

## Fluordiazadiphosphetidine

### Synthese von neuen **2,2,4,4-Tetrafluor-2,4-dimethoxy-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -diazadiphosphetidinen**

Heinrich Hahn und Kurt Utvary\*

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

(Eingegangen 18. Januar 1984. Angenommen 20. Februar 1984)

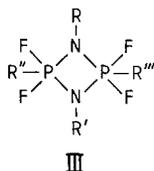
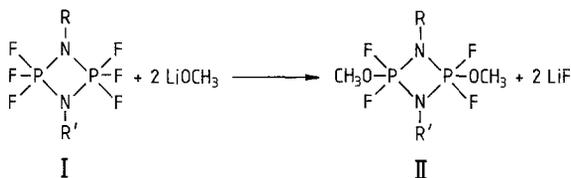
*Fluordiazadiphosphetidine: Synthesis of New 2,2,4,4-Tetrafluoro-2,4-dimethoxy-1,3,2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ -diazadiphosphetidines*

Reaction of  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  with lithiummethylat yields the 2,4-dimethoxy-substituted diazadiphosphetidine which shows a good insecticide effect as proven by screening tests. In order to investigate the influence of the substituent of the nitrogen atom, a number of different 2,4-dimethoxy-substituted diazadiphosphetidines were synthesized.

[Keywords: Aza; Cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N, P); Phospha; Tetrafluoro-2,4-dimethoxy-diazadiphosphetidines]

### Einleitung

Fluordiazadiphosphetidine (**I**) und im besonderen substituierte Fluordiazadiphosphetidine (**III**) weisen eine insektizide Wirkung auf, wie durch Screeningversuche bewiesen werden konnte<sup>1</sup>.



Um den Einfluß des Substituenten am Stickstoff auf die Wirksamkeit als Insektizid untersuchen zu können, wurde eine Reihe von symmetrisch di-substituierten Tetrafluordiazadiphosphetidinen (II) mit verschiedenen Resten ( $R = R' = -C_2H_5$ ,  $-C_3H_7$ ,  $-i-C_3H_7$ ,  $-C_4H_9$ ,  $-i-C_4H_9$ ,  $-i-C_4H_9$ ,  $-C_6H_{13}$ ,  $-CH_2C_6H_5$ ; sowie mit  $R = -CH_3$  und  $R' = -C_3H_7$ ) an den Stickstoffatomen des P—N-Vierringes synthetisiert. Als Substituenten an den Phosphoratomen wurden Methoxygruppen ausgewählt, da das analoge dimethoxysubstituierte Diazadiphosphetidin<sup>2</sup> (mit  $R = R' = -CH_3$ ) bei Screeningversuchen die besten Werte erzielt hatte.

Durch die Vergrößerung der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Stickstoff-Seitenkette wurde gleichzeitig eine Zunahme des hydrophoben Charakters der Substanzen erreicht. Dadurch wird die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen stark herabgesetzt, und damit bleibt die toxische Wirkung erhalten, da die Substanzen langsamer durch Wasser zersetzt und abgebaut werden können.

Die Verlängerung der Stickstoff-Seitenkette stellt nur eine der Möglichkeiten dar, mit der der hydrophobe Charakter der Diazadiphosphetidine verstärkt werden kann. Andere Möglichkeiten sind die Verwendung entsprechender Substituenten am Phosphor (langkettige Alkohole oder Thioalkohole sowie substituierte Phenole bzw. Thiophenole<sup>3,4</sup>) oder eine Mehrfachsubstitution am Phosphor, wobei maximal vier der sechs Fluoratome substituierbar sind<sup>2,5,6</sup>.

## Experimenteller Teil

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0,1 mol ( $R-NPF_3$ )<sub>2</sub> in 200 ml absol. Ether wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von 7,6 g (0,2 mol) LiOCH<sub>3</sub> in 100 ml Ether zugetropft und anschließend 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Der Feststoff (LiF) wurde über eine Glasfritte (G4—G5) abgesaugt, der Ether abgezogen und das verbleibende Produkt entweder im Hochvakuum destilliert (Verbindungen IV, VII, X, XII), sublimiert (Verbindungen V und VI bei 323 K/2 Pa) oder aus wenig Ether umkristallisiert (Verbindungen VI, VIII, IX und XI).

Die Synthese der Hexafluordiazadiphosphetidine erfolgte durch Fluorierung der analogen Chlorverbindungen mit SbF<sub>3</sub><sup>8,9</sup>.

Die Mikroanalysen der neu hergestellten Verbindungen lagen im Fehlerbereich von  $\pm 0,3\%$  absolut. Die genauen Analysendaten enthält Tabelle 2. Zur weiteren Identifizierung wurden von allen Substanzen <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren sowie Infrarotspektren und Massenspektren aufgenommen.

## Ergebnisse und Diskussion

### NMR-Spektren

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

Tabelle 1. Übersicht der physikalischen Daten der Verbindungen

Verb.-Nr.	$R = R' =$	Molekulargewicht (berechnet)	Kp. [K/Pa] bzw. Fp. [K]	Ausbeute [% d. Th.]
IV	$-\text{C}_2\text{H}_5$	286,1464	309—311/107	87
V	$-\text{C}_3\text{H}_7$	314,200	314—315	70
VI	$-\text{C}_3\text{H}_7$	314,200	315—317	78
VII	$-\text{C}_4\text{H}_9$	342,2536	325—328/0,7	87
VIII	$-\text{C}_4\text{H}_9$	342,2536	359—362	90
IX	$-\text{C}_4\text{H}_9$	342,2536	288—289	49
X	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	398,3608	373—388/0,7	75
XI	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$	422,3828	388—389	60
XII	$R = -\text{CH}_3$ $R' = -\text{C}_3\text{H}_7$	286,1464	363—366/1300	71

Tabelle 2. Analysendaten der Verbindungen

Verb.-Nr.	Bruttosummenformel	
IV	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 25,19 H 5,64 N 9,79 Gef. C 24,99 H 5,57 N 9,94
V	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 30,58 H 6,42 N 8,92 Gef. C 30,35 H 6,46 N 9,16
VI	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 30,58 H 6,42 N 8,92 Gef. C 30,70 H 6,20 N 8,76
VII	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 35,09 H 7,07 N 8,18 Gef. C 34,98 H 7,11 N 8,37
VIII	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 35,09 H 7,07 N 8,18 Gef. C 34,92 H 7,20 N 8,38
IX	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 35,09 H 7,07 N 8,18 Gef. C 35,20 H 7,01 N 8,25
X	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 42,21 H 8,10 N 7,03 Gef. C 42,34 H 8,25 N 7,29
XI	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 45,50 H 7,64 N 6,63 Gef. C 45,80 H 7,71 N 6,74
XII	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$	Ber. C 25,19 H 5,64 N 9,79 Gef. C 25,30 H 5,77 N 9,90

Zweifach substituierte Fluordiazadiphosphetidine mit zwei gleichen Substituenten an den Phosphoratomen entsprechen einem  $[\text{A}[\text{X}]_2]_2$ -Spinsystem<sup>10,11</sup>. Da bereits genügend Beispiele dieser Spinsysteme in der Literatur beschrieben und auch analysiert wurden, wird auf diese Spektren nicht näher eingegangen.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen sind primär von der Art des Restes  $R$  bzw.  $R'$  am Stickstoff geprägt. Die Protonensignale der Wasserstoffatome an den  $\alpha$ -C-Atomen sind durch Kopplung mit den beiden Phosphoratomen des Ringes zusätzlich aufgespalten. Die Signale der Methoxy-Gruppe werden durch Phosphorkopplung zu einem Dublett von Triplets aufgespalten.

### Infrarotspektren

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

**IV:** 2 970 (m), 2 950 (m), 2 900 (s), 2 860 (s), 1 470 (m), 1 460 (m), 1 385 (m), 1 360 (s), 1 325 (m), 1 215 (sst), 1 190 (m), 1 170 (st), 1 075 (sst), 985 (m), 920 (st), 905 (m), 860 (st), 840 (m), 800 (st), 775 (st), 725 (st), 700 (s), 590 (s), 535 (st).

**V:** 3 160 (s), 2 950 (sst), 2 870 (sst), 2 740 (s), 1 910 (s), 1 465 (s), 1 380 (s), 1 375 (m), 1 355 (s), 1 325 (m), 1 305 (m), 1 275 (m), 1 210 (sst), 1 190 (st), 1 175 (st), 1 160 (st), 1 035 (st), 1 080 (sst), 1 045 (m), 970 (sst), 945 (m), 900 (st), 890 (m), 870 (sst), 850 (st), 820 (sst), 775 (m), 780 (st), 730 (st), 660 (s), 630 (st), 600 (s), 560 (st), 530 (m), 465 (m), 420 (m).

**VI:** 3 180 (s), 2 960 (sst), 2 880 (sst), 2 745 (s), 1 915 (s), 1 470 (sst), 1 385 (st), 1 375 (m), 1 360 (s), 1 330 (m), 1 310 (m), 1 280 (m), 1 215 (sst), 1 190 (st), 1 175 (st), 1 160 (m), 1 095 (st), 1 080 (sst), 1 045 (m), 970 (sst), 940 (m), 905 (st), 890 (st), 870 (sst), 855 (st), 825 (sst), 775 (m), 755 (st), 735 (st), 710 (s), 660 (s), 630 (m), 600 (s), 570 (st), 560 (st), 540 (m), 495 (s), 470 (s), 415 (s).

**VII:** 3 015 (s), 2 870 (st), 2 850 (m), 2 885 (m), 2 870 (m), 1 465 (m), 1 380 (m), 1 330 (m), 1 270 (m), 1 250 (m), 1 205 (sst), 1 180 (m), 1 160 (m), 1 075 (sst), 1 015 (m), 985 (m), 910 (st), 885 (m), 865 (st), 855 (st), 825 (m), 785 (m), 745 (m), 730 (st), 650 (s), 625 (s), 555 (s).

**VIII:** 3 190 (s), 3 025 (m), 2 950 (sst), 2 740 (m), 1 910 (s), 1 470 (sst), 1 395 (st), 1 380 (st), 1 355 (m), 1 310 (st), 1 215 (sst), 1 190 (st), 1 130 (st), 1 075 (sst), 985 (sst), 965 (st), 955 (st), 940 (st), 885 (st), 865 (sst), 830 (st), 815 (st), 800 (st), 770 (m), 735 (st), 630 (m), 565 (st), 530 (st).

**IX:** 3 019 (m), 3 000 (m), 2 986 (st), 2 915 (m), 2 883 (s), 2 862 (s), 1 488 (s), 1 465 (s), 1 403 (m), 1 371 (st), 1 285 (s, breit), 1 245 (st), 1 230 (m), 1 194 (st), 1 125 (sst), 1 082 (st), 1 052 (st), 938 (sst), 920 (st, Sch), 895 (sst), 855 (st), 832 (st), 805 (st), 765 (sst), 730 (st), 710 (m).

**X:** 3 020 (m), 2 980 (sst), 2 945 (sst), 2 880 (st), 2 870 (st), 1 470 (st), 1 390 (m), 1 330 (m), 1 310 (s), 1 290 (s), 1 280 (m), 1 240 (m), 1 210 (sst), 1 165 (m), 1 145 (s), 1 100 (st), 1 080 (sst), 1 040 (m), 1 015 (m), 950 (st), 930 (s), 895 (m), 865 (sst), 830 (st), 800 (m), 765 (m), 735 (st), 705 (s), 660 (s), 630 (m), 600 (s), 565 (st), 540 (m).

**XI:** 2 970 (sst), 2 930 (sst), 2 860 (sst), 1 465 (st), 1 455 (st), 1 385 (m), 1 360 (s), 1 330 (s), 1 305 (m), 1 270 (m), 1 250 (m), 1 210 (st), 1 190 (m), 1 160 (m), 1 080 (st), 1 060 (m), 1 000 (m), 965 (s), 940 (m), 910 (st), 900 (m), 865 (st), 850 (m), 845 (m), 820 (m), 810 (st), 795 (m), 780 (m), 740 (st), 630 (m), 580 (m), 560 (m), 530 (s).

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen IV—XII

Verb.-Nr.	Gruppe	$\delta_{\text{H}}$ [ppm]	$J_{\text{PH}}$ [Hz]
IV	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,05	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,83 <sup>a</sup>	18,7
	$-\text{OCH}_3$	3,69	14,6
V	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,81	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,48	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,75	18,6
	$-\text{OCH}_3$	3,68	14,7
VI	$> \text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,81	—
	$> \text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,75	19,5
	$-\text{OCH}_3$	3,68	14,4
VII	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,89	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,34 <sup>a</sup>	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,75	18,4
	$-\text{OCH}_3$	3,67	14,6
VIII	$> \text{N}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$	0,84	—
	$> \text{N}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$	0,93	—
	$> \text{N}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$	1,92	—
	$> \text{N}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$	2,67	21,9
	$-\text{OCH}_3$	3,68	14,6
	$-\text{OCH}_3$	3,67	14,9
IX	$\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1,31	—
	$-\text{OCH}_3$	3,67	14,9
	$-\text{OCH}_3$	3,65	14,2
X	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	0,89	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,26	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,76	— <sup>b</sup>
	$-\text{OCH}_3$	3,65	14,2
XI	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$	1,22	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$	1,67	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$	1,93	—
	$-\text{OCH}_3$	2,69	17,6
XII	$-\text{OCH}_3$	3,68	14,6
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,81	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,44 <sup>a</sup>	—
	$> \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,65 <sup>a</sup>	18,9
	$> \text{N}-\text{CH}_3$	2,43 <sup>a</sup>	12,0
$-\text{OCH}_3$	3,64 <sup>a</sup>	13,9	

<sup>a</sup> Mitte der Signalgruppe. <sup>b</sup> Nicht entnehmbar.

**XII:** 3 010 (s), 2 970 (m), 2 890 (s), 2 865 (s), 1 470 (m), 1 390 (s), 1 325 (s), 1 305 (s), 1 270 (m), 1 235 (st), 1 190 (m), 1 165 (s), 1 075 (sst), 1 045 (m), 950 (st), 900 (m), 880 (m), 845 (st), 810 (st), 775 (s), 750 (s), 735 (m), 710 (m), 655 (s), 555 (s).

### Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-SM-1B-Gerät aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der relative Fehler der Intensitäten  $\pm 5\%$ . Peaks mit einer relativen Intensität  $< 5\%$  wurden im allgemeinen nicht angeführt. Über eine Interpretation der Massenspektren wird gesondert berichtet<sup>1</sup>. [ $m/e$  (relative Intensitäten)].

**IV:** 286 (8), 271 (15), 255 (14), 227 (5), 145 (5), 144 (100), 143 (6), 142 (14), 128 (100), 116 (9), 42 (20).

**V:** 314 (1), 285 (23), 158 (24), 156 (5), 131 (6), 128 (100), 42 (11), 41 (8).

**VI:** Es wurde kein Massenspektrum angefertigt.

**VII:** 342 (2), 311 (4), 299 (38), 172 (31), 131 (9), 129 (6), 128 (100), 116 (8), 42 (8), 41 (6).

**VIII:** 342 (1), 311 (5), 300 (5), 299 (49), 172 (5), 170 (7), 156 (7), 140 (5), 131 (15), 129 (7), 128 (100), 57 (5), 55 (6), 43 (5), 42 (12), 41 (12).

**IX:** 315 (5), 259 (11), 247 (5), 239 (42), 225 (17), 202 (17), 157 (9), 156 (74), 144 (100), 116 (11), 57 (30), 56 (18), 55 (5), 41 (21), 29 (13).

**X:** 398 (4), 367 (4), 328 (6), 327 (62), 200 (42), 199 (23), 198 (5), 143 (5), 140 (5), 131 (17), 129 (7), 128 (100), 116 (8), 55 (7), 43 (15), 42 (8), 41 (10).

**XI:** 422 (1), 391 (2), 340 (9), 339 (53), 257 (15), 140 (14), 138 (6), 131 (13), 129 (5), 128 (100), 116 (5), 100 (5), 83 (8), 82 (9), 67 (6), 55 (20), 42 (7), 41 (12).

**XII:** 286 (4), 269 (8), 267 (16), 257 (47), 255 (15), 225 (8), 213 (13), 169 (9), 158 (28), 156 (10), 144 (5), 142 (13), 141 (44), 140 (70), 131 (18), 130 (57), 129 (12), 128 (100), 126 (7), 119 (10), 116 (12), 112 (12), 110 (21), 109 (10), 92 (19), 91 (22), 81 (8), 79 (7), 44 (14), 43 (8), 42 (30), 41 (12), 39 (7).

### Literatur

- <sup>1</sup> *Utvary K.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>2</sup> *Schlak O.*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974.
- <sup>3</sup> *Hahn H., Toifl E., Meindl W., Utvary K.*, in Vorbereitung (Fluordiazadiphosphetidine, 13. Mitteilung).
- <sup>4</sup> *Toifl E.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1982.
- <sup>5</sup> *Thöndel R.*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 1983.
- <sup>6</sup> *Hahn H.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1982.
- <sup>7</sup> *Utvary K., Hahn H., Meindl W.*, in Vorbereitung.
- <sup>8</sup> *Drach B., Zhmurova I.*, Zh. Obshch. Khim. **37**, 892 (1967).
- <sup>9</sup> *Meindl W.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- <sup>10</sup> *Harris R., Woplin J., Dunmur R., Murray M., Schmutzler R.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 44 (1972).
- <sup>11</sup> *Harris R., Wazeer M., Schlak O., Schmutzler R.*, J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 1912.