

Fluordiazadiphosphetidine, 6. Mitt.

Die Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidinen mit Fluorwasserstoff

Wolfgang Meindl und Kurt Utvary*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

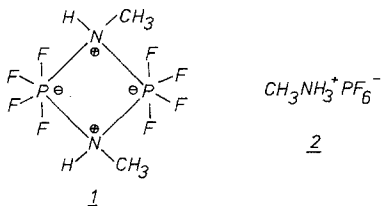
(Eingegangen 22. Mai 1978. Angenommen 31. Mai 1978)

Fluordiazadiphosphetidines VI: The Reaction of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidines With Hydrogen Fluoride

Reaction of (CH₃NPF₃)₂ with dry hydrogen fluoride yields CH₃NH₃⁺ PF₆⁻ and the new compound (CH₃NHPF₄)₂.

[Keywords: Aza; Cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N,P); Phospha; Zwitter ion]

Einfach und mehrfach zwitterionische Reaktions- und Kondensationsprodukte von Fluordiazadiphosphetidinen sind seit längerem bekannt¹⁻⁴. Durch Reaktion von (CH₃NPF₃)₂ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in Chloroform wurde die doppelt zwitterionische Verbindung **1** und als Folgeprodukt **2** erhalten:



Für **1** schlagen wir die Bezeichnung 2,2,2,2,4,4,4,4-Octafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidin vor⁵.

1 zeichnet sich gegenüber vielen anderen Fluordiazadiphosphetidinen

Tabelle 1. *NMR-Daten der Verbindungen 1 und 2*

Gruppe	1				2
	δ_{H} ppm ^a	δ_{31P} ppm ^b	J_{HH} (Hz)	J_{PH} (Hz)	δ_{H} ppm
+ NCH ₃	2,69	—	5,4	13,9	2,54
+ NH	6,93	—	—	—	—
+ PF ₄	—	—155 ^c	—	—	—
+ NH ₃	—	—	—	—	6,03

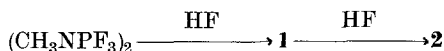
^a Interner Standard *TMS*, ^b externer Standard H₃PO₄, ^c Zentrum des Spektrums.

Tabelle 2. *Massenspektroskopische Daten von Verbindung 1*
Probentemp. 30 °C, Ionenquelle 170 °C

m/e	rel. Int. (%)	Zuordnung	für
138	14,02	CH ₃ NPF ₄ ⁺	[<i>M</i> /2 + 1] ⁺
137	100,00	CH ₄ NPF ₄ ⁺	[<i>M</i> /2] ⁺
136	93,65	CH ₃ NPF ₄ ⁺	[<i>M</i> /2 — 1] ⁺

derivaten durch hohe Stabilität gegen Feuchtigkeit aus. Erst durch längeres Kochen in Wasser tritt Zersetzung ein.

Da das freie Elektronenpaar des Ringstickstoffs durch die p π -d π -Bindungsverstärkung zum Phosphor⁶⁻⁹ nicht mehr verfügbar ist, muß für den Verlauf der Reaktion angenommen werden, daß zuerst der Angriff des Fluorid-Ions am Phosphor erfolgt und die Addition des Protons am Stickstoff den zweiten Reaktionsschritt darstellt. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die Reaktion von (CH₃NPF₃)₂ mit wasserfreiem Chlorwasserstoff, wenn überhaupt, nur extrem langsam erfolgt¹⁰. Ein Überschuß an Fluorwasserstoff führt zu einer langsamen Weiterreaktion von **1** zu Methylammoniumhexafluorophosphat (**2**).



NMR-Spektren

Verbindung **1** entspricht im $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einem $[\text{X}_4\text{A}]_2$ -System (unter der Voraussetzung von 4 äquivalenten Fluoratomen). Daher findet man im Bereich des sechsfach koordinierten Phosphors

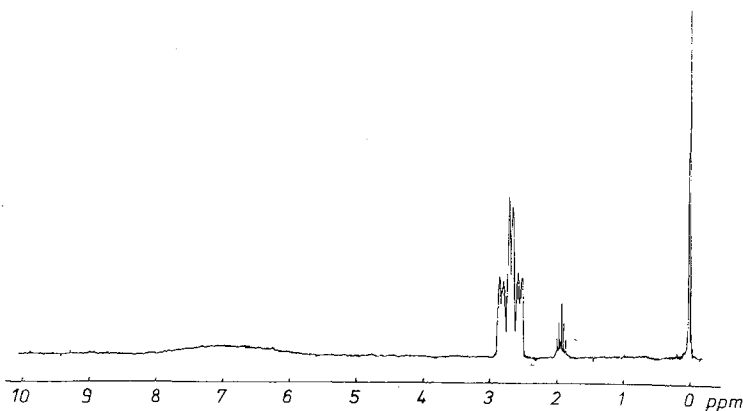


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **1** in Acetonitril- d^3

Tabelle 3. Peak-match für die wichtigsten Peaks von **1** mit PFK als Referenzsubstanz

Peak	m/e ber.	m/e gef.	Summenformel
234	233,9911	$233,9896 \pm 0,0023$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6^+$
215	214,9927	$214,9932 \pm 0,0021$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_5^+$
137	137,0018	$136,9986 \pm 0,0013$	$\text{CH}_4\text{NPF}_4^+([\text{M}/2]^+)$
136	135,9939	$135,9939 \pm 0,0013$	$\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$
118	118,0034	$118,0037 \pm 0,0011$	$\text{CH}_4\text{NPF}_3^+$
107	106,9674	$106,9677 \pm 0,0010$	PF_4^+

ein Quintett mit zusätzlicher Aufspaltung jedes Signals. Eine Analyse 1. Ordnung ist natürlich nicht möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein breites Signal bei $\delta = 6,93$ ppm (NH) und ein Triplett, dessen drei Linien in Dubletts gespalten sind ($\delta = 2,69$ ppm). Die Integration ergibt das erwartete Verhältnis von 1:3. Die Substanz **2** ergibt im ^{31}P -Spektrum ein Septett entsprechend einer PF_6^- -Gruppe und im ^1H -Spektrum ein breites Signal bei $\delta = 6,03$ ppm (NH_3) und ein Signal bei $\delta = 2,54$ ppm mit dem Integrationsverhältnis 1:1.

Massenspektrum

1 zerfällt unter den Bedingungen in der Ionenquelle spontan, so daß kein Molekülpeak auftritt. Der höchste Peak wird bei $m/e = 234$ gefunden, was einer Abspaltung von 2 Molekülen HF gleichkommt. Ein deutlicher Hinweis auf die Struktur von **1** ist die Peakgruppe $m/e = [M/2 + 1]^+$, $m/e = [M/2]^+$, $m/e = [M/2 - 1]^+$.

Experimenteller Teil

Die üblichen Maßnahmen für das Arbeiten mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen werden vorausgesetzt.

Darstellung von (CH₃NHPF₄)₂

In einem 250 ml Zweihalsrundkolben mit Gaseinleitrohr (Teflon) wurden 11 g (CH₃NPF₃)₂ (0,047 mol) in 100 ml absol. Chloroform vorgelegt und unter Rühren langsam wasserfreier Fluorwasserstoff eingeleitet. Nach etwa 10 min begann sich das Reaktionsgemisch zu erwärmen und ein weißer Feststoff fiel aus. Unter Kühlung in einem Eisbad wurde noch 10 min lang Fluorwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsgemisch anschließend 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Der abgesaugte Feststoff wurde 2 mal mit absol. Chloroform gewaschen und bei 60 °C/1 Pa sublimiert. Ausb. 10,7 g (83%), Schmp. 240—242 °C (Zers.).

C₂H₈N₂P₂F₈ (274,03).

Ber. C 8,77, H 2,94, N 10,22, P 22,62, F 55,46.

Gef. C 8,82, H 2,88, N 10,40, P 22,41, F 55,30.

Der im Sumpf verbliebene Rückstand wurde aus Acetonitril/Tetrachlorethan umkristallisiert. Ausb. 0,6 g (4%), Schmp. 245—247 °C (Zers.).

CH₆NPF₆ (177,03).

Ber. C 6,79, H 3,42, N 7,91, P 17,50, F 64,39.

Gef. C 7,02, H 3,26, N 7,81, P 17,64, F 64,50.

NMR-Spektren. Die ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer (PS 100-FT, JEOL) in Trideuteroacetonitril als Lösungsmittel aufgenommen.

Massenspektrum. Das Massenspektrum von **1** wurde mit einem Variamat SM-1-B (Varian) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Computers. Der rel. Fehler der Intensität beträgt ± 5%.

C₂H₈N₂P₂F₈ (**1**): m/e (rel. Int.): 234 (21,22), 215 (20,57), 190 (4,99), 186 (6,17), 138 (14,02), 137 (100), 136 (93,65), 129 (9,42), 118 (97,97), 117 (45,53), 116 (67,89), 114 (4,01), 107 (98,71), 88 (25,91), 85 (13,77), 69 (30,36), 59 (5,52), 44 (5,46), 32 (4,30), 31 (18,40), 30 (50,03), 29 (93,33), 28 (92,11).

Infrarotspektren. Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen.

C₂H₈N₂P₂F₈ (**1**) (in Kel-F und Nujol): 3290 (s), 2995 (w), 2930 (vw), 2735 (w), 1470 (m), 1380 (m), 1210 (s, Sch), 1125 (s, Sch), 1110 (s), 1005 (s, Sch), 880 (sst), 840 (sst), 790 (sst), 705 (s), 655 (w), 625 (w).

CH_6NPF_6 (**2**) (in Kel-F und Nujol): 3320 (s), 3280 (m), 3220 (w), 1615 (w), 1260 (w), 830 (sst, breit), 555 (s).

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2125) gedankt.

Literatur

- ¹ K. Utvary und W. Czysch, *Mh. Chem.* **103**, 1048 (1972).
- ² M. Charwath, K. Utvary und J. M. Kanamueller, *Mh. Chem.* **108**, 1359 (1977).
- ³ O. Schlak, R. Schmutzler, H. M. Schiebel, M. I. M. Wazeer und R. K. Harris, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 2153.
- ⁴ K. Utvary und M. Kubjacek, in Vorbereitung.
- ⁵ Intern. Union of Pure and Applied Chemistry Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B and C. London: Butterworths. 1969.
- ⁶ A. Almenningen, B. Andersen und E. E. Astrup, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2179 (1969).
- ⁷ H. Hess und D. Forst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **342**, 240 (1966).
- ⁸ J. W. Cox und E. R. Corey, *Chem. Comm.* **1967**, 123.
- ⁹ L. G. Hoard und R. A. Jacobson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1203.
- ¹⁰ W. Meindl und K. Utvary, unveröffentlichte Arbeiten.