

Fluorodiazadiphosphetidine, 12. Mitt.:
Reaktionen von
Oktafluoro-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidinen

Heinrich Hahn, Kurt Utvary und Wolfgang Meindl

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

(Eingegangen 22. März 1983. Angenommen 21. Juni 1983)

Fluorodiazadiphosphetidines, XII: Reactions of 2,2,2,2,4,4,4,4-octafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidine

Reaction of $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ with selected organometallic reagents yields $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$, while reaction with non-nucleophilic bases such as 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (*DABCO*) or 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin and with alkali fluorides yields ionic compounds with the diazoniadiphosphatetidine ring as a dianion.

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

Einleitung

Die 1979 erstmals beschriebene doppelt zwitterionische Verbindung $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ (**I**)¹, die durch Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**II**) mit Fluorwasserstoff synthetisiert werden kann, entsteht auch als „Nebenprodukt“ bei der direkten Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (**II**) mit Alkoholen^{2,3} oder primären Aminen⁴.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, durch welche Reaktionen eine Rückgewinnung von Verbindung **II** aus Verbindung **I** möglich ist.

Ergebnisse und Diskussion

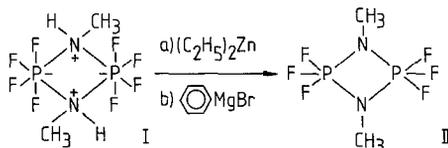
Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ mit metallorganischen Verbindungen

Mit den eingesetzten metallorganischen Reagentien $R\text{Li}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$), $R_2\text{Zn}$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) und $R\text{MgBr}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3), konnte eine selektive

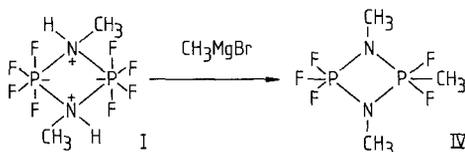
Abspaltung von Fluorwasserstoff nur bei C_6H_5MgBr oder Et_2Zn beobachtet werden (Schema 1).

Wegen der größeren Nucleophilie von C_6H_5Li oder CH_3MgBr führten entsprechende Reaktionen nicht nur zur HF-Abspaltung, sondern auch zur nachfolgenden nucleophilen Substitution am Phosphor (Schema 2, 3).

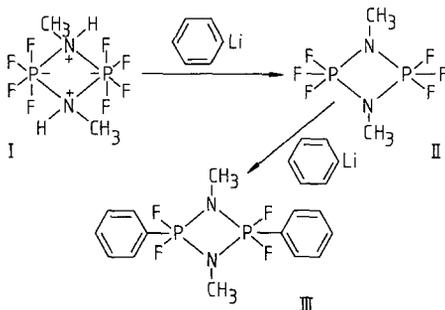
Schema 1



Schema 2



Schema 3



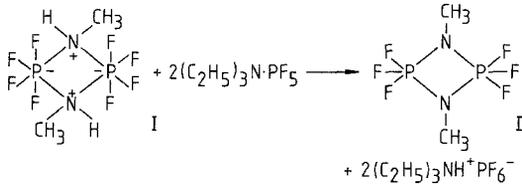
Reaktion mit Aminen und deren Derivaten

Ein bekanntes und in der Phosphorchemie gerne verwendetes Dehydrofluorierungsmittel ist das Triethylammoniopentafluorophosphat⁵. Durch Reaktion von $(C_2H_5)_3NPF_5$ mit I in siedendem Benzol konnte II in nahezu quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden (Schema 4).

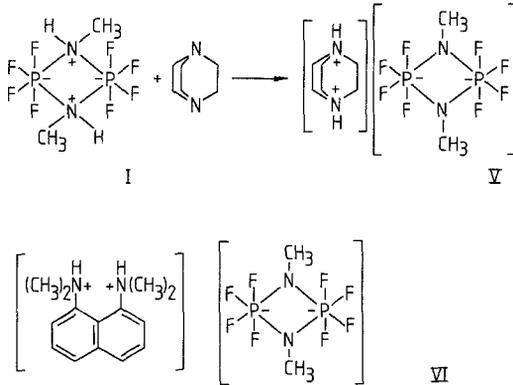
Mit Triethylamin oder Pyridin als Basen wurden ölige bis kristalline Produkte erhalten, die sich im Laufe der Aufarbeitung wieder zersetzten. Stabile Verbindungen aus dieser Reihe wurden nur mit soge-

nannten nicht nucleophilen Hilfsbasen, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (*DABCO*) oder 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protonenschwamm“) erhalten (**V** und **VI**) (Schema 5).

Schema 4



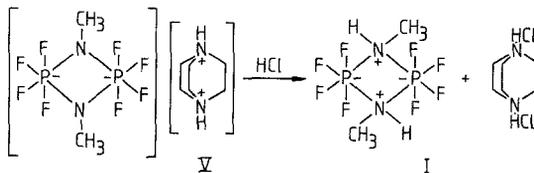
Schema 5



Unserer Kenntnis nach ist das Anion in **V** und **VI** der erste Fall, daß ein Fluordiazadiphosphetidin-System als Dianion mit beiden Phosphoratomen im sechsfach koordinierten Zustand vorliegt.

Die ^{31}P -NMR-Spektren dieser Substanzen zeigen eindeutig, daß das P—N-Ringsystem intakt geblieben ist. Weiters kann durch Einleiten von HCl in Lösungen dieser Salze **I** wiedergewonnen werden (Schema 6).

Schema 6



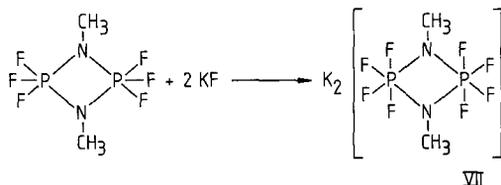
Reaktion von Fluoro-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidinen mit Ammoniumfluoriden und Alkalifluoriden

Nachdem Amine also nur in der Lage sind, aus Oktafluoro-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidinen die Protonen, nicht jedoch auch die Fluoridionen abzuspalten, wurde versucht, durch Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (**II**) mit verschiedenen Fluoriden zu den gleichen bzw. analogen Verbindungen zu gelangen. Zunächst wurde diese Reaktion mit verschiedenen Ammoniumfluoriden versucht.

DABCO wurde in Lösung mit trockener HF in das Dihydrofluorid übergeführt und dieses mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ umgesetzt. Das erhaltene Produkt war mit **V** identisch. Somit war nicht nur eine weitere Bestätigung für die Struktur von **V** und **VI** gefunden, sondern auch der Beweis für den Ablauf der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit HF erbracht.

Diese Reaktion sollte mit jedem Fluorid ablaufen, unabhängig davon, welches Kation als Gegenion vorliegt. Die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit Kaliumfluorid in Acetonitril ergab tatsächlich das erwartete Produkt **VII** nicht nur in quantitativer Ausbeute, sondern auch in analytischer Reinheit. Als Katalysator wurde ein Kronenether (18-crown-6)^{6,7} eingesetzt, der die Reaktion durch Phasentransfer-Katalyse deutlich beschleunigte (Schema 7).

Schema 7



Die Reaktion lief auch ohne Katalysator ab, allerdings erheblich langsamer, überdies trat auf Grund der langen Reaktionszeit schon etwas Zersetzung ein, was sich durch Verfärbung des Reaktionsgemisches bemerkbar machte.

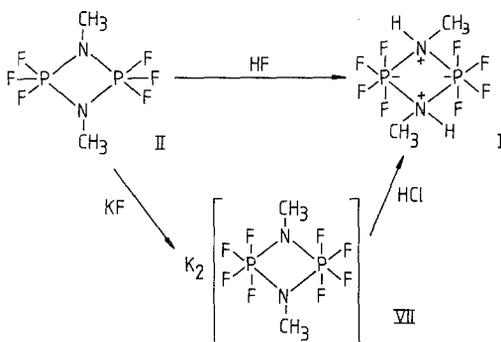
Leitet man durch eine Suspension der schwer löslichen Verbindung **VII** in Acetonitril trockene HCl, so erhält man in sehr guter Ausbeute Verbindung **I**. Somit ist also ein zweiter Syntheseweg für **I** und analoge Verbindungen erschlossen (Schema 8).

Der Vorteil dieser Synthesemethode für **I** ist vor allem darin zu sehen, daß das unangenehme und nicht ganz ungefährliche Hantieren mit gasförmigem Fluorwasserstoff wegfällt, der größte Nachteil liegt wahrscheinlich im größeren erforderlichen Zeitaufwand.

Diese Verbindungen eröffnen nun eine ganze Reihe neuer synthetischer Möglichkeiten in der Chemie der P—N-Vierringsysteme.

Schema 9 gibt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen des Typs $Kat^{2+} (CH_3NPF_4)_2$.

Schema 8



Schema 9

Verb. Nr.	Kat. 2 ⁺	Fp (K)
V		ab 443 zers.
VI		ab 403 zers.
VII	2 K ⁺	über 573
VIII	2 Cs ⁺	über 573

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer (JNM-PS-100 FD) aufgenommen.

Die ³¹P-NMR-Spektren der Diazadiphosphatetidin-2,4-diide (V, VI, VII) zeigen wie das Diazoniadiphosphatetidin (I) ein Quintett im Bereich des sechsfach koordinierten Phosphors mit zusätzlicher Aufspaltung der Signale.

Die ¹⁹F-NMR-Spektren unterscheiden sich von dem der Verbindung I, sind allerdings auch als $[A(X)_2(Y)_2]_2$ -System zu behandeln.

Im Gegensatz zum $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **I**¹, welches für die N-CH_3 -Gruppe ein scharfes Triplett zeigt, treten in den Spektren von **V**, **VI**, **VII** und **VIII** Triplets mit stark verbreiterten Linien auf; $\delta = 2,53$ ppm, $J_{\text{PH}} = 14,5$ Hz.

Die Röntgenstrukturanalyse von **I** ergab, daß die Verbindung in der *trans*-Form vorliegt (Voellenkle H., Publikation in Vorbereitung).

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MATSM 1B-Gerät aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der relative Fehler der Intensitäten $\pm 5\%$. Peaks mit einer relativen Intensität $< 5\%$ wurden nicht angeführt.

In allen Fällen wurde ein mehr oder weniger deutlich ausgeprägtes Massenspektrum von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ erhalten, bei den Verbindungen **V** und **VI** vom Spektrum des organischen Kations überlagert. Der Peak bei m/e 136 entsprechend dem Bruchstück $\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$ ist ein zusätzlicher Beweis für die Struktur dieser Verbindungen. Nur bei Verbindung **VII** fehlt dieser Peak, was aber leicht dadurch zu erklären ist, daß die Verbindung als einzige dieser Gruppe nicht flüchtig ist und daher nur ein Pyrolysespektrum liefert. Das Fluoridion der PF_4 -Gruppe bleibt mit dem Kation als KF zurück, während der Rest des Moleküls — nun $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ — in die Ionenquelle gelangt und somit für das Spektrum verantwortlich ist.

V: 234 (5), 215 (4), 137 (55), 136 (25), 118 (82), 117 (7), 116 (15), 112 (29), 107 (100), 84 (6), 70 (10), 58 (16), 57 (24), 56 (23), 55 (40), 44 (6), 42 (48), 41 (7), 32 (9), 30 (14), 29 (21), 28 (42), 27 (6).

VI: 234 (2), 215 (11), 214 (65), 199 (23), 197 (5), 185 (6), 184 (25), 183 (39), 182 (34), 171 (8), 170 (33), 169 (14), 168 (47), 167 (10), 155 (6), 154 (9), 137 (30), 136 (13), 128 (8), 127 (14), 118 (49), 116 (9), 107 (100), 99 (8), 92 (6), 91 (6), 77 (6), 42 (9), 30 (6), 29 (7), 28 (14).

VII: 234 (25), 215 (18), 118 (100), 117 (17), 116 (82), 107 (5), 88 (5), 69 (9), 32 (6), 29 (30), 28 (41).

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen; Anreicherung mit Nujol bzw. Kel-F (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$.

V: 2990 (m), 2800 (m, breit), 2520 (m), 1470 (m), 1360 (w), 1280 (w), 1150 (w), 1110 (w), 1050 (m), 810 (sst, breit), 790 (sst), 750 (s), 720 (m), 650 (m), 605 (m), 590 (s), 565 (w), 555 (m), 530 (w), 510 (s), 475 (m), 410 (m).

VI: 3300 (s), 2960 (w, breit), 2840 (w), 1480 (m), 1470 (m), 1380 (w), 1260 (w), 1220 (w), 1200 (m), 1120 (m), 1100 (m), 1050 (m), 1030 (w), 1000 (w), 950 (w), 860 (s), 830 (s), 810 (sst), 790 (sst), 780 (s), 770 (sst), 750 (sst), 710 (m), 630 (m), 560 (w), 545 (m), 510 (s), 470 (w), 390 (w).

VII: 2970 (w), 2920 (w), 2900 (w), 1470 (m, breit), 1190 (m), 1160 (s), 860 (sst, Sch), 830 (s), 800 (sst), 690 (sst), 580 (w), 560 (m), 530 (s), 500 (w), 460 (w), 390 (w).

VIII: 2970 (w), 2930 (w), 2510 (w), 1580 (w), 1445 (sst), 1365 (st), 1235 (m), 1160 (sst), 1110 (st, Sch), 1090 (st), 1020 (w), 980 (w), 855 (st), 825 (m, Sch), 775 (st), 700 (st, Sch), 665 (st, breit), 605 (st).

Experimenteller Teil

A) Reaktion von I mit metallorganischen Verbindungen

a) mit Phenyllithium

Eine Lösung von 0,04 mol Phenyllithium in Ether wurde im Laufe von 10 min zu einer Lösung von 2,74 g (0,01 mol) **I** in 100 ml abs. Ether zugetropft. Nach Ende der stark exothermen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt, der ausgefallene Niederschlag in der Trockenbox über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat am Rotavapor eingedampft. Sublimation bei 373 K/1 Pa ergab 1,6 g (46%) **III** (Lit.⁹); Fp. = 436—437 K.

$C_{14}H_{16}F_4N_2P_2$ ($M = 350,23$). Ber. C 48,01 H 4,60 N 7,99.
Gef. C 48,18 H 4,54 N 8,02.

b) mit Phenylmagnesiumbromid

Eine Lösung von 0,1 mol Phenylmagnesiumbromid in Ether wurde langsam zu einer gut gekühlten Lösung von 13,7 g (0,05 mol) **I** in 150 ml Ether zugetropft. Nach Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt, der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat einer Destillation unterworfen. Hierbei wurde eine bei 351—353 K siedende Fraktion erhalten, die neben Benzol auch $(CH_3NPF_3)_2$ enthielt. Die Ausbeutebestimmung wurde durch Auswertung der Integralverhältnisse im 1H -NMR-Spektrum der Destillatfraktion durchgeführt. Ausbeute: 8,2 g (70%) **II**.

c) mit Diethylzink

Eine Lösung von 0,197 mol Diethylzink in Hexan wurde langsam unter Argonatmosphäre zu einer Lösung von 54,1 g (0,197 mol) **I** in 350 ml abs. Ether bei Raumtemperatur zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 h am Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend über eine 40 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Ausbeute: 23,3 g (50,5%) **II**; Kp. = 361—364 K/101 KPa.

d) mit Methylmagnesiumbromid

Eine Lösung von 0,3 mol Methylmagnesiumbromid in Ether wurde langsam bei 263—258 K zu einer Lösung von 0,1 mol **I** in 200 ml abs. Ether zugetropft. Nach Entfernen der Kühlung wurde nachgerührt, bis die Raumtemperatur erreicht war. Anschließend wurde der Feststoff über eine Glasfritte (G3) abgesaugt, das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und das Produkt im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausbeute: 8,1 g (34,0% d. Th.) **IV**; Kp. = 309—311 K/1800 Pa.

B) *Reaktion von I mit Triethylamin-PF₅-Addukt*

10,1 g (0,1 mol) Triethylamin wurden in 150 ml Benzol vorgelegt und unter Eiskühlung wurde bis zur Sättigung Phosphorpentafluorid eingeleitet. Dann wurden 13,7 g (0,05 mol) **I** in feingepulverter Form zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die leicht gelb gefärbte Lösung vom festen Triethylammoniumhexafluorophosphat abdekantiert und destilliert. Die zwischen 351 und 353 K siedende Fraktion enthielt vorwiegend (CH₃NPF₃)₂. Die Ausbeute wurde wieder wie unter A) b) durch Auswertung der Integrale des ¹H-NMR-Spektrums der Destillatfraktion bestimmt. Ausbeute: 76% **II**.

Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktandium-2,2,2,4,4,4-oktafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,2,4,4,4,4-diazadiphosphatetidin-2,4-diid (V)

a) *aus I und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan*

3,0 g (0,011 mol) **I** wurden in 40 ml abs. Dichlormethan suspendiert, und eine Lösung von 1,35 g *DABCO* (0,012 mol) in 20 ml CH₂Cl₂ wurde zugetropft. Nach dem Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde noch 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt, der Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und bei 353 K/1 Pa sublimiert. Ausbeute: 3,9 g (91%) **V**. Zur Analyse wurde der farblose kristalline Feststoff aus Acetonitril umkristallisiert; Fp. = ab 443 K langsame Zersetzung.

C₈H₂₀F₈N₄P₂ (*M* = 386,21). Ber. C 24,88 H 5,22 N 14,51 P 16,04 F 39,35.
Gef. C 24,89 H 5,32 N 14,52 P 16,22 F 39,12.

b) *aus (CH₃NPF₃)₂*

11,2 g (0,1 mol) *DABCO* wurde in 50 ml Dichlormethan gelöst und unter äußerer Kühlung 30 min HF eingeleitet. Nach 1 h wurde der weiße Niederschlag abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Davon wurden 3,04 g (0,02 mol) in 50 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert und 4,7 g (0,02 mol) (CH₃NPF₃)₂ in 20 ml CH₂Cl₂ langsam zugetropft. Nach Ende der exothermen Reaktion wurde noch 24 h nachgerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 6,6 g (86%) **V**.

Herstellung von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalindium-2,2,2,2,4,4,4,4-oktafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,2,4,4,4,4-diazadiphosphatetidin-2,4-diid (VI)

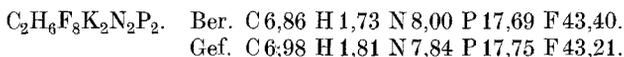
Zu einer Suspension von 2,74 g (0,01 mol) **I** in 50 ml CH₂Cl₂ wurde eine Lösung von 2,14 g (0,01 mol) 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin in 50 ml CH₂Cl₂ zugegeben. Die Lösung wurde zunächst fast völlig klar, dann begann wieder ein Niederschlag auszufallen. Das Reaktionsgemisch wurde noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und bei 373 K/1 Pa sublimiert. Ausbeute: 4,3 g (88%) **VI**; Fp. = ab 403 K langsame Zersetzung.

C₁₆H₂₆F₈N₄P₂. Ber. C 39,35 H 5,37 N 11,47 P 12,69 F 31,12.
Gef. C 39,39 H 5,50 N 11,40 P 12,80 F 30,99.

Herstellung von Kalium-2,2,2,2,4,4,4,4-oktafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,2,4,4,4,4-diazadiphosphatetidin-2,4-diid (VII)

11,6 g (0,2 mol) Kaliumfluorid und 23,4 g (0,1 mol) (CH₃NPF₃)₂ wurden unter Zugabe von 0,1 g 18-crown-6 als Katalysator in 300 ml abs. Acetonitril 4 h

unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der farblose, feinkristalline Niederschlag in der Trockenbox abgesaugt und 5 h bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet. Es war kein weiterer Reinigungsschritt erforderlich, da das Produkt bereits analysenrein war. Ausbeute: 33,6 g (96%); Fp. = über 573 K.

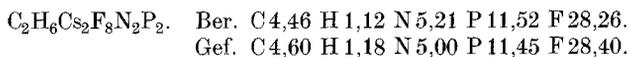


Reaktion von VII mit Chlorwasserstoff

1,1 g (3,1 mmol) VII wurden in 50 ml Acetonitril suspendiert und 30 min lang trockenes HCl durchgeleitet. Es trat Erwärmung ein und der Feststoff veränderte deutlich seine Konsistenz. Nach dem Ende der Reaktion wurde noch 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt, das Reaktionsgemisch eingedampft und der Rückstand bei 343 K/1 Pa sublimiert. Ausbeute: 0,75 g (87%) I.

Darstellung von Cäsium-2,2,2,2,4,4,4,4-oktafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazadiphosphetidin-2,4-diid (VIII)

30,4 g (0,2 mol) Cäsiumfluorid und 23,4 g (0,1 mol) (CH₃NPF₃)₂ wurden unter Zugabe von 0,1 g Dibenzo-24-Krone-8-1,4,7,10,17,20,23,26-octaoxa [10.10]orthocyclophan als Katalysator in 300 ml abs. Acetonitril 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der farblose Niederschlag in der Trockenbox abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Das Filtrat wurde am Rotavapor vom Acetonitril befreit und in sehr wenig abs. Ether aufgenommen. Der auskristallisierte Feststoff wurde wieder in der Box abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt war bereits analysenrein. Ausbeute: 43,5 g (81% d. Th.); Fp. = über 573 K.



Literatur

- 1 Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **110**, 129 (1979).
- 2 Meindl W., Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- 3 Hahn H., Dissertation, Technische Universität Wien, 1982.
- 4 Kubjacek M., in Vorbereitung.
- 5 Harris J. J., Rudner B., J. Org. Chem. **33**, 1392 (1968).
- 6 Gokel G. W., Cram D. J., J. Org. Chem. **39**, 2445 (1974).
- 7 Pedersen C. J., Frensdorff H. K., Angew. Chem. **84**, 18 (1972).
- 8 Gokel G. W., Durst H. D., Synthesis **1976**, 168.
- 9 Schlak O., Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974.
- 10 Charwath M., Dissertation, Technische Universität Wien, 1976.
- 11 Harris R. K., Wazeer M. I. M., Schlak O., Schmutzler R., J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 1912.