

## Fluordiazadiphosphetidine, 7. Mitt.

Die Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin mit mono- und bissilyliertem *N,N'*-Dimethylharnstoff

Kurt Utvary\* und Manfred Kubjacek

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

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

*Fluordiazadiphosphetidines, VII: Reaction of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidine With Mono- and Bissilylated *N,N'*-Dimethylurea*

The reaction of  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  with mono- and bissilylated *N,N'*-dimethylurea yields a crystalline solid which has been identified as a cuban-like P-N-compound with two dimethylurea-bridges. The conditions of formation and the NMR-spectra are discussed.

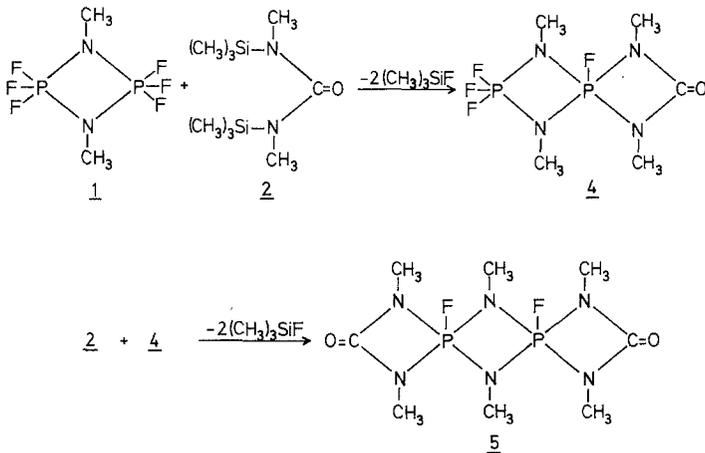
(*Keywords: Cuban-like structure, P—N compounds; Silylated *N,N'*-dimethylurea*)

Die Überführung eines P-N-Viererringsystems mit mindestens einer  $\text{PX}_3$ -Gruppe ( $X = \text{Chlor, Fluor}$ ) in ein entsprechendes Spirosystem durch Reaktion mit geeigneten bifunktionellen Verbindungen ist seit langem bekannt<sup>1-8</sup>. Als Spirosystembildner wurden bisher neben Diolen und Diaminen hauptsächlich Diamide wie *N,N'*-Dimethylharnstoff und *N,N'*-Dimethylsulfamid verwendet. Im Falle einer oder zweier  $\text{PCl}_3$ -Gruppen im Ring werden die Diamide direkt eingesetzt, wobei es unter Chlorwasserstoffabspaltung zur Bildung der entsprechenden Monospiro- bzw. Dispiro-P-N-Systeme kommt<sup>1-3</sup>. Enthält der Ring  $\text{PF}_3$ -Gruppen, werden aus Gründen der Reaktivität Dirole und Diamine als Dilithiide<sup>4-6</sup> und Diamide als Bistrimethylsilyl-derivate<sup>7,8</sup> eingesetzt. Bei allen diesen bisher bekannt gewordenen Reaktionen von Fluorverbindungen entstehen — wie bei den Chlorverbindungen — stets die entsprechenden Spiro-P-N-Systeme, wenn man den Spirosystembildner äquimolar zu den  $\text{PF}_3$ -Gruppen einsetzt<sup>4-8</sup>. Das Fluordiazadiphosphetidin  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  (**1**) wurde bis

jetzt nur mit Diamin- und Diolderivaten umgesetzt. Unsere Versuche, **1** auch mit Diamidderivaten zur Reaktion zu bringen, führten zu teilweise unerwarteten Produkten.

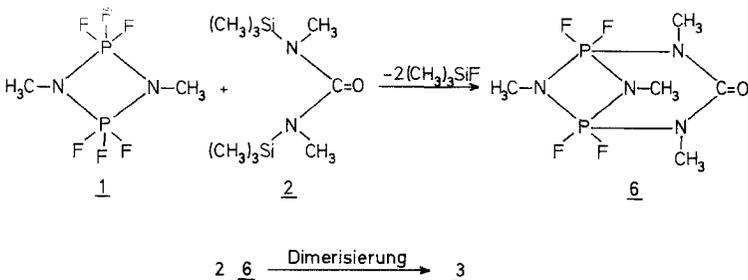
Läßt man 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin (**1**) mit *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-harnstoff (**2**) reagieren, erhält man unter (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF-Abspaltung die kuban-ähnliche P-N-Verbindung (CH<sub>3</sub>NPF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>NCONCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**). Auf Grund der bisher in der Literatur beschriebenen Ergebnisse erwarteten wir eigentlich die Bildung der Monospiroverbindung **4** bzw. in weiterer Folge der Dispiroverbindung **5**\*:

Schema 1



Statt dessen erfolgt die Zweitsubstitution am Diazadiphosphetidin offenbar transannular unter Bildung der Zwischenverbindung **6**, welche zur kuban-ähnlichen P-N-Verbindung **3** dimerisiert:

Schema 2



\* Auch durch Fluorierung der entsprechenden chloranalogen Verbindung<sup>3</sup> mit NaF, AgF<sub>2</sub> und AgF konnte **5** nicht hergestellt werden<sup>9</sup>.

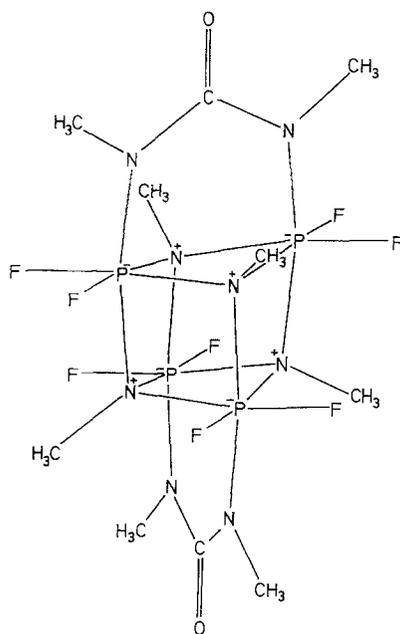
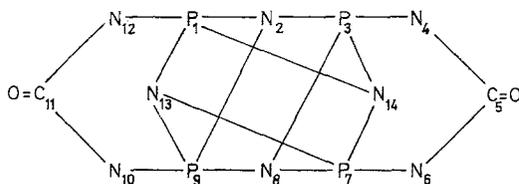


Abb. 1. Struktur von **3** unter Berücksichtigung der Bindungslängen und -winkel

*Nomenklatur der Verbindung*  $(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_4(\text{CH}_3\text{NCONCH}_3)_2$  (**3**)

Die Regeln für die Nomenklatur komplexer P-N-Systeme findet man in der IUPAC — Nomenclature of Organic Chemistry<sup>10</sup>. Nach Regel B-14 benennt man verbrückte Polyheterocyclen wie die entsprechenden verbrückten polycyclischen Kohlenwasserstoffe (Regeln A-31 und A-32), wobei die Heteroatome gemäß der Ersetzungsnomenklatur (Regel B-4) durch vorangestellte „a“-Terme (Regel B-1.1) angezeigt werden. Nach Überführung des dreidimensionalen Formelbildes in eine geeignete planare Darstellung ergibt sich für **3** folgender Name:

*Schema 3*



1,1,3,3,3,7,7,9,9-Octafluoro-2,4,6,8,10,12,13,14-octamethyl-5,11-dioxo-4,6,10,12-tetraza-2,8,13,14-tetrazonia-1 $\lambda^6$ ,3 $\lambda^6$ ,7 $\lambda^6$ ,9 $\lambda^6$ -tetraphosphatoheptacyclo[7.3.1.1<sup>3,7</sup>.0<sup>1,14</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>7,13</sup>]tetradecan.

*Durchführung der Reaktion und Mechanismus*

Bei den Versuchen, die Reaktion zu optimieren, zeigte sich bald, daß der Silylierungsgrad des eingesetzten *N,N'*-Dimethylharnstoffes eine entscheidende Bedeutung besitzt. Für die Herstellung von **2** existieren zwei Methoden, von denen nur eine zu einem reinen Produkt führt. Nach *Klebe et al.*<sup>11</sup> setzt man Methylisocyanat mit *N*-Methylhexamethyldisilazan um und erhält unter Isocyanatinsertion zu 100% bissilylierten *N,N'*-Dimethylharnstoff:



Weitere Isocyanatinsertion führt zur Bildung von bissilyliertem *N,N',N''*-Trimethylbiuret als Nebenprodukt. **2** wird eindeutig charakterisiert, und ein Schmelzpunkt von 23 °C angegeben. *Becke-Goehring* und *Weber* synthetisieren **2** aus *N,N'*-Dimethylharnstoff (**7**) und *N*-Methylhexamethyldisilazan<sup>7,8</sup>:



Die Veröffentlichung enthält außer der Angabe der Ausgangssubstanzen keine Daten<sup>8</sup>, und *Weber* gibt in seiner Dissertation lediglich an, das Produkt bei 60 °C/13 Pa sublimiert zu haben<sup>7</sup>. Diese Sublimationsangabe sowie eigene Versuche führten zu dem Schluß, daß dieses Produkt zu einem wesentlichen Teil aus nur monosilyliertem *N,N'*-Dimethylharnstoff (**8**) besteht:

Tabelle 1. *Mono- und Bistrimethylsilylderivate von N,N'-Dimethylharnstoff (7)*

Produkt	Schmp. (°C)	Reinigung	Literaturstelle
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3\text{CONHCH}_3$ ( <b>8</b> )	77—79 °C	Subl. bei 70 °C/130 Pa	Lit. <sup>12</sup>
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3]_2\text{CO}$ ( <b>2</b> )	22—23 °C	Dest. bei 57 °C/13 Pa	Lit. <sup>11</sup>

Da längeres Erhitzen von **1** und **2** zum Auftreten von Zersetzungsprodukten führt, mußten Reaktionsbedingungen gefunden werden, bei denen die Bildung von **3** besonders rasch erfolgt. In Tab. 2 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt:

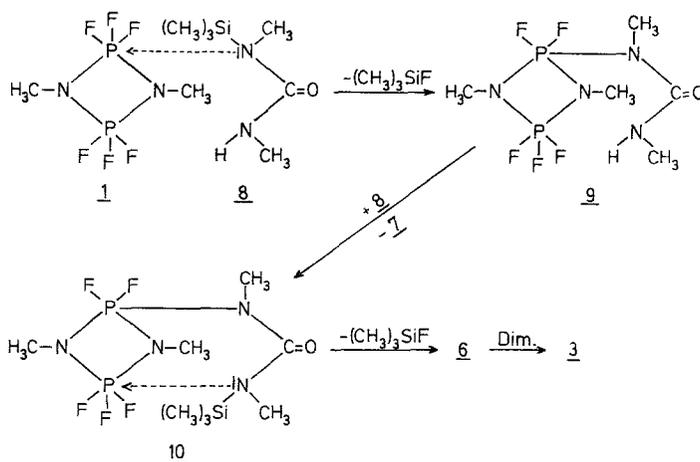
Tabelle 2. Reaktionsbedingungen bei der Synthese von **3** (Reaktionstemperatur jeweils 90°C)

Ausgangssubstanzen (äquimolar)	Reaktionszeit	Katalysator	Ausbeute (% <b>3</b> d. Th.)
<b>1</b> und <b>2</b>	5 Tage	mit CsF	15%
<b>1</b> und <b>8</b>	1 Stunde	ohne	30%
<b>1</b> , <b>2</b> und <b>8</b>	6 Stunden	ohne	60%

Besonders interessant ist die starke Reaktionsbeschleunigung beim Einsatz von **8** sowie die Tatsache, daß mit **8** überhaupt **3** entsteht. Für die Primärreaktion von **8** mit **1** sind zwei verschiedene Reaktionsmechanismen denkbar:

a) Das silylierte N-Atom von **8** reagiert mit **1** unter  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Abspaltung zur Zwischenverbindung **9**; das zweite N-Atom wird durch weiteres **8** unter Bildung der Zwischenverbindung **10** silyliert, und die Zweitsubstitution erfolgt unter erneuter  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Abspaltung. Aus dem Silylierungsmittel **8** entsteht **7**.

Schema 4



b) Das nicht silylierte N-Atom von **8** reagiert mit **1** unter HF-Abspaltung zur Zwischenverbindung **10**, welche als HF-Acceptor wirkt und unter  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Abspaltung in die Zwischenverbindung **9** umgewandelt wird; das zweite N-Atom führt die Zweitsubstitution unter erneuter HF-Abspaltung durch. Weiteres **8** acceptiert die entstehende HF unter Bildung von **7** und Abspaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ .



Daß das silylierte N-Atom in **8** wesentlich rascher reagiert als in **2** erklärt sich vermutlich aus der verschiedenen Polarität der beiden Moleküle. Als Sonde für die Elektronendichte am N-Atom benützten wir die Lage des N-Methyl-Signals im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die symmetrischen Verbindungen **2** und **7** besitzen zwei äquivalente N-Atome, wobei sich zeigt, daß das N-Methyl-Signal durch die Silylierung nur unwesentlich zu höherem Feld verschoben wird. Im durch die Asymmetrie stark polarisierten *N,N'*-Dimethyl-*N*-trimethylsilyl-harnstoff (**8**) hingegen liegt das Signal der Methylgruppe am nicht silylierten N-Atom bei tieferem Feld als in **7** und das Signal der Methylgruppe am silylierten N-Atom bei höherem Feld als in **2**. Dementsprechend liegt auch das Signal der Trimethylsilylgruppe in **8** bei tieferem Feld als in **2**. Durch die nur halbseitige Silylierung wird also die Elektronendichte am silylierten N-Atom stärker erhöht als durch eine beidseitige Silylierung; dies erklärt die besondere nucleophile Reaktivität von **8**.

Tabelle 3. *Methylgruppensignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2, 7 und 8 (CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, TMS als interner Standard)*

Verb.	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{—Si})$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{—NH})$	$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3\text{—N—Si})$	$^3\text{J}_{\text{HNCH}}$
<b>2</b>	0,22 ppm	—	2,73 ppm	—
<b>7</b>	—	2,75 ppm	—	4,90 Hz
<b>8</b>	0,25 ppm	2,81 ppm	2,68 ppm	4,65 Hz

Die besten Ausbeuten an **3** erzielt man, wenn man **1** mit äquimolaren Mengen von **2** und **8** umsetzt. Außerdem wirkt in diesem Fall **2** als Silylierungsmittel, wodurch kein *N,N'*-Dimethylharnstoff (**7**) entsteht und sich die Aufarbeitung wesentlich vereinfacht. Dieses Ergebnis erklärt auch die gute Wirkungsweise des von *Becke-Goehring* und *Weber* hergestellten Gemisches von silylierten Harnstoffen, welches sogar eine Reaktion in benzolischer Lösung ermöglicht<sup>7,8</sup>.

### Strukturelle Betrachtungen

Während Kubane mit einer Vielzahl von Elementen als Eckatomen seit langem bekannt sind, wurde die erste kuban-ähnliche P-N-Verbindung erst 1972 von *Utvary* und *Czysch* synthetisiert<sup>15</sup>. Verglichen mit **3** handelt es sich dabei um das unsubstituierte Molekül. Seit damals erschien lediglich eine einzige weitere Veröffentlichung, die eine kuban-ähnliche P-N-Verbindung zum Inhalt hat; *Pinchuk* und *Kovenya* schließen in dieser Arbeit auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen, daß die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} = \text{PCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  je

nach Temperatur und Isolierungsmethode monomer, dimer oder tetramer vorliegt und postulieren für den tetrameren Zustand eine kuban-ähnliche Struktur, ohne diese jedoch durch andere Untersuchungen zu untermauern<sup>16</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** bestätigte die von uns angenommene Struktur<sup>17</sup>. Damit liegen erstmals exakte Daten über Bindungslängen und -winkel für diese neue Verbindungsklasse vor. Besonders interessant ist die Planarität der Dimethylharnstoffbrücken. Die Brücken-N-Atome liegen also wie die N-Atome in **1**  $sp^2$ -hybridisiert

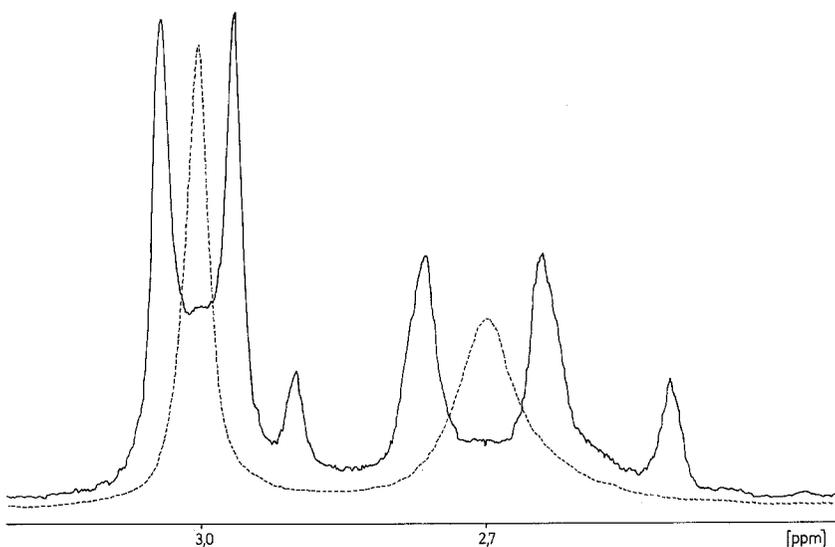


Abb. 2.  $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **3**

vor, und die starke  $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung mit den Würfel-P-Atomen äußert sich in einer P-N-Bindungslänge von nur 0,172 nm. Im Vergleich dazu betragen die P-N-Bindungslängen in **1** für die äquatoriale Bindung 0,160 nm für die axiale Bindung 0,174 nm. Der P-N-Würfel selbst ist aufgeweitet mit P-N-Bindungslängen von 0,186 nm für Bindungen parallel zur Moleküllängsachse und von 0,183 nm für Bindungen normal zur Moleküllängsachse.

Molekulargewichtsbestimmung, Massenspektrum und NMR-Spektren sind ebenfalls mit der kuban-ähnlichen Struktur von **3** im Einklang.

*Molekulargewichtsbestimmung:* Die am Dampfdruckosmometer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel durchgeführte Untersuchung ergab ein Molekulargewicht von  $552 \pm 15$  (MG berechnet = 564,236).

*Massenspektrum:* Der Molekülpeak bei  $m/e = 564$  tritt mit einer relativen Intensität von über 90% auf. Über die Interpretation des Spektrums (Zerfallsschema, Peakmuster, Umlagerungen) wird gesondert berichtet<sup>18</sup>.

*Kernresonanzspektren:* Obwohl es sich — wie die Linienverbreiterung beweist — keinesfalls um einfache Spektren handelt, lassen sie sich in erster Näherung nach 1. Ordnung interpretieren.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Ein Dublett und ein Quartett entsprechend zweier Sorten chemisch nicht äquivalenter N-Methyl-Gruppen, wobei das Dublett von den N-Methyl-Gruppen in den Dimethylharnstoffbrücken und das Quartett von den N-Methyl-Gruppen an den quartärnären Würfel-N-Atomen herrührt; durch Phosphorentkopplung erhält man erwartungsgemäß zwei Singulets (Abb. 2).

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum: ein Dublett durch Kopplung der äquivalenten Fluoratome mit dem jeweils benachbarten Phosphoratom.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum: ein Triplett im sechsfach koordinierten Bereich entsprechend einer einzigen Sorte von Phosphoratomen, von denen jedes von zwei Fluoratomen umgeben ist.

Tabelle 4. NMR-Parameter von **3**<sup>a</sup>

Chemische Verschiebungen [ppm]		Kopplungskonstanten [Hz]	
$\delta_{\text{H}}(\text{N}_{\text{b}}\text{CH}_3)$	3,0	$^1J_{\text{PF}}$	890
$\delta_{\text{H}}(\text{N}_{\text{w}}\text{CH}_3)$	2,7	$^2J_{\text{PNCO}}$	14,6
$\delta_{\text{F}}$	—75,4	$^3J_{\text{PN}_{\text{b}}\text{CH}}$	8,2
$\delta_{\text{P}}$	—173,6	$^3J_{\text{PN}_{\text{w}}\text{CH}}$	14,2
$\delta_{\text{C}}(\text{C}=\text{O})$	155,2		
$\delta_{\text{C}}(\text{N}_{\text{b}}\text{CH}_3)$	34,0		
$\delta_{\text{C}}(\text{N}_{\text{w}}\text{CH}_3)$	32,8		

<sup>a</sup> b: Brücke; w: Würfel.

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Es werden drei Signale entsprechend den drei verschiedenen Sorten von C-Atomen in **3** erhalten. Während die C-Atome von N-CH<sub>3</sub> (Brücke) und N-CH<sub>3</sub> (Würfel) nur verbreiterte Signale, aber keine meßbare P-C-Kopplung geben, ist das Signal des C=O-Kohlenstoffes in ein Triplett gespalten. Dies scheint ein weiterer Hinweis auf ein  $\pi$ -ähnliches System in den Dimethylharnstoffbrücken zu sein.

### Experimenteller Teil

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

#### Darstellung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_4(\text{CH}_3\text{NCONCH}_3)_2$ (**3**)

9,6 g (41 mmol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  (**1**), 9,5 g (41 mmol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3]_2\text{CO}$  (**2**) und 6,6 g (41 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3\text{CONHCH}_3$  (**8**) werden in einem auf 90 °C thermostatierten Ölbad unter Rühren bis zum Ende der  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Entwicklung erhitzt (etwa 6 h). Man versetzt die Reaktionsmasse mit 25 ml absol. Benzol und saugt nach 24 h den kristallinen Feststoff ab. Ausb. 7 g (12,4 mmol) **3** (60% d. Th.).

Ein analysenreines Produkt erhält man durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder durch Sublimation bei 130 °C/1 Pa. Schmp. 194—195 °C (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{F}_8\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_4$  (564,236). Ber. C 21,29, H 4,29, N 19,86, P 21,96, F 26,94.  
Gef. C 21,29, H 4,32, N 19,79, P 22,25, F 26,67.

Die Substanz wird durch Luftfeuchtigkeit nicht angegriffen. Sie ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  gut löslich, in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CCl}_4$  und Benzol dagegen schlecht. Sie kristallisiert in Form von Solvaten aus, die beim Trocknen wieder zerfallen. Beim Sublimieren erhält man trikline Kristalle.

*NMR-Spektren:* Die NMR-Spektren wurden mit einem JNM-PS-100 (JEOL)-Multikernspektrometer mit *Fourier*-Transform-Zusatz aufgenommen. Verschiebungen zu tieferer Frequenz als der des Standards wurden mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Tabelle 5. *NMR-Aufnahmebedingungen für 3*

Kernsorte	Rohrdurchmesser	Lösungsmittel	Standard	intern/ extern	Aufnahmefrequenz
$^1\text{H}$	5 mm	$\text{CDCl}_3$	<i>TMS</i>	intern	100,0 MHz
$^{19}\text{F}$	5 mm	$\text{CDCl}_3$	$\text{CFCl}_3$	intern	94,1 MHz
$^{31}\text{P}$	8 mm	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ $\text{CDCl}_3$	5% $\text{H}_3\text{PO}_4$ in $\text{H}_2\text{O}$	extern	40,5 MHz
$^{13}\text{C}$	10 mm	$\text{CDCl}_3$	<i>TMS</i>	intern	25,1 MHz

*Infrarotspektren:* Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen.

$(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_4(\text{CH}_3\text{NCONCH}_3)_2$  (**3**) in KEL-F und Nujol: 3035 (w), 2980 (m, Sch), 2920 (w), 2840 (w), 1655 (sst), 1532 (w), 1463 (m), 1442 (m), 1421 (m), 1330 (sst), 1250 (m), 1150 (w, Sch), 1069 (sst), 988 (st), 860 (sst), 847 (st), 826 (sst), 798 (st), 766 (sst, Sch), 629 (st), 598 (w), 516 (w), 461 (st), 402 (m), 365 (m, Sch)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Dank

Wir danken für die Förderung dieser Arbeit dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2125).

## Literatur

- <sup>1</sup> *M. Becke-Goehring* und *H. J. Wald*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 88 (1969).
- <sup>2</sup> *P. B. Hormuth*, Dissertation, Heidelberg, 1968.
- <sup>3</sup> *M. Becke-Goehring* und *H. Schwind*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **372**, 285 (1970).
- <sup>4</sup> *W. Meindl* und *K. Utvary*, in Vorbereitung.
- <sup>5</sup> *O. Schlak*, Dissertation, Braunschweig, 1974.
- <sup>6</sup> *O. Schlak*, *R. Schmutzler*, *H. M. Schiebel*, *M. I. M. Wazeer* und *R. K. Harris*, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 2153.
- <sup>7</sup> *H. Weber*, Dissertation, Heidelberg, 1968.
- <sup>8</sup> *M. Becke-Goehring* und *H. Weber*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**, 185 (1969).
- <sup>9</sup> *M. Kubjacek* und *K. Utvary*, unveröffentlichte Arbeiten.
- <sup>10</sup> I.U.P.A.C., *Nomenclature of Organic Chemistry*. London: Butterworths. 1969.
- <sup>11</sup> *J. F. Klebe*, *J. B. Bush, jr.*, und *J. E. Lyons*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4400 (1964).
- <sup>12</sup> *P. L. de Benneville* und *M. J. Hurwitz*, US-Pat. 2 876 209 (1959).
- <sup>13</sup> *W. Meindl* und *K. Utvary*, *Mh. Chem.* **110**, 129 (1979).
- <sup>14</sup> *J. F. Klebe*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3399 (1964).
- <sup>15</sup> *K. Utvary* und *W. Czysch*, *Mh. Chem.* **103**, 1048 (1972).
- <sup>16</sup> *A. M. Pinchuk* und *V. A. Kovenya*, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 705 (1974).
- <sup>17</sup> *H. Völlenkle*, in Vorbereitung.
- <sup>18</sup> *K. Utvary*, *M. Kubjacek* und *K. Varmuza*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.