

Fluordiazadiphosphetidine. 8. Mitt.

Die Photochemische Chlorierung von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidid

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 VIII: The Photochemical Chlorination of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine

Chlorination of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ with Chlorine under UV-radiation yields the new compounds $\text{CH}_3(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and $(\text{ClCH}_2\text{NPF}_3)_2$.

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

Fluordiazadiphosphetidine mit $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Substituenten am Phosphor wurden von R. Schmutzler et. al. hergestellt und beschrieben^{1,2}. Chlormethylgruppen an den Ringstickstoffatomen waren bisher nur bei den Chlordiazadiphosphetidinen bekannt^{3,4}. Zur Herstellung der gewünschten Verbindung **1** sind mehrere Wege denkbar:

a) Herstellung der analogen Chlorverbindung **2**, die auf zwei verschiedenen Wegen möglich ist^{3,4}. Besonders beachtenswert erscheint hier die Synthese von **2** nach Moeller und Westlake⁴ aus Phosphorpentachlorid und Aminomethansulfonsäure. Aus **2** könnte durch Fluorierung mit SbF_3 oder anderen Fluorierungsmitteln **1** erhalten werden. b) Herstellung von **1** aus $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (**3**) durch Chlorierung mit Chlor unter UV-Bestrahlung nach der von Drach und Zhmurova beschriebenen Methode³.

Methode a) führte nicht zu dem gewünschten Endprodukt **1**; nachdem aber Verfahren b) mit guten Ausbeuten Verbindung **1** lieferte, wurden keine weiteren Versuche unternommen, um nach Methode a) zum Ziel zu gelangen.

Setzt man für die Reaktion Chlor im Unterschuß ein, so erhält man neben unumgesetztem **3** und dem Produkt **1** auch noch die einseitig halogenierte Verbindung **4**.

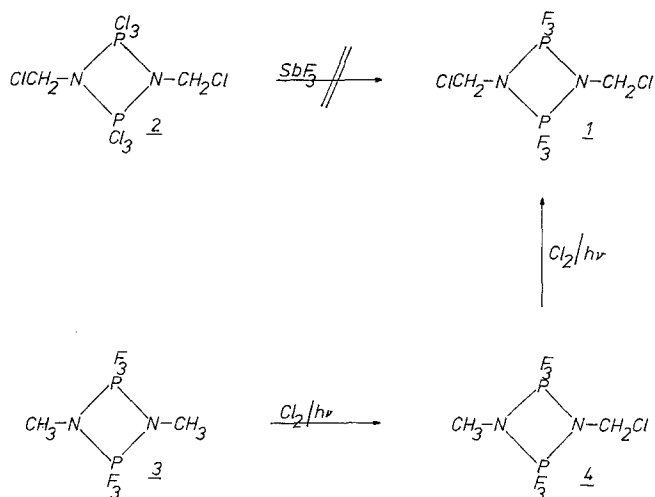


Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen **1** und **4**

Verb.	Gruppe	^1H		^{13}C	
		δ (ppm) ^a	J_{PH} (Hz)	δ (ppm) ^a	J_{CH} (Hz)
1	—CH ₂ Cl	4,84	21,8	52,6	168,8
	—CH ₃	2,68	14,2	28,5	140,8
4	—CH ₂ Cl	4,82	21,9	53	168,1

^a Interner Standard TMS.

Tabelle 2. Peak-Match für die wichtigsten Peaks der Verbindungen **1** und **4**. HTE 70°, Ionenquelle 100°

Verb.	Peak	m/e ber.	m/e gef.	Zuordnung
1	269	268,9413	$268,9486 \pm 0,0026$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6^{37}\text{Cl}^\oplus$
	267	266,9443	$266,9470 \pm 0,0026$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6^{35}\text{Cl}^\oplus$
	116	115,9877	$115,9879 \pm 0,0011$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^\oplus$
	88	87,9690	$87,9703 \pm 0,0015$	PF_3^\oplus
4	233	232,9832	$232,9836 \pm 0,0023$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6^\oplus$
	116	115,9877	$115,9890 \pm 0,0011$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^\oplus$

Kernresonanzspektren

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt erwartungsgemäß ein Triplett bei $\delta = 4,84$ ppm, das Spektrum von **4** je ein Triplett bei $\delta = 2,68$ ppm für die $-\text{CH}_3$ -Protonen und bei $\delta = 4,82$ ppm für die $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe. Die Integration ergab ein Verhältnis von 2:3. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen für **1** ein Triplett und für **4** ein Triplett und ein Quartett.

Massenspektren

Beide Verbindungen zerfallen in der Ionenquelle unter Abspaltung eines Chloratoms. Daher wurde in keinem Fall ein Molekülpeak gefunden, sondern jeweils $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ als höchste Masse im Spektrum. Beide Verbindungen zeigen bei $m/e = 116$ den 100 %-Peak welcher dem Bruchstück $[\text{PF}_3\text{NCH}_2]^+$ entspricht. Im Spektrum von **1** findet man eine Peakgruppe, die vermutlich dem Bruchstück $[\text{M}/2]^+$ zuzuordnen ist, für ein Peak-Match war allerdings die Intensität zu gering.

Experimenteller Teil

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

1,3-Bis(chlormethyl)-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (1)

In einem 500 ml Vierhalssulfierkolben wurden 50 g $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (0,21 mol) in 150 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Unter Rühren und Belichtung mittels einer UV-Tauchlampe wurde eine Lösung von 36 g Chlor (0,5 mol) in 250 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff im Laufe von 45 min zugetropft. Durch Kühlung in einem Eisbad wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 20 und 25 °C gehalten. Nach Ende der Chlorzugabe wurde noch bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung weiterbelichtet und anschließend 3 h lang trockener Stickstoff durch die Lösung geleitet. Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor lieferte 55,6 g eines braunen, teilweise kristallinen Rückstandes. Die Sublimation dieses Produktes bei 65 °C/1500 Pa ergab reines $(\text{ClCH}_2\text{NPF}_3)_2$. Ausb. 29 g (46 %), Schmp. 68—70 °C.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2\text{F}_6\text{P}_2$ (302,91).

Ber. C 7,93, H 1,33, N 9,25, Cl 23,41, F 37,65, P 20,45.

Gef. C 7,81, H 1,33, N 9,17, Cl 23,18, F 37,40, P 20,31.

1-Chlormethyl-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-3-methyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (4)

In einem 500 ml Vierhalssulfierkolben wurden 100 g $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (0,43 mol) in 100 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Unter Rühren und Belichtung mittels einer UV-Tauchlampe wurde eine Lösung von 36 g (0,5 mol) Chlor in 250 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff im Laufe einer Stunde zugetropft. Durch Kühlung in einem Eisbad wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 20 und 25 °C gehalten. Nach Ende der Chlorzugabe wurde bis zur vollständigen Entfärbung der Reaktionslösung weiterbelichtet und 3 h lang

trockener Stickstoff durchgeleitet. Das Lösungsmittel und nicht umgesetztes $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (12 g = 12%) wurden über eine 30 cm Füllkörperkolonne abdestilliert. Das im Sumpf verbliebene Produkt wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert. $K_p = 41\text{--}43^\circ\text{C}/1600\text{ Pa}$. Ausb. 48 g (42%).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{ClF}_6\text{P}_2$ (268,47).

Ber. C 8,95, H 1,88, N 10,43, Cl 13,21, F 42,46, P 23,07.

Gef. C 8,75, H 2,01, N 10,44, Cl 12,94, F 42,15, P 22,87.

Der im Sumpf verbliebene Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum sublimiert und ergab 25 g (19%) $(\text{ClCH}_2\text{NPF}_3)_2$.

Kernresonanzspektren: Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer PS-100 FT (JEOL) in Deuteriochloroform als Lösungsmittel aufgenommen.

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

Massenspektrum von 1 m/e (rel. Int. %): 269 (10,36), 267 (32,90), 152 (1,19), 150 (3,17), 116 (100), 88 (11,74), 69 (6,22), 36 (5,65), 28 (11,05).

Massenspektrum von 4 m/e (rel. Int. %): 233 (35,45), 117 (6,28), 116 (100), 107 (18,92), 104 (17,65), 85 (14,54), 69 (12,72), 58 (34,30), 43 (88,19), 36 (10,97), 29 (11,99), 28 (24,67).

Infrarotspektren: Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 Doppeltgitterspektrographen aufgenommen.

IR-Spektrum von 1 (in Nujol und Kel-F): 3075 (m), 3010 (w), 3000 (w), 2930 (vw), 1450 (s), 1270 (s), 1190 (s), 1140 (m), 1040 (m, Sch), 930 (m), 910 (s), 840 (sst), 805 (s), 750 (m), 640 (m).

IR-Spektrum von 4 (Flüssig zwischen Platten): 3060 (vw), 3000 (w), 2970 (m), 2920 (w), 2860 (w), 1460 (m), 1440 (m), 1400 (w), 1385 (m), 1305 (s), 1280 (s), 1230 (sst), 1185 (s), 1140 (w), 1120 (w), 1025 (s), 920 (sst, Sch), 855 (sst), 825 (sst), 800 (sst), 740 (m), 695 (s), 650 (m), 600 (m), 590 (w).

Dank

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

Literatur

- ¹ R. Schmutzler, Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2687.
- ² R. K. Harris, M. Lewellyn, M. I. M. Wazeer, J. R. Woplin, R. E. Dunmur, M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 61.
- ³ B. S. Drach und I. N. Zhmurova, Zh. Obshch. Khim. **37**, 892 (1967).
- ⁴ T. Moeller und A. H. Westlake, J. inorg. nucl. chem. **1967**, 957.