und über zwei aufeinander folgende 1,3-H-Verschiebungen verläuft, wobei der zweite Reaktionsschritt (Umlagerung **6** → **5**) geschwindigkeitsbestimmend ist. **7** ist gegenüber **5** sowohl enthalpisch wie entropisch begünstigt. Die Bildung des thermodynamisch ungünstigeren Tautomers **5** bei der Protonierung des Dilithiumsalzes **8** ist im Licht dieser Befunde als Ergebnis einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu erklären.

Eingegangen am 20. März 2001 [Z16813]

[1] a) R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1679; b) M. Larbig, M. Nieger, V. von der Gönna, A. V. Ruban, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 460.

[2] Übersicht: R. H. Allcock, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 315.

[3] A. Baceireido, G. Bertrand, J. P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088.

- [4] M. Larbig, J. Tirréé, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] D. Gudat, H. M. Schiffner, M. Nieger, D. Stalke, A. J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8857.
- [6] **Achtung:** Stickstoffwasserstoffsäure darf nur in Diethyletherlösung gehandhabt werden. Zu ihrer Herstellung löst man 0.96 g Azidotrimethylsilan (8.4 mmol) in 4 mL getrocknetem THF und versetzt die Mischung unter Rühren mit 0.39 g Ethanol (8.4 mmol); die Lösung ist sofort gebrauchsfertig. – **2:** 3.1 g **1** (7.29 mmol) werden in 10 mL THF gelöst und mit der stöchiometrischen Menge einer Stickstoffwasserstoffsäurelösung versetzt. Das Reaktionsende wird durch den Farbwechsel nach Gelb indiziert. Flüchtige Bestandteile werden entfernt und **2** aus *n*-Hexan bei –30 °C kristallisiert. Ausbeute: 1.61 g (47.2%). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 30 °C, H_3PO_4): δ = 126.2 (s); ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 30 °C, TMS): δ = 1.36 (dd, $^3J(\text{P},\text{H})$ = 14.6 Hz, $^5J(\text{H},\text{H})$ = 0.9 Hz, 3H; PCCH₃), 1.42 (s, 9H; p -tBu), 1.61 (s, 18H; o-tBu), 1.87 (s, 3H; PCCCH₃), 2.04 (s, 3H; PCCCCH₃), 2.14 (s, 3H; PCCCCH₃), 4.91 (d, $^2J(\text{P},\text{H})$ = 10.5 Hz, 1H; NH), 7.54 (s, 2H, Aryl-H).
- [7] **Achtung:** Die Thermolyse von **2** wird unter speziellen Vorsichtsmaßnahmen hinter einer Plexiglas-Schutzwand im Abzug ausgeführt. – **2** (1.6 g, 3.4 mmol) wird im Vakuum für ca. 15 Minuten auf 130 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Abkühlen in wenig Toluol aufgenommen und **7** kristallisiert innerhalb einiger Tage aus. Ausbeute: 0.4 g (26.5%). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 30 °C, H_3PO_4): δ = 49.1 (s). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 30 °C, TMS): δ = 0.16 (m, $^3J(\text{P},\text{H})$ + $^5J(\text{P},\text{H})$ = 20.6 Hz, 3H; PCCH₃), 1.21 (s, 9H; p -tBu), 1.43 (br s, 18H; o-tBu), 1.69 (br s, 6H; Cp*-CH₃), 1.88 (s, 6H; Cp*-CH₃), 3.72 (m, $^2J(\text{P},\text{H})$ + $^4J(\text{P},\text{H})$ = 13.9 Hz, 2H; NH), 7.21 (s, 1H; Aryl-H). – MS (16 eV): m/z (%): 880 (8) [M^+], 689 (5) [$M^+ - t\text{Bu}^-$, $- \text{Cp}^{*+}$], 135 (100) [Cp^{*+}].
- [8] J. Böske, E. Ocando-Mavarez, E. Niecke, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2695.
- [9] Die Existenz von **7** wird aufgrund NMR-spektroskopischer Daten und durch kristallstrukturanalytische Charakterisierung eines vergleichbar substituierten Cyclodiphosph(v)azans belegt: J. Tirréé, M. Nieger, A. V. Ruban, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] **7** (250 mg, 0.28 mmol) wird in 2 mL DME suspendiert und bei 0 °C mit 0.35 mL einer 1.6 M Methylolithiumlösung (0.57 mmol) versetzt. Nach 12 h gibt man zu der Mischung 0.05 g *tert*-Butylalkohol in 2 mL DME und **5** wird aus DME auskristallisiert. Ausbeute: 235 mg (94%). – $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, CDCl_3 , 30 °C, H_3PO_4): δ = –15.3 (s). ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 30 °C, TMS): δ = 0.38 (m, $^3J(\text{P},\text{H})$ + $^5J(\text{P},\text{H})$ = 25.5 Hz, 3H; PCCH₃), 1.18 (s, 9H; p -tBu), 1.31 (br s, 18H; o-tBu), 1.53 (br s, 6H; Cp*-CH₃), 1.79 (s, 6H; Cp*-CH₃), 3.98 (t, $^2J(\text{P},\text{H})$ = 7.6 Hz, 2H; NH), 7.00 (d, $^5J(\text{P},\text{H})$ = 2.6 Hz, 2H; Aryl-H). – MS (16 eV): m/z (%): 880 (8) [M^+], 747 (2) [$M^+ - \text{Cp}^*$], 486 (25) [$M^+ - \text{Mes}^*$, $- \text{Cp}^*$], 135 (100) [Cp^{*+}]. Die Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei 25 °C in DME innerhalb weniger Tage.
- [11] Kristallstrukturdaten von **5**: $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{P}_2$, farblose Kristalle, Kristalldimensionen $0.10 \times 0.05 \times 0.05$ mm; M_r = 881.26; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 9.8354(11), b = 12.2683(11), c = 12.9324(14) Å, α = 64.466(6), β = 83.540(5), γ = 73.735(6)°, V = 1351.6(2) Å³, Z = 1, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 0.12 mm^{–1}, T = 123(2) K, $F(000)$ = 484. Auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung 10923 Reflexe bis $2\theta_{\max}$ = 50° gemessen, von denen 4734 unabhängige für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop, H-Atome mit einem Reitermodell, verfeinert (Programme: SHELXS-97,^[12a] SHELXL-97^[12b]). Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.162 mit einem konventionellen $R(F)$ = 0.068 für 288 Parameter und 1 Restraint. – Kristallstrukturdaten von **7**: $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{N}_4\text{P}_2$, farblose Kristalle, Kristalldimensionen $0.35 \times 0.35 \times 0.30$ mm; M_r = 881.26; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a = 10.0227(2), b = 12.3369(3), c = 12.8896(3) Å, α = 63.980(2), β = 83.314(2), γ = 72.876(2)°, V = 1368.60(5) Å³, Z = 1, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ = 0.12 mm^{–1}, T = 173(2) K, $F(000)$ = 484. Auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer wurden mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung 21 195 Reflexe bis $2\theta_{\max}$ = 56.5° gemessen, von denen 5034 unabhängige Reflexe für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 anisotrop, H-Atome mit einem Reitermodell, verfeinert (verwendete Programme: SHELXS-97,^[12a] SHELXL-97^[12b]). Der endgültige Gütefaktor $wR2(F^2)$ betrug 0.123 mit einem konventionellen $R(F)$ = 0.045 für 316 Parameter und 142 Restraints. Die p-*tert*-Butylgruppe in einem Mes*-Substituenten ist fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-160512 (**5**) und -160511 (**7**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] a) SHELXS-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [13] „Cyclic Phosphorus-Nitrogen Compounds - Three-, Four-, and Five-Membered Ring-Systems“: L. Riesel in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, P-Phosphorus, Suppl. Vol. C5a*, Springer, Heidelberg, **1996**.
- [14] R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494.
- [15] **6:** $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, [D₈]Xylool, 50 °C, H_3PO_4): δ = 36.6 (d, $^2J(\text{P},\text{P})$ = 25.4 Hz), 0.6 (d, $^2J(\text{P},\text{P})$ = 25.4 Hz). – ^1H -NMR (300 MHz, [D₈]Xylool, 50 °C, TMS): δ = 0.71 (d, $^3J(\text{P},\text{H})$ = 21 Hz, 3H; PCCH₃), 0.73 (d, $^3J(\text{P},\text{H})$ = 23 Hz, 3H; PCCH₃), 4.12 (d, $^2J(\text{P},\text{H})$ = 15.4 Hz, 1H; NH), 4.50 (br, 2H; NH), 7.18 (d, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 2.3 Hz, 1H; Aryl-H), 7.29 (d, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 2.0 Hz, 1H; Aryl-H), 7.32 (d, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 2.0 Hz, 1H; Aryl-H), 7.44 (d, $^4J(\text{H},\text{H})$ = 2.3 Hz, 1H; Aryl-H). Die Zuordnung einiger Signale wurde durch 2D $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -HMQC-Spektren unterstützt; die übrigen Signale konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.
- [16] Vgl.: J. Böske, E. Niecke, B. Krebs, M. Läge, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2631.

Parallelanalyse der Reaktionsprodukte von Katalysatorbibliotheken**

Chris M. Snively, Gudbjorg Oskarsdottir und Jochen Lauterbach*

Die kombinatorische Chemie hat in den vergangenen Jahren viel versprechende Ergebnisse in mehreren wissenschaftlichen Disziplinen gezeigt. Das besondere Potential liegt in Bereichen, bei denen Systeme optimiert werden, die große Parameterräume aufweisen. In den letzten Jahren ist dieses Konzept auch im Feld der Materialwissenschaften eingeführt worden.^[1] Das entscheidende Ziel der kombinatorischen Methode ist, leistungsfähig zu optimieren und neue Formulierungen zu entdecken, sowohl für pharmazeutische Produkte und Katalysatoren als auch für eine Vielzahl anderer Materialien. In der Praxis wird dies durch eine systematische Erforschung des Parameterraumes erreicht, der die Eigenschaften des abschließenden Produktes kontrolliert.

Die zwei Schlüsselemente für die erfolgreiche kombinatorische Analyse sind die kontrollierte Synthese von Materialien mit systematischer Veränderung ihrer Eigenschaften sowie das Hochdurchsatz-Screening der Bibliotheken dieser

[*] Dr. C. M. Snively, G. Oskarsdottir, Prof. Dr. J. Lauterbach
School of Chemical Engineering, Purdue University
West Lafayette, IN 47907-1283 (USA)
Fax: (+1) 765-494-0805
E-mail: jochen@ecn.purdue.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die US National Science Foundation (CTS-0071020) gefördert.