

DIE AMMONOLYSE VON 2,2,2-TRIFLUOR-4,4,5,5-TETRAKIS (TRI-  
FLUORMETHYL) -1,3,2λ<sup>5</sup>-DIOXAPHOSPHOLAN

G.-V. RÖSCHENTHALER\*, W. STORZER\*\* und R. SCHMUTZLER\*\*

\* Fachbereich 3 der Universität, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.) und

\*\*Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen  
Universität, Pockelsstrasse 4, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

SUMMARY

2,2,2-Trifluoro-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholane (1) reacts with ammonia to give 2,2-difluoro-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholane-2-amine (2) or 2-fluoro-4,4,5,5-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholane-2,2-diamine (4). The corresponding triamine (5) is obtained in the reaction of 4 with lithium amide. It undergoes slow decomposition at room temperature with liberation of ammonia and formation of a trimeric phosphazene (6). N.m.r. data for compounds 2, 4, and 5 are discussed.

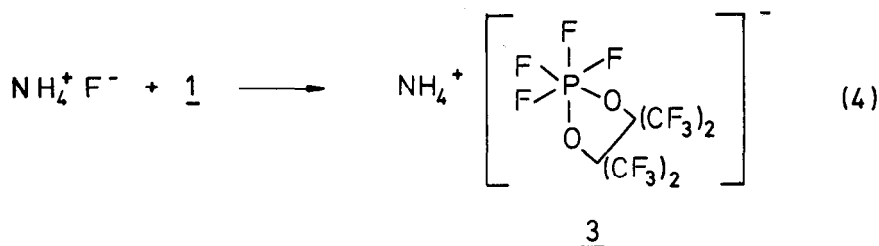
ZUSAMMENFASSUNG

2,2,2-Trifluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (1) reagiert mit Ammoniak zu 2,2-Difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2-amin (2) oder 2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2,2-diamin (4). Das entsprechende Triamin (5) ist durch Umsetzung von 4 mit Lithiumamid zugänglich. Es zerfällt bei Raumtemperatur langsam unter Abgabe von Ammoniak in ein trimeres Phosphazen (6). Die NMR-Daten der Verbindungen 2, 4, und 5 werden diskutiert.



ERGEBNISSE UND DISKUSSION

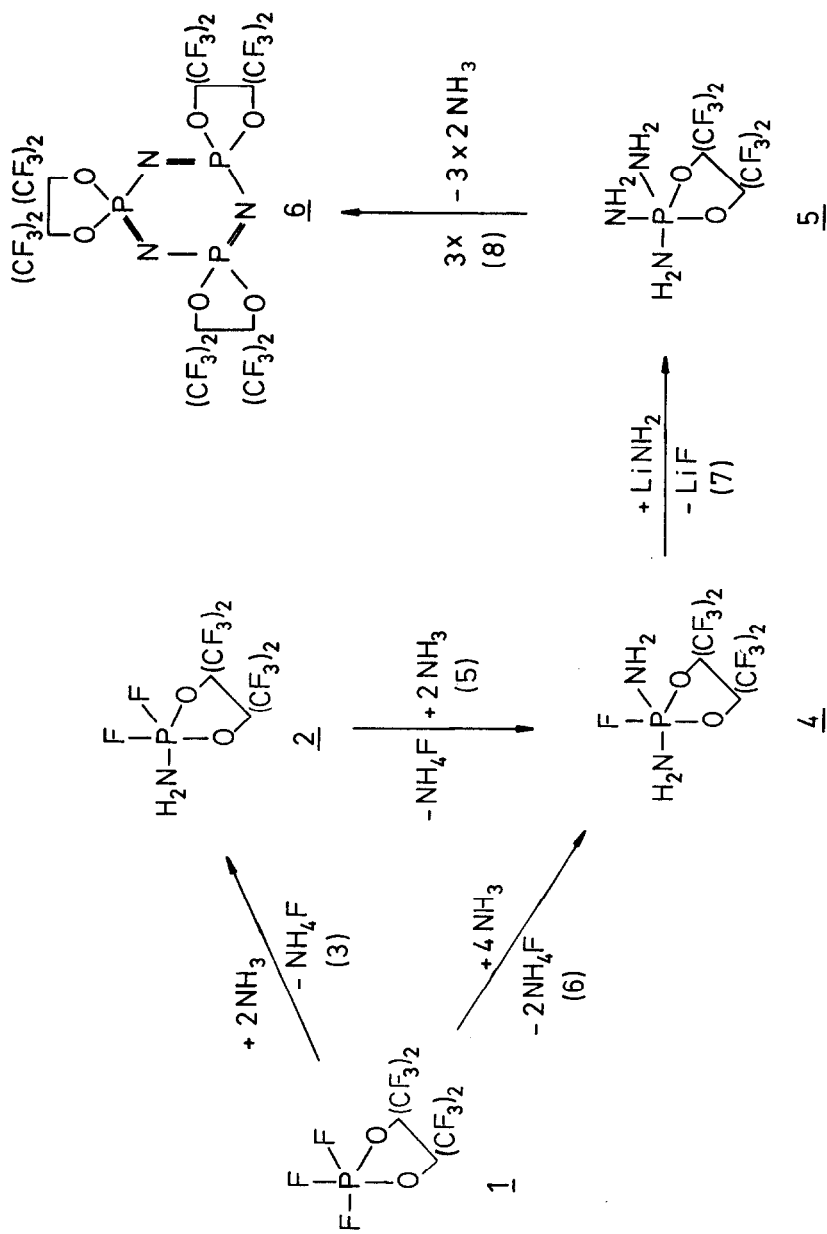
Setzte man Ammoniak mit 1 im Verhältnis  $\approx 2 : 1$  um [Schema, Gl. (3)], so entstand neben dem Aminophosphoran 2 und Ammoniumfluorid auch das Tetrafluorphosphat 3, das als Lewis-Säure-Base-Addukt von 1 mit einem Fluoridion aufzufassen ist [Gl. (4)] [8]. Eine Öffnung des Dioxaphospholanringes wurde nicht



beobachtet. Verbindung 2 konnte bei weiterer Zugabe von Ammoniak in 2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2,2-diamin (4) umgewandelt werden [Schema, Gl. (5)], das sich auch durch Einwirkung eines großen Überschusses Ammoniak auf 1 darstellen läßt [Schema, Gl. (6)]. Das letzte Fluoratom in 4 konnte nur mittels Lithiumamid substituiert werden. Dabei bildete sich 4,4,5,5-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2,2,2-triamin (5) [9], das sich jedoch bei Raumtemperatur langsam unter Abgabe von Ammoniak in das trimere Phosphazen 6 [7] umwandelte. Gezielt wurde 6 durch längeres Erhitzen von 5 auf 120° C synthetisiert [Schema, Gl. (7) und (8)].

Im 70 eV-Massenspektrum von 4 wie auch von 2 [6] fehlt das Molekülion, charakteristische Fragmente  $\text{M}^+-\text{NH}_2$ ,  $\text{M}^+-\text{F}$ ,  $\text{M}^+-\text{CF}_3$  werden beobachtet. Im Falle von 5 wird ebenfalls  $\text{M}^+-\text{NH}_2$  beobachtet, das Ion größter Häufigkeit ist  $\text{CF}_3^+$ .

Die IR-Spektren von 2, 4 und 5 zeigen typische Banden für NH-Valenzschwingungen im Bereich von 3600 - 3400 cm<sup>-1</sup> und für NH-Deformationsbanden bei 1560 cm<sup>-1</sup>. CF-Schwingungen sind zwischen 1300 und 1200 cm<sup>-1</sup> anzutreffen.



Schema

TABELLE 1

NMR-Daten für die Verbindungen 2, 4 und 5 ( $\delta$  in ppm; J in Hz)

	$\delta_{\text{H}}$ [a]	$\delta_{\text{F}}$ [a]		$\delta_{\text{P}}$ [a]
		$\text{CF}_3$	$\text{PF}$ ( $^1\text{J}_{\text{PF}}$ )	
<u>2</u> [b]	3.15	-68.4	-61.5 (829)	-47.3
<u>4</u>	2.50 [c]	-66.8 [d]	-47.6 (659) [e]	-44.5
<u>5</u>	2.63 [f]	-66.8		-58.0 [g]

[a]: Hochfeldverschiebungen, relativ zu TMS,  $\text{CFCl}_3$  und 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sind negativ angegeben. [b]: Siehe Lit. [6]. [c]: In Benzol,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.6$ . [d]: Bei  $-53^\circ\text{C}$   $\delta_{(\text{CF}_3)} = -67.9$  und  $-68.4$ ,  $\text{J}_{\text{FF}} = 8.0$ ;  $\text{T}_\text{c} = 47^\circ\text{C}$ ;  $\Delta\text{G}^*(\text{T}_\text{c}) = 15.0$  kcal/mol (62.5 kJ/mol). [e]:  $^3\text{J}_{\text{HF}} = 19.5$ ,  $\delta_{(\text{PF})}$  und  $^1\text{J}_{\text{PF}}$  bleiben zwischen  $+108$  und  $-53^\circ\text{C}$  nahezu unverändert. [f]: In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  breites Signal. [g]: Ein zweites Signal geringerer Intensität bei  $-59.0$  deutet auf die Anwesenheit eines Zersetzungsproduktes hin, siehe Text.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten stützen die angegebene Konstitution von 2, 4 und 5. Das temperaturabhängige  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 4 ergab, wie auch im Falle von 2 [6], daß ein Ligandenumordnungsprozeß hoher Aktivierungsenergie [6], der  $\text{CF}_3$ -Gruppen äquilibriert, "eingefroren" werden kann (siehe Abb. 1). Bei  $+108^\circ\text{C}$  zeigt sich, da nur ein  $\text{CF}_3$ -Signal geringer Linienbreite vorhanden ist, ungestörte Substituentenpermutation. Unterhalb der Koaleszenztemperatur von  $+47^\circ$  werden zwei Signale beobachtet, entsprechend zwei magnetisch nicht äquivalenten  $\text{CF}_3$ -Paaren. Bei  $-53^\circ$  ist in beiden Signalen Feinstruktur ( $\text{A}_6\text{B}_6$ -Spektrum), die durch Kopplung vicinaler  $\text{CF}_3$ -Gruppen entsteht, zu beobachten. Näherungsweise wurde die Aktivierungsenergie  $\Delta\text{G}^*(\text{T}_\text{c})$  zu 15.0 kcal/mol (62.5 kJ/mol) berechnet [10], wie dies größenordnungsmäßig auch für andere 2-Amino-2,2-difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 $\lambda^5$ -dioxaphospholane gefunden wurde [6].

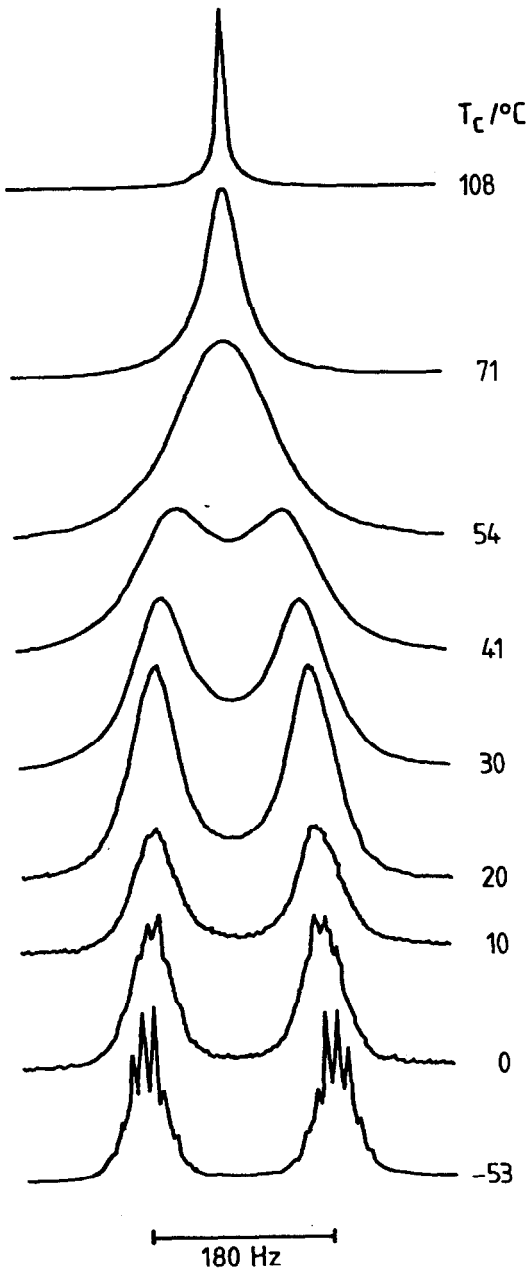


ABBILDUNG: Temperaturabhängigkeit des  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrums von 4 ( $\text{CF}_3$ -Bereich)

Der Verschiebungswert  $\delta_F(\underline{PF})$  und die Kopplungskonstante  $^1J_{PF}$  änderten sich in dem betrachteten Temperaturbereich nur unwesentlich. Messungen unterhalb  $-53^\circ\text{C}$  wurden durch die schlechte Löslichkeit von 4 vereitelt. Bis zu dieser Temperatur koppeln alle Protonen der offensichtlich frei rotierenden  $\text{H}_2\text{N}$ -Gruppen mit dem direkt an Phosphor gebundenen Fluor (Quintettstruktur des  $\text{PF}$ -Dubletts). Auch bei 2 wurde eine Verlangsamung der P-N-Rotation, relativ zur NMR-Zeitskala, nicht beobachtet [6]. Hingegen zeigen Untersuchungen an dem bei Raumtemperatur nicht mehr pseudorotierenden Diaminotrifluorphosphoran [4], daß hier schon bei  $-27^\circ\text{C}$  die Wasserstoffatome der Aminogruppen wegen völlig behinderter Drehbarkeit offensichtlich axial fixiert sind und nur zwei Protonen mit den Kernen der axial angeordneten Fluoratome stark koppeln:  $^3J_{\text{HF}(\text{ax})} = 41.5\text{ Hz}$ ;  $^3J_{\text{H}'\text{F}(\text{ax})} = 1.0\text{ Hz}$ .  $^3J_{\text{HF}(\text{ax})}$  ist bei frei rotierenden  $\text{H}_2\text{N}$ -Resten der Mittelwert, nämlich  $21.3\text{ Hz}$ . In Verbindung 4 wurde  $^3J_{\text{HF}}$  zu  $19.5\text{ Hz}$  gefunden.

#### EXPERIMENTELLES

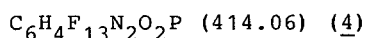
Die üblichen Vorkehrungen für das Arbeiten mit feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden beachtet. IR-Spektren wurden mit einem IR 4260 Gerät der Fa. Beckman an Nujolverreibungen zwischen  $\text{NaCl}$ -Platten vermessen (sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; schw = schwach). NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer JNMC-60 HL der Fa. JEOL erhalten ( $^1\text{H}$ ,  $60.0\text{ MHz}$ , TMS int. Standard;  $^{19}\text{F}$ ,  $56.4\text{ MHz}$ ,  $\text{CFCl}_3$  int. Standard;  $^{31}\text{P}$ ,  $24.3\text{ MHz}$ ,  $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$  ext. Standard). Tief- und Hochtemperatur-Untersuchungen erfolgten in Toluol- $d_8$  als Lösungsmittel. Massenspektren wurden am Gerät MS 9 der Fa. AEI bei  $70\text{ eV}$  gemessen.

#### 2,2-Difluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2 $\lambda^5$ -dioxaphospholan-2-amin (2)

Auf  $4.1\text{ g}$  ( $0.01\text{ mol}$ ) 1 wurden im Hochvakuum bei  $-196^\circ\text{C}$   $0.3\text{ g}$  ( $0.02\text{ mol}$ ) Ammoniak kondensiert und die Mischung innerhalb von 10 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene farblose Feststoff wurde dreimal mit je  $10\text{ ml}$  n-Pentan extrahiert. Es verblieben  $0.6\text{ g}$  Ammoniumfluorid und 3 [11]. Die vereinigten Extrakte wurden eingeengt. Der dabei verbleibende feste Rückstand wurde bei  $40^\circ$  ( $0.1\text{ Torr}$ ) sublimiert. Es wurden  $3\text{ g}$  ( $72\%$ ) 3 erhalten.

2-Fluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan-2,2-diamin (4) und Ammonium-2,2,2,2-Tetrafluor-4,4,5,5-tetrakis(trifluormethyl)-1,3,2λ<sup>5</sup>-dioxaphospholan (3)

Auf 18.8 g (0.05 mol) 1 wurden 5.0 g (0.29 mol) Ammoniak im Hochvakuum bei -196<sup>o</sup> C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h bei dieser Temperatur belassen. Überschüssiges Ammoniak wurde abgepumpt und der verbleibende Feststoff durch dreimalige Extraktion mit je 10 ml n-Pentan und anschließende Sublimation (40<sup>o</sup>) 0.1 mm) aufgetrennt. Es entstanden 2.7 g (82%) Ammoniumfluorid, 13.0 g (70%) 4 (Schmp. 64 - 66<sup>o</sup> C) und 1.9 g (9%) 3 [11

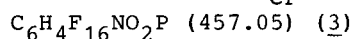


Anal. Gef. C 17.73 H 0.95 F 60.00 P 7.43

Ber. C 17.39 H 0.97 F 59.66 P 7.49

Massenspektrum (Quellentemperatur 35<sup>o</sup> C): m/e (Häufigkeit in %): 414 (M<sup>+</sup>, --); 398 (M<sup>+</sup>-NH<sub>2</sub>, 31); 395 (M<sup>+</sup>-F, 13); 348 (M<sup>+</sup>-CF<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, 7); 345 (M<sup>+</sup>-CF<sub>3</sub>, 32); 248 (M<sup>+</sup>-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 5); 101 (O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>P<sup>+</sup>, 16); 97 (C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 17); 82 (O<sub>2</sub>PF<sup>+</sup>, 37); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100) und andere Fragmente.

IR-Spektrum: 3500 (ν<sub>NH</sub>, m), 3450 (ν<sub>NH</sub>, m), 1565 (δ<sub>NH</sub>, st), 1300 - 1200 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CF</sub>, sst).



Anal. Gef. C 15.47 H 1.13 P 7.10

Ber. C 15.75 H 0.88 P 6.78

Darstellung von 4 aus 2 und Ammoniak

Auf 5.0 (0.01 mol) 2 wurden im Hochvakuum 1.0 g (0.06 mol) Ammoniak bei -196<sup>o</sup> C kondensiert und die Mischung innerhalb von 10 Minuten auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der verbleibende Feststoff wurde dreimal mit je 10 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden eingeeengt. Der dabei verbleibende Rückstand wurde bei 50<sup>o</sup> (0.1 Torr) sublimiert; Ausbeute 2.7 g (54%) 4.





- 4 E.L. Muetterties, P. Meakin und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 5674.
- 5 A.H. Cowley und J.R. Schweiger, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 4179.
- 6 J.A. Gibson, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler und R. Starke, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1977, 450.
- 7 W. Storzer, G.-V. Rösenthaller, R. Schmutzler und W.S. Sheldrick, Chem. Ber., im Druck.
- 8 J.A. Gibson, G.-V. Rösenthaller und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 918; G.-V. Rösenthaller, J.A. Gibson und R. Schmutzler, Chem. Ber., 110 (1977), 611; G.-V. Rösenthaller, K. Sauerbrey und R. Schmutzler, Chem. Ber., 111 (1978), 3105.
- 9 Die Elementaranalyse von 5 ergibt wegen der Instabilität keine befriedigenden Ergebnisse.
- 10 J.O. Sutherland, Ann. Rep. NMR Spectroscopy, 4 (1971), 71.
- 11 Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten stimmen mit denen für  $\{\text{F}_4\text{P}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]\}^-$  (Lit. [8]) überein.