

Fluordiazadiphosphetidine, 3. Mitt.:*

Die thermische Behandlung von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin unter Druck in Gegenwart von Phosphor(V)fluorid und Alkalimetallfluoriden

Von

Michael Charwath, Kurt Utvary und Joseph M. Kanamueller**

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

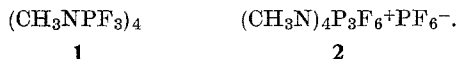
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. Februar 1977)

Fluordiazadiphosphetidines, III: Thermal Treatment of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidines Under Pressure in the Presence of Phosphorus(V) Fluoride and Alkali Metal Fluorides

Prolonged heating of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ in a sealed tube at 120 °C yields $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ and PF_5 . Under the experimental conditions these compounds react to $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$. Reaction of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ in the presence of PF_5 leads to a marked decrease in the formation of the ionic compound. The influence of the fluoride donating salts MF ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) is investigated.

Wie in einer früheren Arbeit¹ berichtet wurde, reagiert 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin unter eigenem Druck bei 130 °C während mehrerer Tage zu den auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff leicht zu trennenden Verbindungen **1** und **2**.



Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf^{1, 2} der Dimerisierung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ zu **1** und dessen Umlagerung zu **2** konnte experimentell nicht verifiziert werden. Die tetramere Verbindung $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_4$ läßt

* Früher: „Alkyliminophosphorsäuretrihalogenide, 1. und 2. Mitt.“.

** Ständige Adresse: J. M. Kanamueller, Dept. Chem., Western Michigan University, Kalamazoo, Michigan, U.S.A.

sich bei 130 °C im Bombenrohr weder im trockenen Zustand noch in Gegenwart von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ in die ionische Verbindung $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$ umlagern³.

Eine eingehende Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit der Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ zu **1** und **2** ergibt, daß das ionische Pro-

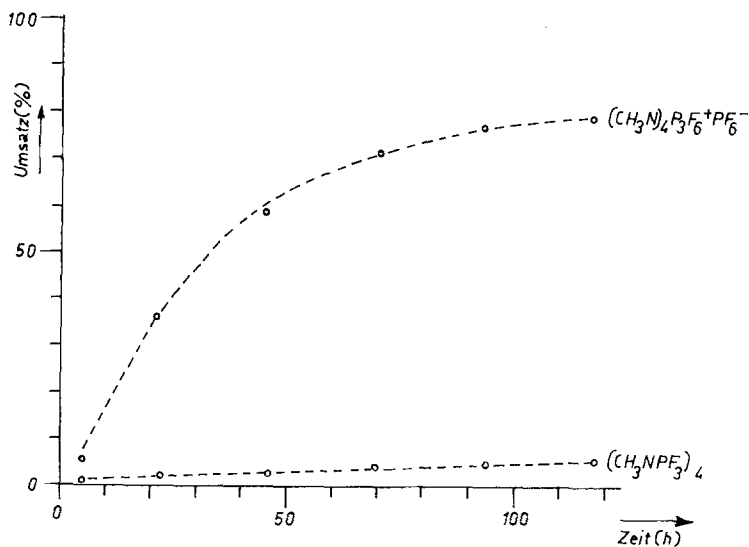
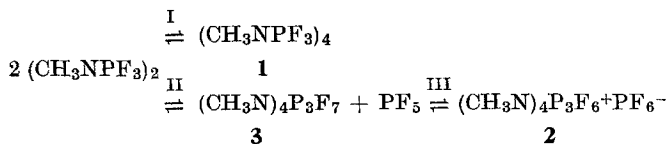


Abb. 1. Zeitabhängigkeit des Umsatzes von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$

dukt von Reaktionsbeginn an in weit höherer Ausbeute gebildet wird als das Tetramere (Abb. 1).

Die Umsetzung der Ringverbindung zu **1** und **2** läuft also in zwei Konkurrenzreaktionen ab:

Schema 1



Obwohl die Verbindung **3** als Zwischenstufe bei der zeitlichen Verfolgung der Reaktion im Kernresonanzrohr nicht nachgewiesen werden konnte, da das Gleichgewicht III sich auch in hoher Verdünnung rasch einstellt und praktisch vollständig auf der Seite von **2** liegt, kann die Lage des Gleichgewichtes II durch Zusatz von Fluoriddonoren und Phosphor(V)fluorid beeinflusst werden.

Tabelle 1. Umsatz (%)^a nach verschiedenen Zeiten der Reaktion von reinem (CH₃NPF₃)₂ bei 130 °C

Produkt / Zeit (h)	5	22	46	70	94	118
1	0,9	2,5	3,2	4,5	5,1	5,5
2	6,0	36,4	59,7	71,3	76,7	78,7
Gesamtumsatz ^b	7,2	40,0	62,9	76,5	84,3	87,7

^a In allen Tabellen bezogen auf eingesetztes (CH₃NPF₃)₂.

^b Die Differenzen zwischen Gesamtumsatz und Summe der Einzelausbeuten ergeben sich aus geringen Verlusten während der Aufarbeitung.

Tabelle 2. Umsatz (%) der Reaktion von (CH₃NPF₃)₂ bei 130 °C in Gegenwart von Alkalimetallfluoriden nach verschiedenen Zeiten für $x_{MF} = 0,33$

MF	Produkt / Zeit (h)	53	69	96	118
LiF	1	0,2	2,8	3,3	4,0
	2	13,9	40,0	52,0	57,9
	Gesamtumsatz	14,1	45,3	56,1	67,3
NaF	1	3,3	5,6	5,2	6,7
	2	28,2	57,3	56,0	62,4
	Gesamtumsatz	31,5	63,1	62,5	69,0
KF	1	5,3	5,3	5,3	5,3
	2	60,0	70,6	83,3	81,1
	Gesamtumsatz	65,9	75,9	90,7	86,6
CsF	1	5,1	5,1	5,2	5,1
	2	94,9	94,9	94,8	94,7
	Gesamtumsatz	100,0	100,0	100,0	100,0

Der Einfluß von Phosphor(V)fluorid

Da Phosphor(V)fluorid am Gleichgewicht II (Schema 1) beteiligt ist, sollte die Reaktion in Gegenwart von PF₅ eine Verschiebung zugunsten des Ausgangsproduktes erfahren.

Tatsächlich nimmt die Ausbeute an **2** stark ab. Gleichzeitig wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von **2** wie auch von **1** außerordentlich herabgesetzt. Wenn jedoch die Reaktionsdauer entsprechend verlängert wird, erreicht die Ausbeute an der tetrameren Verbindung **1** etwa den gleichen Wert wie ohne PF₅-Zusatz. Daher erscheint die Reaktion I unabhängig von II und III.

Über den Einfluß von (CH₃N)₄P₃F₇ auf das Gleichgewicht II wird gesondert berichtet werden⁴.

Tabelle 3. Umsatz (%) der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ bei 130°C in Gegenwart von Alkalimetallfluoriden nach 69 h Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{MF}

MF	Produkt	/	x_{MF}	0,20	0,33	0,50	0,66
LiF	1			5,2	2,8	3,3	3,3
	2			26,3	40,0	24,8	44,6
	Gesamtumsatz			35,9	45,3	47,1	49,3
NaF	1			4,8	5,6	3,9	1,9
	2			41,5	57,3	68,1	97,3
	Gesamtumsatz			48,9	63,1	75,1	99,2
KF	1			5,3	5,3	1,6	0,4
	2			52,7	70,6	91,1	97,4
	Gesamtumsatz			58,0	75,9	92,7	97,7

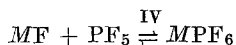
Tabelle 4. Umsatz (%) der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ bei 130°C in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{PF_5} und der Zeit

x_{PF_5}			0,16	0,10	0,05	0,025	
Produkt	/	Zeit (h)	12	132	20	20	81
1			— ^a	8,2	5,1	4,0	7,9
2			— ^a	22,0	2,5	3,4	21,3
Gesamtausbeute			2,5	30,2	7,6	7,4	29,2

^a Einzelumsätze nicht bestimmbar.

Der Einfluß von Alkalimetallfluoriden

Da Phosphor(V)fluorid die Lage des Gleichgewichts II stark beeinflusst und nach Schema 1 im ersten Reaktionsschritt seine Bildung postuliert wird, war es naheliegend, durch Reaktion mit Donorfluoriden (LiF, NaF, KF, CsF) gemäß IV



PF_5 aus dem Gleichgewicht zu entfernen und als Hexafluorophosphat nachzuweisen.

Stöchiometrische Mengen der obigen Fluoride beeinflussen Reaktion II sehr stark, während ein direkter Einfluß auf I nicht feststellbar ist.

Gemessen an der Ausbeute an 2 wird Reaktion II durch Zusatz der Alkalimetallfluoride NaF, KF und CsF ab $x_{\text{MF}} \geq 0,50$ so stark beschleunigt, daß die wegen Reaktion IV zu erwartende Ausbeute-

verringern an **2** nicht ins Gewicht fällt, da die Reaktion von PF_5 mit **3** offenbar bedeutend rascher abläuft als die heterogene Umsetzung mit dem Metallfluorid. Bei Zusatz von Lithiumfluorid liegen die Ergebnisse immer unter den Werten der Reaktion ohne Fluoridzusatz, wobei auch praktisch kein LiPF_6 nachweisbar war.

Außer den Metallhexafluorophosphaten kann auch $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, so daß die intermediäre Bildung dieser Verbindung gleichzeitig mit Phosphor(V)fluorid nunmehr gesichert ist.

Die Wirkungsweise der Alkalimetallfluoride auf Reaktion II konnte bisher nicht geklärt werden, insbesondere da Zusätze mit $x_{\text{MF}} < 0,50$ die Reaktion verzögern, auch wenn kein Metallhexafluorophosphat gebildet wird (wie bei LiF). Nur Caesiumfluorid führt immer zu einer Erhöhung der Ausbeute an **2**.

Experimenteller Teil

Jeweils 15 g (0,064 Mole) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ wurden ohne und mit verschiedenen Mengen der Alkalimetallfluoride in Glasbombenrohren von etwa 30 cm³ Volumen eingeschmolzen und unter dauerndem Schütteln auf 130 °C erhitzt. Nach Unterbrechen der Reaktion zu bestimmten Zeitpunkten wurde jedes Bombenrohr unter Schutzgasatmosphäre geöffnet und das noch nicht umgesetzte Ausgangsprodukt durch Destillation unter vermindertem Druck vom Feststoff getrennt.

Der zurückbleibende trockene Feststoff wurde gewogen (abzüglich eingesetztes MF = Gesamtumsatz) und schließlich in CCl_4 -löslichen (**1**, **3**) und CCl_4 -unlöslichen (**2**, MF , MPF_6) Anteil getrennt. Aus letzterem wurde **2** mittels Acetonitril herausgelöst. Aus dem CCl_4 -löslichen Teil wurde **3** durch Einleiten von PF_5 als **2** gefällt und als solches bestimmt.

Für die Umsetzungen mit PF_5 wurde dieses an der Vakuumleitung in ein mit 15 g $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ gefülltes Bombenrohr einkondensiert und unter Vak. abgeschmolzen. Die Menge an PF_5 wurde durch Füllen eines Kolbens genau bekannten Volumens und Einstellen eines bestimmten, vorher berechneten Druckes abgemessen.

Literatur

- ¹ K. Utvary und W. Czysch, *Mh. Chem.* **103**, 1048 (1972).
- ² W. Czysch, Dissertation, Techn. Hochschule Wien (1971).
- ³ M. Charwath, Diplomarbeit, Technische Hochschule Wien (1972).
- ⁴ M. Charwath, K. Utvary und J. M. Kanamueller, Publikation in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. K. Utvary
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich