

**Fluordiazadiphosphetidine, 4. Mitt.\*:**

Die thermische Behandlung von  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$

Von

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

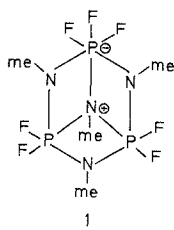
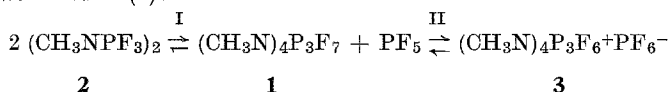
Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 22. Februar 1977)

*Fluordiazadiphosphetidanes, IV: Thermal Decomposition of  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$*

$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  decomposes at 130 °C in a closed system yielding 2,2,2,4,4,4-hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidine  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ , an anionic compound, and the new highly condensed ring system  $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ .

Wie schon früher festgestellt wurde<sup>1, 2</sup>, entsteht die betainartige Verbindung  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  (**1**) als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  (**2**) zu  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  (**3**) bei erhöhter Temperatur unter Druck (I):



Verbindung **1** kann auch in Umkehrung von II durch Sublimation von **3** im Hochvak. unter  $\text{PF}_5$ -Abspaltung gewonnen werden<sup>2</sup>.

\* Früher: „Alkyliminophosphorsäuretrihalogenide 1. und 2. Mitteilung“.

\*\* Ständige Anschrift: J. M. Kanamueller, Dept. Chem., Western Michigan University, Kalamazoo (Mich.), USA.

Im Laufe unserer Arbeiten über den Einfluß von Alkalimetallfluoriden auf Reaktion I wurde auch versucht, durch Zugabe von am Gleichgewicht direkt beteiligten Stoffen eine neue Gleichgewichtslage zugunsten des Ausgangsproduktes **2** zu finden<sup>1</sup>. Arbeit unter PF<sub>5</sub>-Überdruck führt dabei tatsächlich zu einer bedeutend geringeren Ausbeute an **3**.

Ersetzt man PF<sub>5</sub> durch (CH<sub>3</sub>N)<sub>4</sub>P<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, läßt man also ein Gemisch von **1** und **2** im Bombenrohr bei 130 °C reagieren, so kommt man zu folgenden Ergebnissen:

1. Reaktion I wird nicht wesentlich beeinflusst.

2. Eine Massenbilanz aus unverbrauchtem Ausgangsprodukt **2** und dem entstandenen Salz **3** ergab, daß mehr (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> reagiert hatte, als der verbrauchten Menge an **2** entsprach.

Da **1** in **2** nur sehr schlecht löslich ist, ist der unter 1. angeführte Befund nicht erstaunlich, da ja nur sehr wenig (CH<sub>3</sub>N)<sub>4</sub>P<sub>3</sub>F<sub>7</sub> tatsächlich in homogener Phase am Gleichgewicht teilnimmt.

Die abweichende Massenbilanz wird mit der Neubildung von **2** aus **1** erklärt.

Um diesen Befund zu erhärten, wurde **1** allein im Bombenrohr auf 130 °C erhitzt. Dabei scheiden sich aus der anfangs klaren Schmelze Kristalle ab, wobei bei geeignetem apparativem Aufbau **2** abdestilliert werden kann. Aus dem festen Rückstand läßt sich durch Extraktion mit CCl<sub>4</sub> eine kristalline Substanz der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>N)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]<sub>n</sub> isolieren. Massenspektroskopische Untersuchungen ergaben für *n* den Wert 2:



Die Zusammensetzung des in CCl<sub>4</sub> unlöslichen Rückstandes konnte bisher noch nicht geklärt werden, doch scheint es sich um die Verbindung (CH<sub>3</sub>N)<sub>4</sub>P<sub>3</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sowie ein weiteres Hexafluorophosphatsalz zu handeln.

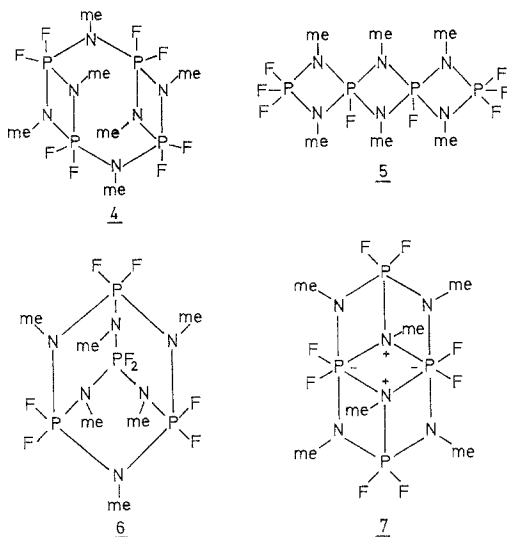
### Strukturelle Betrachtungen

Für (CH<sub>3</sub>N)<sub>6</sub>P<sub>4</sub>F<sub>8</sub> sind die Strukturen **4** bis **7** denkbar.

Auf Grund der durchgeführten Röntgenstrukturanalyse<sup>3</sup> muß der Verbindung die doppelt zwitterionische Struktur **7** zugeordnet werden: zwei Phosphoratom zeigen nahezu ideale trigonal-bipyramidale Konfiguration mit je einem Fluoratom in äquatorialer und axialer Position; zwei Phosphoratom weisen stark verzerrte oktaedrische Umgebung mit je zwei äquivalenten Fluoratom auf.

Der zentrale P—N—Viererring ist planar und enthält zwei quartäre Stickstoffatom. Bemerkenswerterweise weist er annähernd die glei-

chen Bindungswinkel ( $\sphericalangle$  NPN =  $77,3^\circ$ ,  $\sphericalangle$  PNP =  $102,7^\circ$ ) wie  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  ( $\sphericalangle$  NPN =  $77,9^\circ$ ,  $\sphericalangle$  PNP =  $102,1^\circ$ )<sup>4</sup> auf.



Auch das Massenspektrum zeigt ein für Struktur 7 typisches Aussehen. Als wichtigste Bruchstücke wurden durch „peak-matching“ gesichert:

$m/e$	rel. Int.	gefunden	berechnet	Bruchstück
450	32,72	$450,042 \pm 0,004$	450,0414	$(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8^+ = M^+$
323	100,00	$323,017 \pm 0,003$	323,0179	$(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+$
127	23,20	$127,024 \pm 0,002$	127,0236	$(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2^+$

Als stabilstes Bruchstück tritt  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+$  auf, welches aus dem Mutterion durch Verlust von  $(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2^+$  entstanden ist.  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+$  ist ebenfalls als stabilstes Bruchstück im Massenspektrum von  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  zu finden<sup>5</sup>.

### Kernresonanzspektren

Obwohl die Kernresonanzspektren wegen der schlechten Löslichkeit der Substanz in allen verwendbaren Lösungsmitteln bisher keine genaue Analyse zuließen, ist aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen von 5fach und 6fach koordiniertem Phosphor in gleichen Mengen ersichtlich: ein stark verbreitertes Pseudo-Doppeldublett mit  $\delta_{\text{P}} =$

= + 70,2 ppm und ein ebenfalls stark verbreitertes Pseudo-Triplett bei  $\delta_P = + 166,5$  ppm zeigen annähernd gleiche Intensität.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist drei Signalgruppen auf: zwei scheinbare „Doppeldoublets“ bei  $\delta_F = + 78,9$  ppm ( $\text{CFCl}_3$  als interner Standard) und  $\delta_F = + 82,8$  ppm (jeweils relative Intensität 2), die den axialen und äquatorialen Fluorkernen an den beiden Phosphoratomen mit trigonalbipyramidaler Konfiguration zugeordnet werden müssen, sowie ein breites „Pseudo-Doublet“ bei  $\delta_F = + 71,0$  ppm mit der relativen Intensität 4, das von den vier äquivalenten Fluorkernen an den zwei oktaedrisch umgebenen Phosphoratomen stammt.

## Experimenteller Teil

### Darstellung von $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$

In ein gewinkeltes Bombenrohr wurden 13,7 g (= 0,04 Mole)  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  eingefüllt. Das Ende des Bombenrohres, das die Substanz enthielt, wurde auf 130 °C erhitzt, und das andere Ende mit Luft gekühlt. Bei fortschreitender Erhitzungsdauer schieden sich aus der anfangs klaren Schmelze langsam Kristalle ab, und klare Flüssigkeit destillierte in das gekühlte Ende des Rohres. Nach 117 Stdn. wurde die Erhitzung abgebrochen, nachdem sich der gesamte Inhalt des geheizten Teiles verfestigt hatte. Die Reaktion lieferte 1,65 g (35,3%) klare Flüssigkeit, die NMR-spektroskopisch als  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  identifiziert wurde. 12 g bräunlicher Feststoff wurden mit 250 ml absol.  $\text{CCl}_4$  in der Hitze extrahiert und filtriert. Zur Entfernung von noch nicht umgesetztem  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$  wurde in das Filtrat  $\text{PF}_5$  eingeleitet und das gebildete  $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_6^+\text{PF}_6^-$  abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das weiße Rohprodukt bei 70° (Badtemp.)/ $10^{-2}$  Torr sublimiert. Schmp. 184—186°, Ausb. 2,90 g (32,3%) weiße, nadelige Kristalle.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_4\text{F}_8$  (450,13). Ber. C 16,01, H 4,03, N 18,67, P 27,52, F 33,77.  
Gef. C 15,96, H 4,02, N 18,56, P 27,70, F 33,56.

Mol.-Gew. (massenspekt.): gef.: 450.

### Massenspektrum

Das Spektrum wurde mit einem Variamat SM 1B (Varian) aufgenommen. Der relative Fehler der Intensität beträgt  $\pm 5\%$ .

$(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ :  $m/e$  (rel. Int., %).

450 (32,7), 431 (18,3), 402 (4,2), 325 (2,8), 234 (47,4), 323 (100,0), 322 (11,5), 307 (14,4), 294 (27,5), 291 (2,9), 285 (6,4), 278 (4,1), 264 (4,6), 236 (5,0), 224 (5,0), 219 (2,3), 215 (13,4), 210 (4,3), 208 (4,2), 206 (9,4), 201 (2,8), 199 (2,2), 197 (30,0), 195 (4,6), 192 (5,8), 191 (2,7), 183 (2,7), 182 (3,9), 181 (13,0), 177 (11,9), 163 (3,1), 153 (2,6), 152 (5,9), 141 (4,3), 127 (23,2), 126 (5,4), 125 (6,7), 118 (10,1), 116 (6,6), 107 (2,9), 99 (3,1), 98 (7,0), 96 (3,1), 80 (4,0), 78 (5,6), 69 (6,0), 60 (4,4), 44 (3,0), 43 (5,4), 32 (3,6), 30 (19,1), 28 (14,1), 27 (2,3), 17 (7,0).

## Kernresonanzspektren

Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem JNM-PS-100 (JEOL)-Spektrometer in Acetonitril bei 90 °C (abgeschmolzenes Probenrohr) aufgenommen. Standards:  $\text{CFCl}_3$  (intern) bzw. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern). Chemische Verschiebungen zu höheren Feldstärken als das Signal des Standards wurden mit positivem Vorzeichen versehen.

## Literatur

- <sup>1</sup> *M. Charwath, K. Utvary und J. M. Kanamueller*, *Mh. Chem.* **108**, 1093 (1977).
- <sup>2</sup> *K. Utvary und W. Czysch*, *Mh. Chem.* **103**, 1048 (1972).
- <sup>3</sup> *H. Kietaihl*, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>4</sup> *A. Almennigen, B. Andersen und E. E. Astrup*, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2179 (1969).
- <sup>5</sup> *W. Czysch*, Dissertation, Techn. Hochschule Wien (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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