

**Fluordiazadiphosphetidine, 10. Mitt.¹:
Die Reaktion von 1,3-Dialkyl-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-
1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidinen mit *N*-Trimethylsilyl-
methylamin**

Manfred Kubjacek und Kurt Utvary*

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

*(Eingegangen 4. Juni 1980. Revision 10. September 1980.
Angenommen 12. September 1980)*

*Fluorodiazadiphosphetidines, X: Reaction of 1,3-Dialkyl-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-
1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidines with *N*-Trimethylsilyl-methylamine*

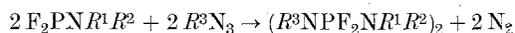
Reaction of $(RNPf_3)_2$ compounds ($R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, i-C_4H_9$) with *N*-trimethylsilyl-methylamine leads to nucleophilic substitution of one or two fluorine atoms by the methylamino group, depending on the molar amounts of the reactants. In the case of $R = CH_3$, two by-products are formed: in the first step a compound with coordination numbers IV, V and VI for the three phosphorus atoms in $C_5H_{17}F_7N_5P_3$ and in the second step a monospirofluorodiazaz-λ⁵, λ⁵-diphosphetidine.

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

Einleitung

Über die Synthese bis(alkylamino)substituierter Fluorodiazaz-λ⁵, λ⁵-diphosphetidine wurde bis jetzt wenig bekannt²⁻⁴. Prinzipiell sind folgende Synthesewege möglich:

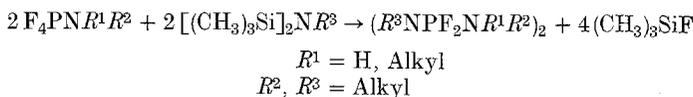
1. *Reaktion von Aminofluorophosphinen mit Alkylaziden:*



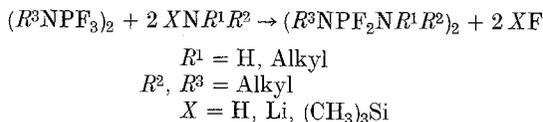
$R^1 = H, \text{ Alkyl}$

$R^2, R^3 = \text{Alkyl}$

2. *Reaktion von Aminofluorophosphinen mit N-Alkyl-hexamethyldisilazanen:*



3. *Nucleophile Substitution an Hexafluorodiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetiden:*



Methode 3 besitzt zwei wesentliche Vorteile: die Ausgangsverbindungen sind leicht zugänglich, und es können auf diesem Wege neben bis- auch mono-, tris- und tetrakis(alkylamino)substituierte Fluorodiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine hergestellt werden.

In dieser Arbeit soll über die Ergebnisse der Reaktion von $(\text{R}^3\text{NPF}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$) berichtet werden*. Als Reagens wurde *N*-Trimethylsilyl-methylamin verwendet, da es sich bei dieser Verbindung um das einfachste stabile Ammoniakderivat mit einer Trimethylsilylgruppe handelt. Es zeigte sich, daß es trotz der NH-Gruppe im Reagens zu keiner Abspaltung von HF kommt; in allen Fällen wird ausschließlich Fluorotrimethylsilan freigesetzt. Die ersten beiden Substitutionsstufen laufen exotherm innerhalb weniger Sekunden ab; eine weitergehende Substitution erfordert längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen.

Die methylaminosubstituierten Fluorodiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine sind auch bei höheren Temperaturen stabil. Die Methylaminogruppe besitzt für einen weiteren nucleophilen Angriff am Phosphor keine ausreichende Basizität mehr. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die scharfe NH-Bande im IR-Spektrum zwischen 3450 und 3500 cm^{-1} .

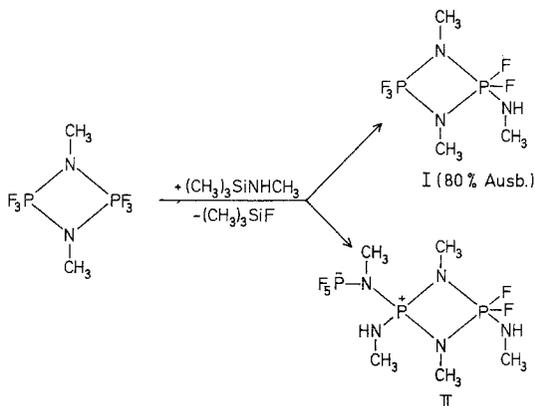
Ergebnisse und Diskussion

Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit N-Trimethylsilyl-methylamin

Beim äquimolaren Umsatz von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit *N*-Trimethylsilyl-methylamin wurde neben dem erwarteten Monosubstitutionsprodukt I

* Über die Reaktionen von $(\text{R}^3\text{NPF}_3)_2$ mit HNR^1R^2 befindet sich eine Publikation in Vorbereitung⁵.

eine zweite Verbindung erhalten. Es handelt sich dabei um einen kristallinen, nicht sublimierbaren Feststoff, dem wir auf Grund der Analyse und der Kernresonanzspektren die Struktur II zuschreiben.



Verbindung II besitzt im ³¹P-{¹H}-NMR-Spektrum drei flächengleiche Signalgruppen:

λ⁴-Bereich: Multiplett ohne ¹J_{PF}-Kopplung entsprechend einer >P⁺<-Gruppe.

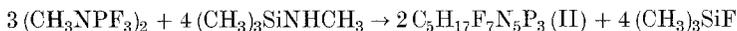
λ⁵-Bereich: ein Doppeltriplett entsprechend einer >PF₂-Gruppe mit einer Kopplung ²J_{pp}.

λ⁶-Bereich: Multiplettstruktur entsprechend einer >PF₅-Gruppe.

II ist unseres Wissens die erste bisher synthetisierte Verbindung, die drei Phosphoratome mit den Koordinationszahlen IV, V und VI enthält; eine PNP-N-Ringverbindung mit einem λ⁴- und einem λ⁵-Phosphoratom dürfte gleichfalls bis jetzt unbekannt gewesen sein.

Über die Bildungsreaktion von II läßt sich derzeit nur aussagen, daß es sich wahrscheinlich um keine Folgereaktion von I, sondern um einen zur Bildung von I parallelen Reaktionsverlauf handelt. II bildet sich nämlich weder beim Erhitzen von I¹³, noch bei der Reaktion von I mit *N*-Trimethylsilyl-methylamin noch durch Reaktion von I mit (CH₃NPF₃)₂¹³ oder bei der Reaktion von (CH₃NPF₃)₂ mit Methylamin⁵.

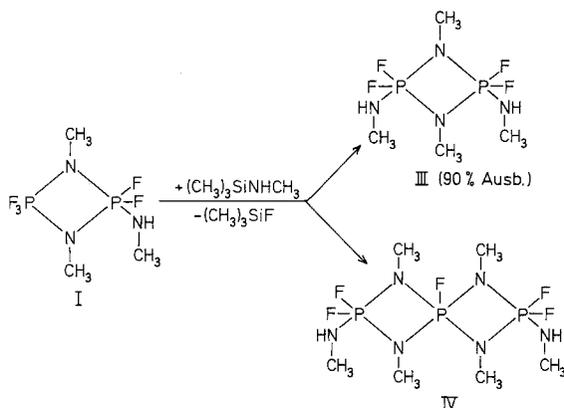
Von der Stöchiometrie her kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Unter Zugrundelegung dieser Gleichung beträgt die Ausbeute an II etwa 10% d. Th. bezogen auf (CH₃NPF₃)₂.

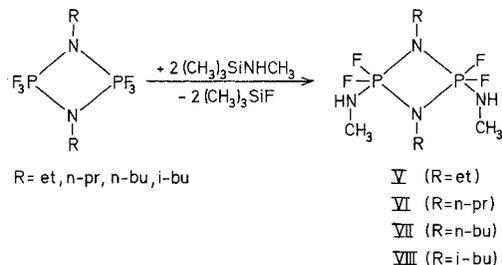
Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHCH}_3$ (I) mit *N*-Trimethylsilyl-methylamin

Bei einem weiteren Umsatz der monoaminierten Verbindung $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHCH}_3$ (I) mit *N*-Trimethylsilyl-methylamin wurde neben dem erwarteten Disubstitutionsprodukt III ein Nebenprodukt IV erhalten. Anhand der Analyse, des Massenspektrums und der NMR-Spektren konnte die neue Verbindung als Spirofluorodiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidin(IV) identifiziert werden.



Reaktion von $(\text{RNPF}_3)_2$ ($R = \text{et}, \text{}^n\text{pr}, \text{}^n\text{bu}, \text{}^i\text{bu}$) mit *N*-Trimethylsilyl-methylamin

Auch Hexafluorodiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine mit anderen Substituenten als Methyl am Stickstoffatom reagieren mit *N*-Trimethylsilyl-methylamin in prinzipiell gleicher Weise. Beim Umsatz von $(\text{RNPF}_3)_2$ ($R = \text{et}, \text{}^n\text{pr}, \text{}^n\text{bu}, \text{}^i\text{bu}$) mit der doppeltmolaren Menge an *N*-Trimethylsilyl-methylamin wurden die disubstituierten Verbindungen V—VIII in guten Ausbeuten erhalten. Allerdings konnten in keinem Fall die den Nebenprodukten II und IV bei $R = \text{me}$ entsprechenden Verbindungen isoliert werden.



Massenspektren

Symmetrische Fluordiazadiphosphetidine besitzen ein charakteristisches Fragmentierungsmuster^{6, 7}: Die bei der Molekülhalbierung gebildeten Peaks dominieren die Spektren; zusätzlich zum $M/2$ -Peak von eher geringer Intensität tritt ein $(M/2 + 1)$ -Peak als Basispeak auf, und auch der $(M/2 - 1)$ -Peak übertrifft den $M/2$ -Peak noch an Intensität. Mit zunehmender Länge des Alkylrestes am Ringstickstoff werden die Spektren aber komplizierter (III, V, VI, VII und VIII). Spektrumprägend ist hier nach wie vor die bei der Molekülhalbierung entstehende Signalgruppe, der $(M/2 + 1)$ -Peak ist jeweils der Basispeak der Spektren. Im Unterschied zu anderen symmetrisch disubstituierten Verbindungen findet sich ein verhältnismäßig starker $(M/2 + 2)$ -Peak, der den $M/2$ - und zum Teil auch den $(M/2 - 1)$ -Peak an Intensität übertrifft. An Bedeutung gewinnt hier jedoch die α -Spaltung der Alkylseitenkette, wie Tabelle 1 zeigt. Das durch α -Spaltung und Halbierung gebildete charakteristische Bruchstückion 127^+ tritt jeweils als zweithöchster Peak in den Spektren auf.

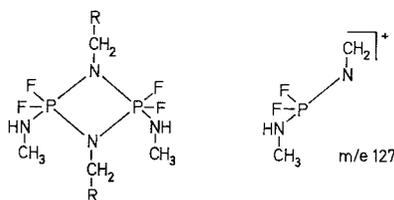


Tabelle 1. Wichtige Peaks in den Massenspektren der Verbindungen III, V, VI, VII und VIII (Intensitäten in % zum Basispeak)

Peak	III $R = H$	V $R = CH_3$	VI $R = C_2H_5$	VII $R = n-C_3H_7$	VIII $R = i-C_3H_7$
M	23	12	2	4	1
$M-R$	—	—	19	13	29
$m/e\ 127$	38	45	40	28	43
$M/2 + 2$	11	7	8	11	8
$M/2 + 1$	100	100	100	100	100
$M/2$	9	2	1	2	1
$M/2 - 1$	38	8	5	4	4

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

Experimenteller Teil

Alle hergestellten Verbindungen sind feuchtigkeitsempfindlich; es mußte daher unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und mit absoluten Lösungsmitteln gearbeitet werden. *N*-Trimethylsilyl-methylamin wurde aus Chlortrimethylsilan und Methylamin hergestellt⁸. 1,3-Dialkyl-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine wurden durch Fluorierung der entsprechenden Hexachlorverbindungen mit SbF₃ erhalten⁹⁻¹².

2,2,2,4,4-Pentafluoro-1,3-dimethyl-4-methylamino-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin(I) und *N*-[2,2-Difluoro-1,3-dimethyl-2,4-bis(methylamino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazaphosphaphosphonetidin-4-io]-*N*-methylaminopentafluorophosphat (II)

26 g (0,253 mol) *N*-Trimethylsilyl-methylamin wurden unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser zu 60 g (0,256 mol) (CH₃NPF₃)₂ zugetropft. Nach Ende der exothermen Reaktion wurde noch 1 h nachgerührt. Dann wurde der kristalline Feststoff abgesaugt, und das Filtrat im Hochvakuum einer fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute an I: 38 g (0,155 mol), das sind 60% d. Th. Kp. = 32 °C/10 Pa; n_D^{20} = 1,3880.

C₃H₁₀F₅N₃P₂ (*M* = 245,072).

Ber. C 14,70, H 4,11, N 17,15, P 25,28, F 38,76.

Gef. C 14,88, H 4,15, N 17,26, P 25,11, F 38,70.

Der kristalline Feststoff (9,3 g) wurde bei 70 °C/1 Pa von leichtflüchtigen Anteilen (I und III) gereinigt und dann aus CH₂Cl₂ (ca. 30 ml) umkristallisiert. Nach mehrtägigem Stehen bei -25 °C wurden die Kristalle abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute an II: 6 g (16,1 mmol). Fp. = 110—113 °C/Zersetzung.

C₅H₁₇F₇N₅P₃ (*M* = 373,134).

Ber. C 16,09, H 4,59, N 18,77, P 24,90, F 35,64.

Gef. C 16,08, H 4,67, N 18,64, P 24,79, F 35,34.

2,2,4,4-Tetrafluoro-1,3-dimethyl-2,4-bis(methylamino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (III) und 2,2,4,6,6-Pentafluoro-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-bis(methylamino)-1,3,5,7-tetraza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphospha-spiro[3.3]heptan (IV)

13 g (0,126 mol) *N*-Trimethylsilyl-methylamin wurden unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser zu 31 g (0,126 mol) (CH₃NP)₂F₅NHCH₃ (I) zuge- tropft. Gegen Ende der exothermen Reaktion kam es zu einer völligen Verfestigung des Reaktionsgemisches. Durch fraktionierte Hochvakuumsublimation bei 70 °C/5 Pa und bei 90 °C/5 Pa wurde das Feststoffgemenge in die zwei Verbindungen III und IV aufgetrennt. Ausbeute an III: 28 g (0,11 mol), das sind 87% d. Th. Sublimationstemperatur: 60—70 °C/5 Pa. Fp. = 119—121 °C.

C₄H₁₄F₄N₄P₂ (*M* = 256,124).

Ber. C 18,76, H 5,51, N 21,87, P 24,19, F 29,67.

Gef. C 18,76, H 5,49, N 21,71, P 23,91, F 29,40.

Ausbeute an IV: 2 g (5,5 mmol). Sublimationstemperatur: 80—90 °C/5 Pa. Fp. = 130—132 °C/Zersetzung.

C₆H₂₀F₅N₆P₃ (*M* = 364,180).

Ber. C 19,79, H 5,54, N 23,08, P 25,52, F 26,08.

Gef. C 19,84, H 5,50, N 23,13, P 25,53, F 25,76.

1,3-Dialkyl-2,2,4,4-tetrafluoro-2,4-bis(methylamino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine (RNPF₂NHCH₃)₂; V (R = C₂H₅); VI (R = n-C₃H₇); VII (R = n-C₄H₉); VIII (R = i-C₄H₉)

Zum entsprechenden Fluordiaza-λ⁵,λ⁵-diphosphetidin (RNPF₃)₂ wurde unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser die doppelt molare Menge *N*-Trimethylsilyl-methylamin zugetropft. Gegen Ende der exothermen Reaktion kam es zu einer weitgehenden Verfestigung des Reaktionsgemisches. Nach Stehen über Nacht wurden die Produkte durch mehrmalige Hochvakuumsublimation von öligen Verunreinigungen abgetrennt. Die Verbindung VIII mußte nach einer sublimativen Vorreinigung aus Ether umkristallisiert werden.

Tabelle 2. Experimentelle Daten für die Verbindungen V—VIII

Verbindung	sublimiert bei	Ausbeute	Fp.
V	55 °C/5 Pa	90% d. Th.	118—120 °C
VI	50 °C/5 Pa	75% d. Th.	95—96 °C
VII	65 °C/5 Pa	60% d. Th.	96—97 °C
VIII	(75 °C/5 Pa)*	70% d. Th.	112—114 °C

* Anschließend aus Ether umkristallisiert.

Tabelle 3. Analysendaten für die Verbindungen V—VIII

			%C	%H	%N	%P	%F
V	C ₆ H ₁₈ F ₄ N ₄ P ₂	Ber.	25,36	6,38	19,72	21,80	26,74
R = C ₂ H ₅	(M = 284,178)	Gef.	25,36	6,52	19,64	21,65	26,22
VI	C ₈ H ₂₂ F ₄ N ₄ P ₂	Ber.	30,77	7,10	17,94	19,84	24,34
R = n-C ₃ H ₇	(M = 312,232)	Gef.	30,84	7,19	17,97	19,66	24,15
VII	C ₁₀ H ₂₆ F ₄ N ₄ P ₂	Ber.	35,30	7,70	16,46	18,20	22,33
R = n-C ₄ H ₉	(M = 340,286)	Gef.	35,46	7,70	16,46	18,25	22,18
VIII	C ₁₀ H ₂₆ F ₄ N ₄ P ₂	Ber.	35,30	7,70	16,46	18,20	22,33
R = i-C ₄ H ₉	(M = 340,286)	Gef.	35,24	8,12	16,19	18,23	22,24

Infrarotspektren

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

Verbindung I (flüssig zwischen Platten):

3 478 (m), 2 960 (m), 2 910 (w), 2 841 (w), 1 475 (w), 1 422 (m, Sch), 1 240 (sst), 1 194 (st), 1 144 (m), 1 130 (m), 931 (st), 890 (st, Sch), 829 (st), 807 (m), 754 (st), 722 (w), 627 (w), 593 (w), 540 (st), 520 (st, Sch) cm⁻¹.

Verbindung II (KEL-F, Nujol):

3 445 (st), 2 973 (m, Sch), 2 911 (w), 2 842 (w), 1 481 (w, Sch), 1 437 (m), 1 425 (m), 1 376 (m), 1 346 (w), 1 306 (w), 1 215 (st), 1 134 (m, Sch), 1 105 (m), 1 079 (m), 951 (st), 915 (m), 875 (m, Sch), 854 (st), 810 (sst, Sch), 760 (sst), 687 (m), 658 (w), 607 (w), 577 (w, Sch), 546 (st), 531 (st), 502 (m), 480 (w) cm^{-1} .

Verbindung III (KEL-F, Nujol):

3 480 (st), 2 960 (m), 2 907 (w), 2 839 (w), 1 437 (m, Sch), 1 422 (m), 1 345 (w), 1 223 (sst), 1 187 (st), 1 140 (st, Sch), 920 (st), 900 (st), 844 (sst), 796 (st), 721 (st), 579 (m), 540 (m, Sch), 490 (m), 440 (m) cm^{-1} .

Verbindung IV (KEL-F, Nujol):

3 470 (m), 2 955 (w, Sch), 2 895 (w), 2 822 (w), 1 469 (w), 1 415 (m, Sch), 1 220 (st), 1 180 (st), 1 146 (m), 1 126 (m), 891 (sst), 840 (st, Sch), 780 (st), 764 (st), 741 (m), 700 (w), 632 (w), 531 (m), 519 (m), 488 (w, Sch), 448 (w) cm^{-1} .

Verbindung V (KEL-F, Nujol):

3 471 (st), 2 978 (m, Sch), 2 841 (w), 1 468 (w), 1 430 (m, Sch), 1 379 (w), 1 319 (w), 1 317 (m), 1 183 (sst), 1 169 (st), 1 135 (st), 1 082 (w), 970 (m), 912 (st, Sch), 868 (st), 850 (st), 784 (sst), 761 (st), 714 (st), 580 (w), 563 (st), 516 (st), 458 (m) cm^{-1} .

Verbindung VI (KEL-F, Nujol):

3 465 (st), 2 971 (m, Sch), 2 881 (w), 2 840 (w), 1 472 (w, Sch), 1 422 (m, Sch), 1 384 (w, Sch), 1 345 (w), 1 327 (m), 1 268 (w), 1 196 (sst), 1 169 (m), 1 150 (st), 1 130 (m), 1 026 (w), 960 (st), 897 (w), 872 (st), 848 (st), 813 (st), 742 (m), 707 (st), 610 (m), 561 (st), 517 (m), 456 (w), 400 (w) cm^{-1} .

Verbindung VII (KEL-F, Nujol):

3 470 (st), 2 961 (st, Sch), 2 878 (m), 2 841 (w), 1 472 (w), 1 453 (w), 1 440 (w), 1 423 (m), 1 378 (w, Sch), 1 328 (w), 1 271 (m), 1 240 (w), 1 188 (sst, Sch), 1 169 (m), 1 149 (st, Sch), 1 115 (w), 1 012 (st), 967 (m), 900 (st), 854 (st), 820 (st, Sch), 782 (m), 730 (st), 720 (st), 613 (w), 556 (st, Sch), 510 (m) cm^{-1} .

Verbindung VIII (KEL-F, Nujol):

3 468 (m), 2 962 (m, Sch), 2 931 (m), 2 874 (w), 2 840 (w), 1 472 (w), 1 456 (w), 1 429 (w, Sch), 1 370 (w), 1 347 (w), 1 301 (w), 1 205 (sst), 1 160 (st), 1 145 (st), 1 121 (m), 989 (st), 931 (w), 879 (st), 838 (sst), 812 (st), 794 (st), 729 (sst), 617 (w), 567 (m), 509 (m), 453 (w, Sch) cm^{-1} .

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT SM1B-Gerät aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der relative Fehler der Intensitäten $\pm 5\%$. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei einer Proben temperatur von 15 °C (für die Verbindungen III, V, VI und VII) bzw. von 40 °C (für die Verbindungen IV und VIII); Verbindung I wurde mit Hilfe eines HTU-Behälters (80 °C) eingeführt. Die Temperatur der Ionenquelle lag zwischen 170 °C und 200 °C, Peaks mit einer relativen Intensität $< 3\%$ sind nicht angeführt.

$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHCH}_3$ (I) [m/e (rel. Int. %)]:

245 (10), 226 (15), 215 (26), 199 (6), 129 (6), 128 (66), 127 (46), 118 (14), 116 (10), 109 (4), 99 (6), 98 (9), 80 (3), 78 (3), 69 (7), 43 (5), 42 (6), 32 (7), 30 (100), 29 (4), 28 (46).

$(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{NHCH}_3)_2$ (III):

256 (23), 237 (17), 227 (4), 226 (69), 212 (5), 210 (9), 208 (4), 197 (5), 182 (7), 153 (4), 139 (9), 130 (11), 129 (100), 128 (9), 127 (38), 118 (7), 114 (3), 110 (5), 109 (5), 100 (3), 99 (5), 98 (14), 80 (7), 78 (3), 69 (8), 59 (3), 43 (3), 42 (17), 32 (7), 31 (4), 30 (70), 29 (4), 28 (44), 27 (4).

$\text{CH}_3\text{NHF}_2\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{NHCH}_3$ (IV):

364 (18), 345 (6), 334 (34), 237 (74), 236 (82), 235 (6), 226 (6), 217 (19), 208 (98), 207 (6), 206 (27), 192 (9), 188 (11), 177 (37), 163 (8), 138 (7), 137 (8), 129 (100), 127 (16), 110 (10), 109 (11), 98 (7), 91 (6), 80 (15), 78 (7), 60 (10), 43 (6), 42 (12), 32 (23), 30 (50), 28 (99).

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NPF}_2\text{NHCH}_3)_2$ (V):

284 (12), 265 (4), 254 (18), 226 (10), 212 (4), 198 (5), 167 (6), 163 (4), 157 (4), 144 (7), 143 (100), 141 (8), 129 (5), 127 (45), 115 (10), 114 (3), 98 (5), 69 (4), 44 (8), 42 (8), 32 (11), 30 (7), 29 (5), 28 (50), 27 (4).

$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NPF}_2\text{NHCH}_3)_2$ (VI):

283 (19), 282 (7), 240 (7), 212 (4), 198 (4), 158 (8), 157 (100), 155 (5), 127 (40), 115 (10), 98 (3), 43 (4), 42 (7), 41 (5), 32 (10), 30 (5), 28 (40), 27 (4).

$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NPF}_2\text{NHCH}_3)_2$ (VII):

340 (4), 310 (7), 297 (13), 268 (3), 254 (5), 213 (5), 212 (5), 210 (3), 198 (3), 193 (9), 181 (4), 180 (3), 172 (11), 171 (100), 169 (4), 164 (4), 163 (13), 162 (14), 160 (3), 131 (6), 129 (8), 127 (28), 125 (6), 119 (5), 115 (12), 109 (3), 69 (21), 43 (9), 42 (8), 41 (5), 39 (5), 32 (16), 30 (12), 29 (10), 28 (100), 27 (3).

$(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NPF}_2\text{NHCH}_3)_2$ (VIII):

297 (29), 212 (3), 198 (3), 180 (5), 172 (8), 171 (100), 169 (4), 129 (5), 127 (43), 115 (14), 98 (4), 57 (4), 42 (7), 41 (6), 30 (5), 29 (6), 28 (7).

Tabelle 4. NMR-Daten der Verbindungen III und V—VIII

Verbindung	$\delta_{\text{H}}(\text{NHCH}_3)^{\text{b}}$	J_{HNCH}	δ_{P}	$\delta_{\text{P}}^{\text{c}}$	$ \text{N}_{\text{PF}} ^{\text{d}}$
III	2,65 ppm	4,6 Hz	—75,3 ppm	—68,1 ppm	803 Hz
V	2,62 ppm	— ^a	—71,9 ppm	—66,0 ppm	808 Hz
VI	2,63 ppm	4,4 Hz	—71,9 ppm	—66,3 ppm	808 Hz
VII	2,63 ppm	4 Hz	—71,9 ppm	—66,4 ppm	806 Hz
VIII	2,63 ppm	— ^a	—70,9 ppm	—66,3 ppm	803 Hz

^a Nicht entnehmbar; ^b $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$; ^c $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$; ^d $|\text{N}_{\text{PF}}| = |^1J_{\text{PF}} + ^3J_{\text{PF}}|$.

Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer (JNM-PS-100-FD) aufgenommen. Verschiebungen zu tieferen Frequenzen (bezogen auf den Standard) wurden mit negativen Vorzeichen versehen. Das Lösungsmittel war in allen Fällen Deuteriochloroform. Standardsubstanzen: *TMS* (^1H), CFCl_3 (^{19}F), 5% H_3PO_4 wäbr. (^{31}P).

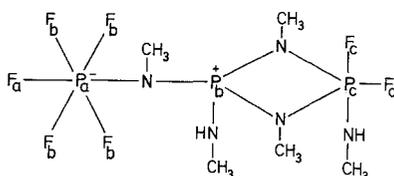
Tabelle 5. NMR-Daten der Verbindungen I und IV

Verbindung	$\delta_{\text{H}}(\text{NCH}_3)^{\text{a}}$	$\delta_{\text{H}}(\text{NHCH}_3)^{\text{a}}$	δ_{F}	$\delta_{\text{P}}^{\text{b}}$
I	2,57 ppm	2,66 ppm	—70/—82 ppm Multiplett	—30/—102 ppm Multiplett
IV	2,51 ppm	2,65 ppm	—60/—90 ppm Multiplett	—45/—90 ppm Multiplett

a $^1\text{H}\{-^{31}\text{P}\}$; b $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$.

Verbindung II:

$\delta_{\text{Pa}} = -145,2$ ppm	$J_{\text{PaPb}} = 34,2$ Hz
$\delta_{\text{Pb}} = +29,0$ ppm	$J_{\text{PbPc}} = 85,5$ Hz
$\delta_{\text{Pc}} = -67,6$ ppm	$J_{\text{PaFa}} = 718$ Hz
$\delta_{\text{Fa}} = -72,1$ ppm	$J_{\text{PaFb}} = 757$ Hz
$\delta_{\text{Fb}} = -58,2$ ppm	$J_{\text{PcFc}} = 849$ Hz
$\delta_{\text{Fc}} = -72,8$ ppm	$J_{\text{FaFb}} = 46,4$ Hz



Literatur

9. Mitteilung: Utvary, K., Kubjacek, M., Varmuza, K., Z. anorg. allg. Chem. **458**, 281 (1979).
- Hewson, M. J. C., Dissertation, University of Loughborough, 1971.
- Schlak, O., Dissertation, Braunschweig, 1974.
- Harris, R. K., Woplin, J. R., Dunmur, R. E., Murray, M., Schmutzler, R., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 44 (1972).
- Kubjacek, M., Utvary, K., Publikation in Vorbereitung.
- Schlak, O., Schmutzler, R., Gregor, I. K., Org. Mass Spectrom. **9**, 582 (1974).

- ⁷ *Kubjacek, M.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- ⁸ *Sauer, R. O., Hasek, R. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).
- ⁹ *Drach, B. S., Zhmurova, I. N.*, Zh. Obshch. Khim. **37**, 892 (1967).
- ¹⁰ *Drach, B. S., Zhmurova, I. N.*, Metody Poluch. Khim. Reaktivov Prep. **19**, 65 (1969).
- ¹¹ *Kozlov, E. S., Drach, B. S.*, Zh. Obshch. Khim. **36**, 760 (1966).
- ¹² *Meindl, W.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- ¹³ *Kubjacek, M.*, unveröffentlicht.