

## Neue Ringsysteme durch thermische Behandlung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ unter Druck

Alkyliminophosphorsäuretrihalogenide, 2. Mitt.

Von

K. Utvary und W. Czysch

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. August 1971)

### *Alkylimino Phosphoric Acid Trihalides, II: New Ring Systems by Heating $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ in a Sealed Tube*

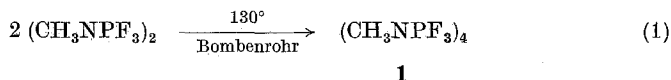
Prolonged heating (several days) of  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in a sealed tube yields a crystalline product having the same composition as the liquid starting material. By  $\text{CCl}_4$ -extraction of this material the tetrameric compound  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$  can be isolated. The residue is the ionic compound  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$ . Vacuum sublimation of this product yields  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ .

Läßt man dimeres Methyliminophosphorsäuretrifluorid einige Tage im Bombenrohr mit sich selbst reagieren, erhält man ein kristallines Produkt, das die gleiche Zusammensetzung wie das flüssige Ausgangsprodukt hat. Daraus läßt sich durch Extraktion mit  $\text{CCl}_4$  ein Tetrameres,  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$ , gewinnen; der Rückstand ist die ionisch aufgebaute Verbindung  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$ . Aus letzterer erhält man durch Vakuumsublimation in guter Ausbeute unter Verlust von  $\text{PF}_5$  die Verbindung  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ .

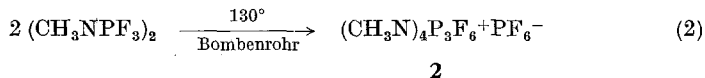
Im Laufe unserer Arbeiten über gemischt-halogenierte viergliedrige PN-Ringe<sup>1</sup> wurde auch versucht,  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  mit  $\text{PBr}_5$  zu  $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_n\text{Br}_{6-n}$  ( $n = 0-5$ ) umzusetzen<sup>2</sup>. Dabei wurde beobachtet, daß bei der Reaktion dieser Komponenten im Bombenrohr neben Zeretzungsprodukten und dem unveränderten Ausgangsprodukt immer eine farblose kristalline Verbindung mit der exakten Zusammensetzung von Methyliminophosphorsäuretrifluorid erhalten wurde. Das gleiche Produkt erhält man auch, wenn man  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  allein einige Tage im Bombenrohr auf ungefähr  $130^\circ$  erhitzt (Ausb. nach 7 Tagen: 50—60%). Extrahiert man das Reaktionsprodukt mit Tetrachlorkohlenstoff, so lassen sich in einer Ausbeute von 4—6% farblose würfelige Kristalle (1) gewinnen. Da sowohl diese als auch der feste Rückstand (2) und das flüssige

Ausgangsprodukt die gleiche Elementarzusammensetzung haben, können sich die Verbindungen nur durch ihre Struktur unterscheiden.

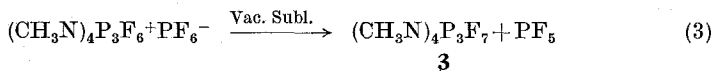
Die Molgewichtsbestimmung von **1** in Chloroform zeigt, daß diese Verbindung als Tetrameres  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$  vorliegt (gef.  $466 \pm 15$ , ber. für  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{12}$ : 468,08). **1** entsteht also durch Reaktion von 2 Molekülen von  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$



**2** ist nur in Acetonitril gut löslich und außerordentlich hydrolyseempfindlich. Aus dem Massenspektrum und dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ergibt sich der ionische Aufbau der Verbindung.



Während **1** im Vak. unzersetzt sublimiert werden kann, erhält man aus **2** unter Verlust von  $\text{PF}_5$  eine  $\text{CCl}_4$ -lösliche Verbindung  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  (**3**).



### Strukturelle Betrachtungen<sup>3</sup>

$(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$ : Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum besteht aus einem einfachen Quartett ( $\tau = 7,03$  ppm,  $J_{\text{PH}} = 13,7$  Hz), das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum aus einem Dublett ( $J_{\text{PF}} = 833$  Hz). Damit ergibt sich, daß jede  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe von 3 P-Atomen umgeben ist und daß die 3 Fluoratome an den Phosphoratomen magnetisch äquivalent sind. In Übereinstimmung mit dem Molgewicht von 466 (tetramer) scheint Struktur **1** (Abb. 1) recht wahrscheinlich. Für ein solch symmetrisches Molekül spricht auch das sehr bandenarme IR-Spektrum. Die vier N-Atome besetzen die Ecken eines (verzerrten) Tetraeders, dem auf den vier Flächen Oktaeder aufgesetzt sind, deren Mitte die vier Phosphoratome und deren jeweils verbleibenden Ecken die Fluoratome besetzen.

$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+ \text{PF}_6^-$ : Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum besteht aus einem Quartett, dem ein ungefähr 3mal so intensives Triplett überlagert ist (Quartett:  $\tau = 7,08$  ppm,  $J_{\text{PH}} = 10,4$  Hz; Triplett:  $\tau = 6,92$  ppm,  $J_{\text{PH}} = 15,6$  Hz). Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum zeigt ein einfaches Dublett,  $\delta_{\text{F}} = 71,8$  ppm,  $J_{\text{PF}} = 704$  Hz, das eindeutig dem  $\text{PF}_6^-$ -Ion zuzuordnen ist. Zwei weitere Dubletts im gleichen Verschiebungsbereich zeigen noch eine Feinaufspaltung und rühren vom Kation her\*. Integration des Gesamtspektrums

\* Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler, Techn. Universität Braunschweig, und Herrn Doz. Dr. A. Schmidpeter, Universität München, sind wir für Hinweise und fruchtbare Diskussionen zu Dank verpflichtet.

ergibt ein Verhältnis Dublett I : Dublett II : Dublett  $\text{PF}_6^- = 3 : 3 : 6$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum läßt sich das Septett der  $\text{PF}_6^-$ -Gruppe ( $\delta_{\text{P}} = +146,6$  ppm,  $J_{\text{PF}} = 704$  Hz) leicht vom Spektrum des Kations

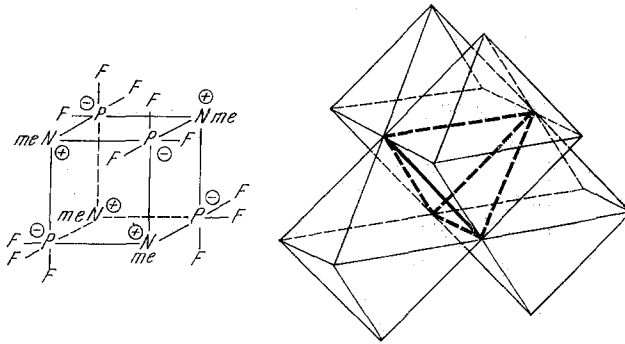


Abb. 1. Strukturvorschlag für  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$

unterscheiden. Dieses besteht aus zwei Dubletts gleicher Intensität, die durch Überlagerung zweier Linien ein Triplett vortäuschen<sup>3</sup>.

Damit lassen sich für die Struktur folgende Schlüsse ziehen: Eine  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppe ist an drei äquivalente P-Atome gebunden, die restlichen

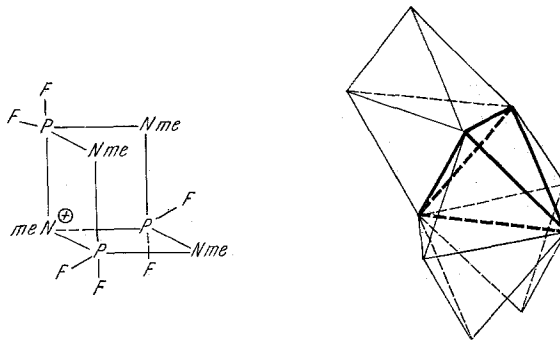


Abb. 2. Strukturvorschlag für  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$

drei  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppen werden nur von zwei P-Atomen aufgespalten. An jedem der drei P-Atome sitzen zwei F-Atome, und zwar je eines in äquatorialer und axialer Position. Das Kation enthält also drei magnetisch identische  $\text{PF}_2$ -Gruppen mit wahrscheinlich trigonal-bipyramidaler Struktur der P-Atome. Daraus ergibt sich Strukturmöglichkeit 2 (Abb. 2).

Wie in 1 ist das  $\text{N}_4$ -Tetraeder erhalten geblieben. Allerdings sind ihm jetzt auf drei Flächen trigonale Bipyramiden aufgesetzt; deren Mitte die drei P-Atome und deren jeweils verbleibende zwei Ecken die Fluoratome besetzen. Interessante Aufschlüsse erhält man aus dem Massenspektrum

der Verbindung. Der höchste Peak hat nicht den Wert des Kations ( $m/e = 323$ ), sondern  $m/e = 342$  (Tab. 1). Peakmatching für diesen Wert ergibt die Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ . Das heißt aber, daß Verbindung **2** im Vak. ganz oder teilweise nach Gl. (3) zerfällt.

Tabelle 1. Charakteristische Peaks im höheren Bereich des Massenspektrums von  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  (**2**)

$m/e$	relat. Int. (%)	Zuordnung <sup>a</sup>
342	10	$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$
323	15	$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6$
225	46	$(\text{CH}_3\text{N})_3\text{P}_2\text{F}_4$
215	100	$(\text{CH}_3\text{N})_2\text{P}_2\text{F}_5$
186	21	$\text{CH}_3\text{NP}_2\text{F}_5$

<sup>a</sup> Alle durch peak-matching gesichert.

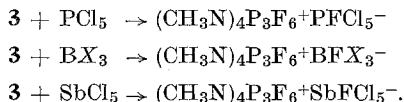
$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ : Da diese Verbindung durch Verlust von  $\text{PF}_5$  aus  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  entsteht, sind für die Struktur zwei Möglichkeiten denkbar



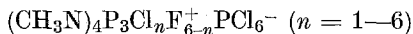
Das Massenspektrum ist praktisch identisch mit dem von **2** (Tab. 1) und die Molgewichtsbestimmung in  $\text{CHCl}_3$  ergibt  $340 \pm 5$  (ber. für Verb. **3**: 342,10). Damit erscheint **3 a** ziemlich unwahrscheinlich. Darüber hinaus ist die Verbindung in  $\text{CCl}_4$  sehr gut löslich, was ebenfalls gegen eine ionische Struktur spricht.

Zur Diskussion stellen wir die in Abb. 3 wiedergegebene Struktur. Dem zentralen  $\text{N}_4$ -Tetraeder sind auf zwei Flächen trigonale Bipyramiden ( $\text{PF}_2$ ) und auf einer Fläche ein Oktaeder ( $\text{PF}_3$ ) aufgesetzt.

**3** sollte zu einer Reihe von interessanten Reaktionen befähigt sein. Z. B.



Neben diesen derzeit laufenden Untersuchungen soll auch untersucht werden, ob es möglich ist, nach einer von uns schon früher entwickelten Methode<sup>1</sup> die teilweise oder ganz chlorierte Verbindung



darzustellen. Alle Versuche, direkt aus  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  diese zu **2** analoge Verbindung zu synthetisieren, sind fehlgeschlagen<sup>2</sup>.

Die Umsetzung von  $(\text{CH}_3\text{NPRF}_2)_2$  mit  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  im Bombenrohr führt ebenfalls zu kristallinen Produkten, die derzeit untersucht werden.

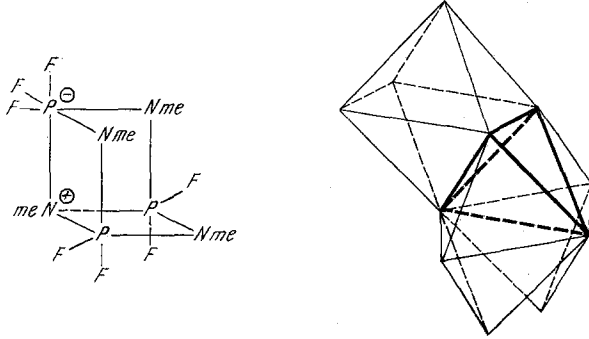
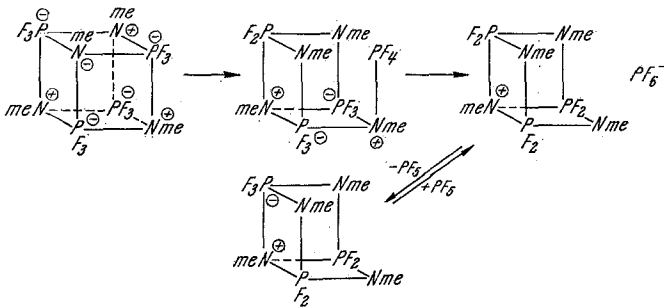


Abb. 3. Strukturvorschlag für  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$

Zum Reaktionsverlauf läßt sich zusammenfassend sagen, daß das dimere Methylinimophosphorsäuretrifluorid bei höherer Temperatur im Bombenrohr vorerst zum Tetrameren dimerisiert wird. Dieses lagert sich dann (möglicherweise über ein nicht faßbares Zwischenprodukt) in die ionische Verbindung **2** um.



### Experimenteller Teil

#### Darstellung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$ und $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6 + \text{PF}_6^-$

70,2 g (0,3 Mole) Methylinimophosphorsäuretrifluorid werden in einem Bombenrohr ( $\sim 130$  ml) auf ungefähr  $130^\circ$  erhitzt. Nach ungefähr zwei Tagen lassen sich in der Flüssigkeit die ersten farblosen Kristalle beobachten. Nach 7 Tagen wird die Reaktion unterbrochen, das Bombenrohr abgekühlt, geöffnet und das nicht umgesetzte  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  abdestilliert (wenn man das Destillat erneut einsetzt, kann man praktisch die Ausbeute bis auf 80%

steigern). Das kristalline Rohprodukt wird im Vak. getrocknet; Ausb. 37,7 g (53,6% d. Th.).

Das Rohprodukt wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 400 ml  $\text{CCl}_4$  extrahiert und dann die Extraktionslösung zur Trockene eingedampft. Zur weiteren Reinigung wird das rohe Tetramere bei 0,01 Torr und 50° Badtemp. sublimiert; 2,5 g (6,6% d. Th.) farblose, würfelige Kristalle (1), Sublimat. Pkt.: 68—70°/760.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_{12}$  (468,08). Ber. C 10,26, H 2,56, N 11,96, P 26,49.

Gef. C 10,32, H 2,55, N 11,86, P 26,48.

MG gef. (Dampfdruckosmometer,  $\text{CHCl}_3$ ): 465 ± 15.

Der Extraktionsrückstand (35,2 g) wird in 50 ml absol. Acetonitril unter Kochen gelöst und die Lösung auf 5° abgekühlt; 21,1 g farblose Kristalle (2), die unter einer Schutzatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) filtriert und im Vak. getrocknet werden; Schmp. 260—270° (Zers.).

$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$ . Ber. C 10,26, H 2,56, N 11,96, P 26,49, F 48,70.

Gef. C 10,24, H 2,68, N 11,89, P 26,17, F 48,53.

#### Darstellung von $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$

124,0 g (0,265 Mole)  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  wurden in 30 g-Portionen bei 0,005 Torr und ungefähr 95° Badtemp. sublimiert; Ausb. 99,6 g.

Dieses Sublimat wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 750 ml  $\text{CCl}_4$  in der Siedehitze extrahiert. Die Extraktionslösung wird zur Trockene eingedampft und der feste Rückstand bei 0,01 Torr und 70° Badtemp. sublimiert; Schmp. 119—121°, Ausb. 40,1 g.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_4\text{P}_3\text{F}_7$  (342,05). Ber. C 14,03, H 3,51, N 16,37, P 27,20.

Gef. C 14,06, H 3,51, N 16,45, P 27,78.

MG gef. (Dampfdruckosmometer,  $\text{CHCl}_3$ ): 340 ± 5.

*NMR-Spektren:* Die  $^1\text{H}$ -Spektren wurden in  $\text{CCl}_4$  oder Acetonitril mit TMS als int. Standard aufgenommen, die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektren in Acetonitril: Verwendete Geräte: XL-100 (Varian) und PS-100 (Jeol).

*Massenspektren:* Die Spektren wurden mit einem Variamat SM 1 B (Varian) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Computers. Der rel. Fehler der Intensität beträgt ± 5%.

$(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$ : *m/e* (rel. Int. %)

332 (3,6), 235 (1,8), 234 (59,0), 215 (30,0), 199 (3,2), 190 (5,8), 186 (2,8), 119 (2,2), 118 (100,0), 117 (27,0), 116 (69,0), 107 (4,0), 89 (2,8), 88 (6,0), 69 (9,0), 43 (3,4), 29 (19,0), 28 (19,0), 27 (1,5), 17 (1,9).

*peak-matching:* Referenzsubstanz PFK.

$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  und  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$

<i>m/e</i>	genaue Massenzahl	ber. Massenzahl	für
342	342,0180	342,0163	$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$
323	323,0160	323,0179	$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6$
225	225,0179	225,0208	$(\text{CH}_3\text{N})_3\text{P}_2\text{F}_4$
215	214,9921	214,9926	$(\text{CH}_3\text{N})_2\text{P}_2\text{F}_5$
186	185,9662	185,9661	$\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{F}_5$

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 457) aufgenommen.

$(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$  in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$

3030 (w, Sch), 2978 (m), 2915 (w), 1469 (st), 1427 (w), 1171 (st), 1085 (sst), 1078 (m, Sch), 1068 (m, Sch), 960 (w), 890 (sst), 832 (sst), 747 (m), 722 (w), 542 (st), 411 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  in KEL-F und Nujol

3038 (w, Sch), 2982 (m), 2912 (w), 2847 (w), 1468 (m), 1445 (m, Sch), 1438 (m, Sch), 1405 (w), 1235 (m, Sch), 1210 (sst), 1171 (st), 1130 (st), 1112 (m, Sch), 1103 (sst), 975 (w), 947 (sst), 885 (sst), 811 (w), 788 (w), 745 (st), 561 (st)  $\text{cm}^{-1}$ .

$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$

3000 (w, Sch), 2958 (m), 2915 (w, Sch), 2897 (w), 2828 (w), 1469 (m), 1456 (m, Sch), 1431 (m, Sch), 1279 (sst), 1210 (st), 1189 (m), 1159 (st), 1136 (sst), 1125 (sst), 1115 (m, Sch), 947 (sst), 915 (sst), 892 (sst), 863 (sst), 811 (sst), 788 (st), 758 (sst), 731 (m), 700 (w), 664 (w), 602 (w), 581 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Literatur

- <sup>1</sup> K. Utváry und W. Czysch, Mh. Chem. **100**, 681 (1969).
- <sup>2</sup> W. Czysch, Dissertation, Technische Hochschule, Wien (1971).
- <sup>3</sup> Über die NMR-Spektren soll gesondert berichtet werden.