

Fluordiazadiphosphetidine, 15. Mitt.: Die Reaktionen von Hexafluordiazadiphosphetidinen mit Fluorwasserstoff

Heinrich Hahn, Wolfgang Meindl und Kurt Utvary*

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

(Eingegangen 28. März 1984. Angenommen 7. Juni 1984)

*Fluorodiazadiphosphetidines, 15: The Reactions of Hexafluordiazadiphosphetidines
with Hydrogenfluoride*

The reaction of fluorodiazadiphosphetidines with dry hydrogenfluoride has been studied thoroughly. Depending on the nature of the substituents on the nitrogen atom this reaction can take two different courses: a) yielding the octafluoro-1,3,2 λ^6 ,4 λ^6 -diazoniadiphosphatetidines¹; b) forming the corresponding amine-phosphoruspentafluoride-adducts, which are enabled for various further reactions. A scheme of possible reactions has been established.

[Keywords: Aza; Cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N, P); Phospha; Zwitter ion, amine-phosphoruspentafluoride-adducts]

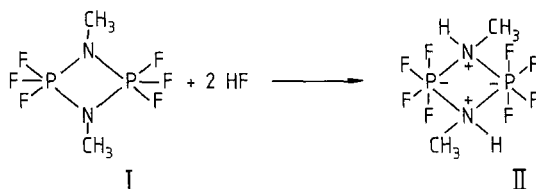
Seit längerem sind einfache und mehrfache zwitterionische Reaktions- und Kondensationsprodukte von Fluordiazadiphosphetidinen bekannt²⁻⁵.

Die Bevorzugung der Sechserkoordination durch den Phosphor führte zu der Überlegung, daß es möglich sein müßte, Fluordiazadiphosphetidinderivate mit doppelt zwitterionischer Struktur herzustellen, deren beide Phosphoratome im sechsfach koordinierten Zustand vorliegen. Ein Angriff über die Ringstickstoffatome schied aus, da deren Basizität zu gering ist^{6,7}. Somit kam nur eine Reaktion in Frage, deren erster Schritt am Phosphor abläuft. Das angreifende Agens sollte daher folgende Kriterien erfüllen:

1. genügend starke Nucleophilie;
2. geringe Größe wegen der sterischen Hinderung;
3. hohe Ladungsdichte.

Damit fiel die Wahl auf das Fluoridion. Als Reagens wurde trockener Fluorwasserstoff eingesetzt und tatsächlich wurde die zwitterionische Verbindung **II** (Schema 1) erhalten¹.

Schema 1



Es handelt sich dabei um einen farblosen, kristallinen Feststoff, der sich, im Gegensatz zu den anderen Fluoridiazadiphosphetidinen, durch eine relativ hohe Stabilität gegenüber Feuchtigkeit auszeichnet. Diese verblüffende Hydrolysebeständigkeit ist wohl in erster Linie auf die hohe Stabilität des sechsfach koordinierten Phosphors zurückzuführen. Durch experimentelle Ergebnisse konnte die ursprüngliche Annahme, daß primär der Angriff des Fluoridions am Phosphor erfolgt und erst anschließend die Addition des Protons am Stickstoff stattfindet, bewiesen werden⁸.

Von Verbindung **II** wurde inzwischen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Abb. 1 zeigt die Röntgenstruktur von **II** und zum Vergleich dazu auch die Struktur von Verbindung **I**⁹.

Der Ring ist, wie in der Ausgangsverbindung **I** planar, doch liegen die CH_3 -Gruppen nicht mehr in der Ringebene, sondern stehen dazu in *trans*-Stellung. Die P—N-Bindungen sind gegenüber $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ deutlich länger und überdies alle gleich, da der sechsfach koordinierte Phosphor in oktaedrischer Konfiguration vorliegt und daher keine Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen Bindungen bezüglich des Phosphoratoms sinnvoll ist. Bezüglich der Ringebene kann eine solche Unterscheidung sehr wohl getroffen werden. Die — bezüglich der Ringebene — axialen P—F-Bindungen sind etwas länger als die äquatorialen. Weiters sind die axialen Fluoratome geringfügig aus ihrer Ideallage ($\angle \text{FPF} = 180^\circ$) herausgedreht. Der N—C-Abstand der N-Methylgruppe ist deutlich kürzer als in $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$.

Um eine eindeutige Antwort auf die Frage nach den sterischen Verhältnissen bzw. den Einfluß von verschiedenen Substituenten auf den Verlauf dieser Reaktion zu erhalten, wurde zunächst $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2$ (**III**) in Lösung mit trockenem, gasförmigem Fluorwasserstoff zur Reaktion

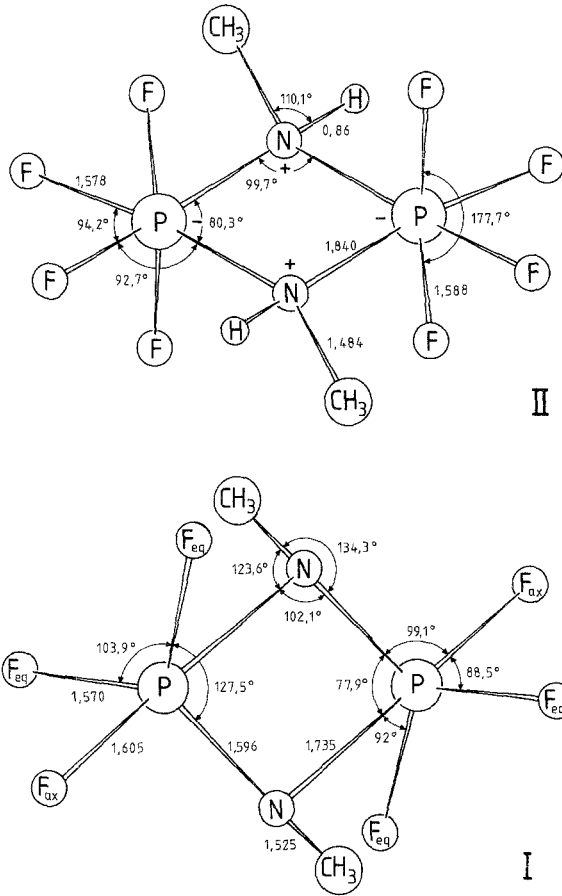
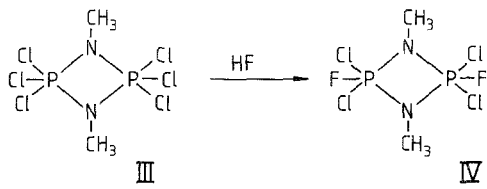


Abb. 1. Röntgenstruktur der Verbindungen I und II

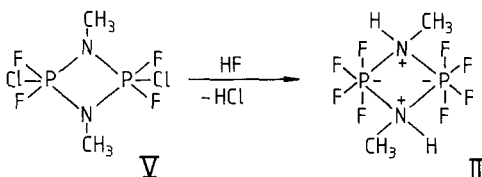
gebracht. Dabei wurde Verbindung IV erhalten, die schon von *Utvary* und *Czysch*¹⁰ auf anderem Weg synthetisiert worden war (Schema 2).

Schema 2



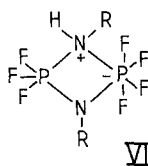
Nachdem also die PCl_3 -Gruppe offensichtlich keine Fluoridaddition zuläßt, sondern sofort ein Austausch von Cl gegen F eintritt, wurde Verbindung **V**¹⁰ mit Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht und die Verbindung **II** erhalten (Schema 3).

Schema 3



In beiden Fällen tritt zunächst eine Substitution des Cl durch F ein und erst nach dem Austausch des letzten Chloratoms kann die erwartete Fluoridaddition stattfinden. Offenbar kann auf Grund der großen Raumerfüllung der Chloratome keine stabile Verbindung mit beiden Phosphoratomen in Sechserkoordination entstehen. Eine nur einseitige Addition von HF unter Bildung der Verbindung **VI** wurde in keinem Fall beobachtet (Schema 4).

Schema 4



Auch die Versuche, P-Alkyl- bzw. P-Alkoxy-substituierte Verbindungen mit Fluorwasserstoff umzusetzen, führten zu keinem Erfolg. Daraus kann geschlossen werden, daß das Vorhandensein beider PF_3 -Gruppen im P—N-Vierring eine notwendige Voraussetzung für den Ablauf der HF-Anlagerung ist.

Die Versuche zur Untersuchung der Einflüsse der Substituenten am Stickstoff führten zu einer Reihe interessanter Resultate. Es wurden nicht in allen Fällen die erwarteten Octafluor-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatidine erhalten, sondern die entsprechenden Alkyl- bzw. Arylammonio-pentafluorophosphate (**VII**). Dies ist nur unter der Annahme der Spaltung

des P—N-Vierringes erklärbar. Da der Basizität der Stickstoffatome in dieser Reaktion nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt, ist anzunehmen, daß nur der sterische Einfluß der N-Substituenten für den Reaktionsverlauf wesentlich ist. Tatsächlich konnte an Hand der experimentellen Daten eindeutig gezeigt werden, daß für die Art des Reaktionsverlaufes einzig die Raumerfüllung der Gruppen am Stickstoff verantwortlich ist. Diazadiphosphetidine mit *n*-Alkylsubstituenten oder Gruppen, die erst am β -C-Atom eine Verzweigung tragen, bilden in der Reaktion mit HF die entsprechenden Octafluor-1,3,2 λ^6 ,4 λ^6 -diazoniadiphosphatetidine (X). Ist der Substituent am Stickstoff jedoch α -verzweigt — oder eine Phenylgruppe — so erhält man die Ammoniopentafluorophosphate (VII). Die einzige bisher gefundene Ausnahme stellt die cyclopropylsubstituierte Verbindung dar. In diesem Fall wurden beide Verbindungen VII und X nebeneinander gefunden. Spuren von Alkyl- bzw. Arylammoniumhexafluorophosphaten konnten immer nachgewiesen werden, doch dürfte es sich dabei meist um Hydrolyseprodukte handeln, die aus der Reaktion des eingesetzten (*R*-NPF₃)₂ mit dem aus Glas und Fluorwasserstoff entstandenen Wassers hervorgehen. Im Falle der Ammoniopentafluorophosphate allerdings können es durchaus auch Folgeprodukte sein, denn in einigen Fällen waren die erhaltenen PF₅-Addukte der Amine wenig stabil, sie zerfielen leicht unter Bildung der entsprechenden Hexafluorophosphate. Die Zerfallsgeschwindigkeit bzw. die Stabilität dieser Verbindungen hängt stark von ihren Bildungsbedingungen sowie von ihrem Reinheitsgrad ab¹¹.

Nachdem bei der Reaktion von Hexafluor-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidinen mit Fluorwasserstoff eine Reihe von Amin-PF₅-Addukten entstanden, wurden diese Verbindungen, besonders im Zusammenhang mit P—N-Vierringsystemen, näher untersucht.

Das Reaktionsverhalten der PF₅-Addukte primärer Amine zeigt deutliche Unterschiede zu den analogen BF₃-Verbindungen. Während aus Bortrifluorid und Amin praktisch immer das einfache Addukt entsteht¹², sind die aus der Reaktion von primärem Amin und Phosphor-pentafluorid resultierenden Produkte vielfältig. Die Art und Verteilung der Produkte hängt sowohl vom eingesetzten Amin als auch von den Reaktionsbedingungen ab. *Harris* und *Rudner* konnten aus PF₅-Addukten aliphatischer und aromatischer primärer Amine unter geeigneten Reaktionsbedingungen Fluordiazadiphosphetidine in guten Ausbeuten herstellen¹¹. Dieselben Autoren untersuchten auch die Herstellungsmöglichkeiten und die Stabilität einiger Amin-PF₅-Addukte in Lösung. *Harman* und *Sharp*¹³ hingegen stellten einige Alkylammoniopentafluorophosphate durch Reaktion von Amin und PF₅ ohne Lösungsmittel her und untersuchten auch eine Reaktionsmöglichkeit dieser Verbindungen: beim Erhitzen im Hochvakuum zerfallen diese Substanzen unter Bildung von Alkylaminotetra-

Tabelle 1. Übersicht über die Reaktion verschiedener N-substituierter Diazadiphosphetidine mit Fluorwasserstoff

Ausgangsprodukt (R-NPF ₃) ₂ mit R =	gebildete Verbindung	
	(R-NHPF ₄) ₂	R-NH ₂ ·PF ₅
CH ₃	+	—
C ₂ H ₅	+	—
C ₃ H ₇	+	—
<i>i</i> -C ₃ H ₇	—	+
C ₄ H ₉	+	—
<i>i</i> -C ₄ H ₉	+	—
<i>sec</i> -C ₄ H ₉	—	+
<i>t</i> -C ₄ H ₉	—	+
C ₃ H ₅	+	+ ^a
C ₆ H ₅	—	+ ^b
CH ₂ -C ₆ H ₅	+ ^c	—
CH ₂ Cl	—	— ^d
2,6-Dimethylphenyl	keine Reaktion	

^a Nur Hexafluorphosphat isoliert, PF₅-Addukt instabil.

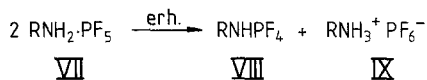
^b Teilweise Weiterreaktion zu C₆H₅NH₃⁺PF₆⁻.

^c Zerfällt bei der Aufarbeitung wieder in Ausgangsverbindungen.

^d Vollständige Zersetzung, kein isolierbares Produkt.

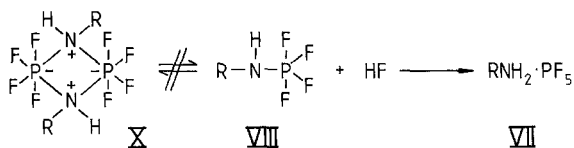
fluorphosphoranen (VIII) und der entsprechenden Hexafluorphosphate (IX) (Schema 5).

Schema 5



Die Alkylaminotetrafluorphosphorane sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit von besonderem Interesse, da sie die entsprechenden monomeren Einheiten zu den Octafluordiazoniadiphosphatetidinen darstellen (Schema 6).

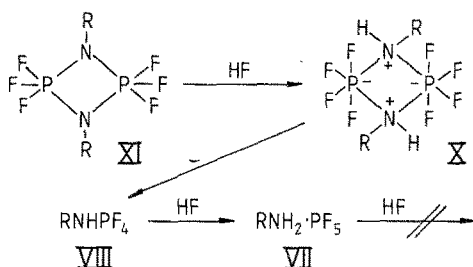
Schema 6



Versuche, die Verbindungen **X** und **VIII** wechselseitig ineinander überzuführen waren nicht erfolgreich. Es gelang aber der Beweis, daß die Verbindung **VIII** durch Reaktion mit HF in das Alkylammonio-pentafluorphosphat (**VII**) überführbar ist.

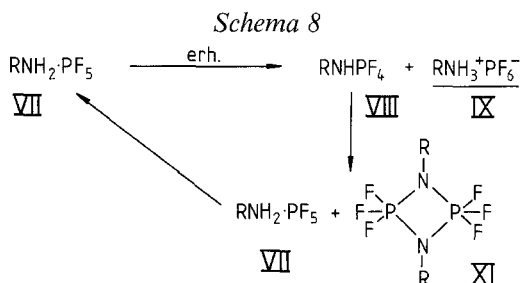
Diese Tatsache zeigt nun eindeutig, daß — wenn bei der Reaktion von $(R-NPF_3)_2$ mit HF ein Amin-PF₅-Addukt entsteht — nach der Addition von HF an den P—N-Vierring die Verbindung zum Aminotetrafluor-phosphoran zerfällt. Dieses bildet dann seinerseits mit einem weiteren Molekül HF das Ammonio-pentafluorphosphat. Dieses reagiert mit HF nicht mehr weiter (Schema 7).

Schema 7



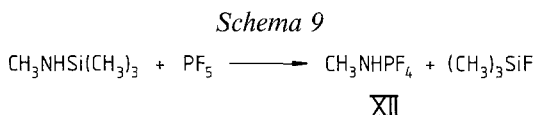
Alkylaminotetrafluorophosphorane können auch auf anderen Wegen als durch Pyrolyse von $RNH_2 \cdot PF_5$ erhalten werden: stellt man Hexafluordiazadiphosphetidine durch Fluorierung mit SbF_3 aus den entsprechenden Chlorverbindungen dar, so erhält man bei der Feindestillation des Reaktionsproduktes eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt deutlich unter dem des Hauptproduktes liegt. Eine Untersuchung dieser Substanz ergab, daß es sich um die Verbindung **VIII** handelt. Diese Verbindungen sind nicht besonders stabil. Läßt man diese Flüssigkeit einige Tage oder Wochen bei Raumtemperatur stehen, so bilden sich darin farblose Kristalle, ohne daß das Gemisch vollkommen fest wird. Eine Untersuchung sowohl des kristallinen Feststoffes als auch der überstehenden Flüssigkeit ergab, daß die Alkylaminotetrafluorophosphorane unter Bildung der entsprechenden Diazadiphosphetidine und Amin-PF₅-Addukte zerfallen. Auf diesem Weg konnte die Verbindung **XIX** ($CH_3NH_2 \cdot PF_5$) erstmals rein dargestellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, daß durch thermische Zersetzung von Alkylammonio-pentafluorphosphaten (**VII**) bei Atmosphärendruck ein quantitativer Zerfall in $(R-NPF_3)_2$ (**XI**) und Alkylammoniumhexafluorphosphat (**IX**) eintritt (Schema 8).



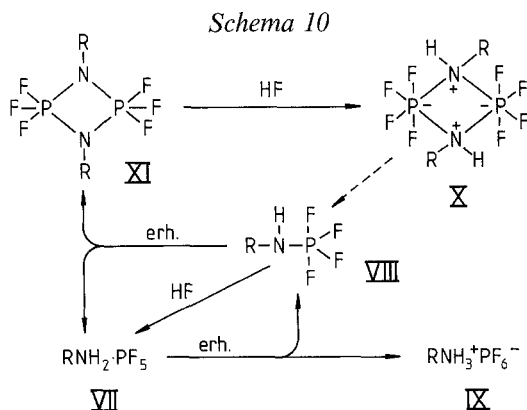
Es werden also die stabilsten, in diesem Zyklus auftretenden Verbindungen **IX** und **XI** als Endprodukte erhalten.

Aus der Reaktion von Methylamin mit Phosphorpentafluorid erhielten *Harman* und *Sharp* nur das Bis(methylamino)-PF₅-Addukt^{13,14} und daraus durch thermische Zersetzung das Bis(methylamino)-trifluorphosphoran. Die Herstellung des Methylaminotetrafluorphosphorans (**XII**) gelang ihnen durch Reaktion von Trimethylsilylmethylamin mit PF₅ unter Abspaltung von Fluortrimethylsilan (Schema 9).



Bei höherer Temperatur zerfällt das Methylammonio-pentafluorophosphat unter Bildung von Methylaminotetrafluorphosphoran und Methylammoniumhexafluorophosphat.

Somit kann unter Einbeziehung aller bisher beschriebenen Reaktionen erstmals ein Übersichtsschema (Schema 10) über die Reaktion von Hexafluor-1,3,2λ³,4λ⁵-diazadiphosphetiden mit Fluorwasserstoff erstellt werden (Schema 10).



Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2,2,2,2,4,4,4,4-Octafluor-1,3-dialkyl-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidine

In einem geeigneten Lösungsmittel (siehe Tabelle 2) wurde das entsprechende (*R*-NPF₃)₂ gelöst und unter Kühlung in einem Eisbad je nach Bedarf 15—30 min trockene HF eingeleitet. Nach Ende des Einleitens wurde das Reaktionsgemisch noch 4—5 h bei Raumtemperatur nachgerührt, das Lösungsmittel am Rotavapor abgedampft und der erhaltene feste Rückstand im Hochvakuum sublimiert.

Methode A:

Der bei der Herstellung von (*R*-NPF₃)₂ aus (*R*-NPF₃)₂ und SbF₃ anfallende Destillationsvorlauf wurde einige Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich nadelförmige Kristalle bildeten. Diese wurden über eine Glasfritte abgesaugt und im Hochvakuum bei Raumtemperatur einige Stunden getrocknet. Bei Verbindung XIX war eine weitere Reinigung nicht notwendig, doch kann das Produkt aus CH₃CN/CH₂Cl₂ umkristallisiert werden. Dabei ist aber zu beachten, daß sehr leicht Zersetzung unter Bildung von CH₃NH₄PF₆ eintritt. Die Verbindung XXI wurde für die Analyse aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

Tabelle 2. Übersicht über die hergestellten Octafluor-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidine (*R*-NHPF₄)₂

Nr.	R	Lösungs- mittel	Sublimations- temperatur [K/Pa]	Ausbeute [% d. Th.]	Schmelz- punkt [K]
XIII	C ₂ H ₅	CHCl ₃	70/1	90	378—380 ^a
XIV	C ₃ H ₇	CHCl ₃	70/1	81	357—359 ^a
XV	C ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	80/1	85	347—349 ^a
XVI	i-C ₄ H ₉	CH ₂ Cl ₂	80/1	83	353—355 ^a
XVII	C ₃ H ₅	CH ₂ Cl ₂	90/1	21 ^b	369—371 ^a
XVIII	CH ₃ ^c	—	80/1	65	453—455 ^a

^a Zersetzung.

^b In allen Fällen wurden geringe Mengen Alkylammoniumhexafluorphosphate erhalten, in diesem Fall war es mit über 70% das Hauptprodukt.

^c Um den massenspektroskopischen Zerfallsmechanismus genau untersuchen zu können, wurde die am Stickstoff deuterierte Verbindung (CH₃NDFP₄)₂ (XVIII) hergestellt. Da keine gasförmige DF zur Verfügung stand, wurde diese durch partielle Hydrolyse von (CH₃NPF₃)₂ mit D₂O freigesetzt: 80 g (0,34 mol) (CH₃NPF₃)₂ wurden in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt und unter heftigem Rühren wurde 1 g (0,05 mol) D₂O langsam (innerhalb einer Stunde) aus einer Injektionsspritze zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt und dann der ausgefallene Feststoff in der Glove-Box über eine Glassinternutsche (G 3) abgesaugt und nach dem Trocknen im Hochvakuum sublimiert.

Tabelle 3. Übersicht über die hergestellten Amin-PF₅-Addukte R-NH₂·PF₅

Nr.	R	Methode	Schmelzpunkt [K] (Zers.)	Literatur
XIX	CH ₃	A	336—338	diese Arbeit
XX	C ₂ H ₅	A	353—355 ^a	13
XXI	C ₃ H ₇	A	327—329	diese Arbeit
XXII	C ₄ H ₉	B	448—483	11
XXIII	<i>i</i> -C ₄ H ₉	B	— ^b	13

^a Eigener Wert.

^b Keine Angabe.

Methode B:

In eine Lösung des entsprechendenamins in Petrolether (**XXIII**) bzw. Benzol (**XXII**) wurde unter Eiskühlung PF₅ eingeleitet.

Die Alkylaminotetrafluorphosphorane R-NHPF₄ (mit R = -CH₃¹⁴, -C₂H₅¹³, -*i*-C₄H₉¹³) wurden durch Pyrolyse der Amin-PF₅-Addukte gewonnen.

Die Reaktion von Isopropylamin bzw. *sec.* Butylamin mit PF₅ und anschließender thermischer Zersetzung der erhaltenen Produkte ergab Bis(alkylamino)trifluorphosphorane (R-NH)₂PF₃:

Verbindung **XXIV**: R = *i*-C₃H₇, Kp = 333 K/1 500 Pa.

XXV: R = *sec.*-C₄H₉, Kp = 356—357 K/1 500 Pa.

Die Analysen aller hergestellten Verbindungen lagen im Fehlerbereich von ± 0,3% absolut (die genauen Analysendaten findet man in Tabelle 5). Zur weiteren Identifizierung wurden von allen Substanzen ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren sowie Infrarotspektren und Massenspektren angefertigt und, soweit möglich, mit der Literatur zum eindeutigen Nachweis verglichen.

NMR-Spektren

Die ³¹P-NMR-Spektren der Octafluor-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidine bestehen aus einem pseudo-Quintett im Bereich des sechsfach koordinierten Phosphors mit zusätzlicher Aufspaltung der einzelnen Signale. Die Linien zeigen allerdings keine Feinstruktur, sie sind nur deutlich verbreitert.

Die ¹⁹F-NMR-Spektren dieser Verbindungen bestehen aus 4 Pseudodoublets mit unterschiedlichen Intensitäten, wobei jedes Signal noch weiter aufgespalten ist. Aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **II** ist zu ersehen, daß jeweils 2 Fluoratome axial und äquatorial zur Ringebene stehen und somit also paarweise äquivalent sind.

Im Gegensatz zu den ¹⁹F-NMR-Spektren anderer Fluordiazadiphosphetidine und deren Derivaten sind die Spektren der Octafluor-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidine temperaturunabhängig¹⁵. Dies läßt zwei mögliche Erklärungen zu:

1. der positionelle Austausch der Fluoratome verläuft sehr rasch, die Energiebarriere hierfür ist niedrig, so daß auch bei tiefer Temperatur keine Fixierung der Fluoratome erkennbar ist¹⁵⁻¹⁹;

oder

2. es tritt überhaupt kein positioneller Austausch ein, die Fluoratome sind in ihrer Lage eindeutig fixiert.

Die Möglichkeit 1. scheidet aus folgenden Gründen aus:

a) das ¹⁹F-NMR-Spektrum müßte dem X-Teil eines [A[X]₄]₂-Systems entsprechen — also symmetrisch sein — was nicht der Fall ist;

b) Pseudorotationseffekte am sechsfach koordinierten Phosphor wurden bisher nicht beobachtet, sie treten wahrscheinlich überhaupt nicht auf;

c) an Fluordiazadiphosphetidinen, die nur eine PF_4^- -Gruppe besitzen, lassen sich ebenfalls keine Austauschprozesse dieser Art beobachten²⁰, daher ist es unwahrscheinlich, daß diese Effekte im vorliegenden Fall auftreten sollten.

Somit kann mit hoher Sicherheit gesagt werden, daß diese Verbindungen starr in einer Form vorliegen, keine Pseudorotation stattfindet und die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren daher als $[\text{A}[\text{X}]_2[\text{Y}]_2]_2$ -Spinsystem zu interpretieren sind²¹.

Die Protonenspektren der Octafluordiazoniadiphosphatetidine sind durch die Art des Alkylsubstituenten am Stickstoff geprägt, wobei die Signale der Protonen am α -C-Atom noch durch die Kopplung mit dem NH-Proton zusätzlich aufgespalten sind. Die Signale der NH-Protonen treten immer stark verbreitert auf.

Die NMR-Spektren der Alkylaminotetrafluorphosphorane wurden bereits von *Harman* und *Sharp* beschrieben^{13,14}, so daß auf diese Spektren nicht näher eingegangen wird.

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Amin- PF_5 -Addukte bestehen aus einem Sextett mit zusätzlicher Aufspaltung der Signale im Bereich des sechsfach koordinierten Phosphors. Die ^{19}F -NMR-Spektren dieser Verbindungen sind leicht nach erster Ordnung zu interpretieren. Sie bestehen aus einem Doppeldublett der äquatorialen Fluoratome und einem Dublett von Quintetts des axialen Fluoratoms.

Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen nur die Natur der N-Alkylgruppen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer PS 100-FT der Fa. Jeol aufgenommen.

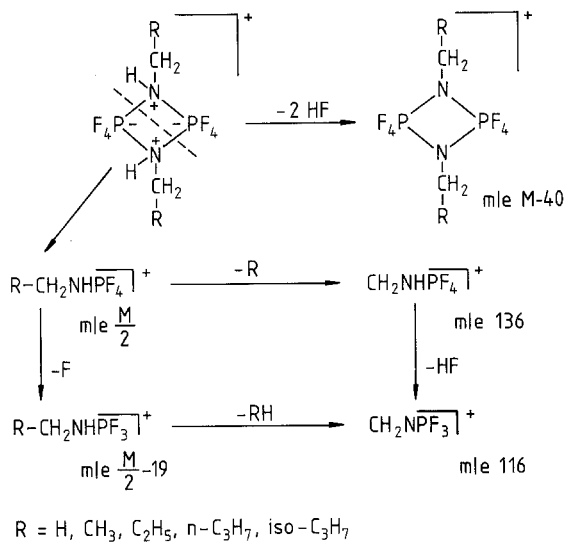
Massenspektren

Wie bei einer homologen Reihe nicht anders zu erwarten, zeigen die hergestellten Octafluor-1,3,2 λ^6 ,4 λ^6 -diazoniadiphosphatetidine (Verbindungen **XIII**—**XVIII**) in ihren Zerfallsschemata eine weitgehende Übereinstimmung. Nur die cyclopropylsubstituierte Verbindung **XVII** läßt sich nicht ohne weiteres in dieses Schema einfügen.

Auffallend ist, daß in keinem Fall ein Molekülpeak auftritt. Die höchste gefundene Ionenmasse der meisten Spektren ist $M-40^+$, was einer Abspaltung von 2 Molekülen HF entspricht. Daß die Verbindungen trotzdem in der beschriebenen Form vorliegen, läßt sich aus den $M/2$ -Bruchstücken ersehen, die in allen Spektren deutlich auftreten. Dieses typische $M/2$ -Bruchstück gibt allerdings nicht, wie viele Diazidiphosphetidine, eine Peakgruppe²², sondern nur ein einzelnes Signal. Dieses stellte auch im Falle von Verbindung **II**¹ den Basispeak des Spektrums dar. In allen anderen Fällen (außer Verbindung **XVII**, $R = \text{C}_3\text{H}_5$) findet man den Basispeak bei $m/e = 136$ ($\text{CH}_2\text{NHPF}_4^+$). Dieses Bruchstück entsteht aus dem $M/2$ -Fragment durch α -Spaltung des Alkylrestes, welche bei Aminen häufig beobachtet wird²³. Aus diesem Bruchstück entsteht durch HF-Abspaltung das Ion 116^+ ($\text{CH}_2\text{NPF}_3^+$). Das $M/2$ -Bruchstück kann auch noch auf einem anderen Weg zerfallen: es spaltet zunächst Fluor ab und ergibt den Peak bei $M/2-19$, dann tritt wie im anderen Fall die α -Spaltung unter gleichzeitiger Umlagerung eines Protons auf den Stickstoff ein, und es entsteht wieder das Ion 116^+ . Ein weiteres, in allen Spektren auftretendes Bruchstückion ist jenes mit 107^+ , welches dem PF_4^+ entspricht.

Ein allgemeines Zerfallsschema für die Verbindungen **XIII**—**XVI** und **XVIII** wird in Schema 11 dargestellt.

Schema 11



Schema 12

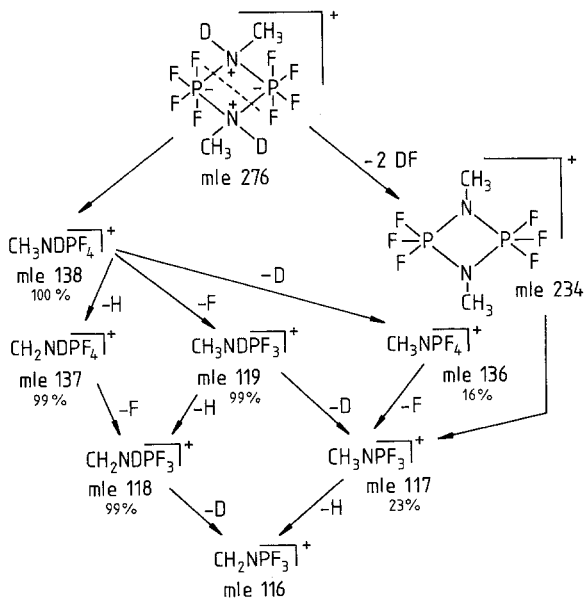


Tabelle 4. Peak-match für die wichtigsten Peaks von $(R\text{-NHPF}_4)_2$ mit PFK als Referenzsubstanz

Nr.	Peak	ber.	gef.	Zuordnung	
XIII	136	135,9939	$135,9937 \pm 0,0013$	$\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$	(M/2-R)
	132	132,0190	$132,0176 \pm 0,0013$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NPF}_3^+$	(M/2-19)
	116	115,9877	$115,9879 \pm 0,0012$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^+$	
	107	106,9674	$106,9862 \pm 0,0011$	PF_4^+	
XIV	165	165,0331	$165,0337 \pm 0,0032$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NPF}_4^+$	(M/2)
	146	146,0347	$146,0320 \pm 0,0027$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{NPF}_3^+$	(M/2-F)
	136	135,9939	$135,9916 \pm 0,0027$	$\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$	(M/2-R)
	116	115,9877	$115,9890 \pm 0,0023$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^+$	
	107	106,9674	$106,9676 \pm 0,0021$	PF_4^+	
XV	275	275,0302	$275,0301 \pm 0,0028$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6^+$	
	160	160,1503	$160,1515 \pm 0,0016$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NPF}_3^+$	(M/2-F)
	136	135,9939	$135,9936 \pm 0,0014$	$\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$	
	116	115,9877	$115,9891 \pm 0,0012$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^+$	
	107	106,9674	$106,9671 \pm 0,0011$	PF_4^+	
XVI	275	275,0302	$275,0325 \pm 0,0028$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6^+$	
	160	160,1503	$160,1515 \pm 0,0016$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NPF}_3^+$	(M/2-F)
	136	135,9939	$135,9926 \pm 0,0014$	$\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$	
	116	115,9877	$115,9888 \pm 0,0012$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^+$	
	107	106,9674	$106,9676 \pm 0,0011$	PF_4^+	
XVIII	138	138,0080	$138,0086 \pm 0,0014$	$\text{CH}_3\text{NDPF}_4^+$	(M/2)
	137	137,0002	$137,0013 \pm 0,0014$	$\text{CH}_2\text{NDPF}_4^+$	(M/2-R)
	136	135,9939	$135,9946 \pm 0,0014$	$\text{CH}_3\text{NPF}_4^+$	(M/2-D)
	119	119,0096	$119,0093 \pm 0,0012$	$\text{CH}_3\text{NDPF}_3^+$	(M/2-F)
	118	118,0018	$118,0021 \pm 0,0012$	$\text{CH}_2\text{NDPF}_3^+$	
	117	116,9955	$116,9955 \pm 0,0012$	$\text{CH}_3\text{NPF}_3^+$	
	116	115,9877	$115,9873 \pm 0,0012$	$\text{CH}_2\text{NPF}_3^+$	

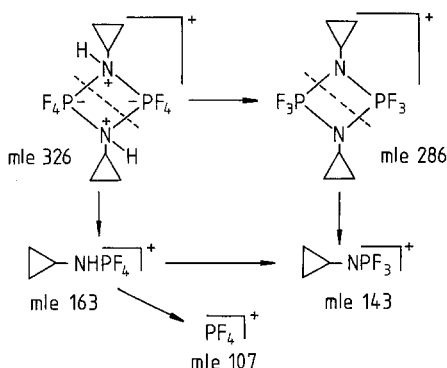
Zum Beweis der angenommenen Zerfallsschritte und der angenommenen Summenformeln der Bruchstückionen wurden von den wichtigsten Fragmenten die genauen Ionenmassen durch Peak-matching bestimmt (Tabelle 4).

Im Falle der Verbindung **II**¹ war die Unterscheidung der Zerfallsschritte im M/2-Bereich nicht ganz klar, da der M/2-Peak und das (M/2-R)-Signal (mit R = H) nur um eine Masseneinheit auseinanderliegen. Ob das Proton beim Übergang 137 → 136 aus der CH₃-Gruppe austritt oder vom Stickstoff abgespalten wird, ist zunächst nicht eindeutig zu entscheiden. Um hier eine eindeutige Aussage zu erhalten, wurde die am Stickstoff deuterierte Verbindung $(\text{CH}_3\text{NDPF}_4)_2$ (**XVIII**) hergestellt und untersucht. Die Intensitätsverteilung der Signale sowohl im M/2-Bereich als auch im (M/2-R)-Bereich ist jeweils um eine Masseneinheit verschoben, was darauf hindeutet, daß das abgespaltene Proton aus der Methylgruppe stammt. Das Zerfallsschema von Verbindung **XVIII** zeigt Schema 12.

Aus diesem Schema ist eindeutig zu ersehen, daß der Peak $m/e = 136$ im Massenspektrum von **II** sowohl durch Abspaltung des Protons am Stickstoff, als auch durch Protonenaustritt aus der Methylgruppe entsteht. Es treten also beide vermuteten Zerfälle nebeneinander auf, wobei allerdings, wie aus der Intensitätsverteilung zu ersehen ist, C—H-Bindungsspaltung überwiegt.

Die Verbindung **XVII** (mit $R = C_3H_5$) zeigt natürlich nach der Halbierung des P—N-Vierringes keine α -Spaltung, wohl aber tritt die HF-Abspaltung aus dem $M/2$ -Bruchstück ebenso, wie aus dem Mutterion, ein (Schema 13).

Schema 13



Der erste charakteristische Zerfallsschritt der Amin-PF₅-Addukte ist die Abspaltung eines Fluoratoms aus der PF₅-Gruppe. Außer bei Verbindung **XIX** ($R = CH_3$) tritt auch in diesen Verbindungen bevorzugt α -Spaltung ein, unter Bildung des Bruchstückions 136^+ ($CH_2NHPF_4^+$) · PF₄⁺ ($m/e = 107$) ist ebenfalls in jedem Spektrum zu finden (Verbindungen **XIX—XXI**).

Bei den Bis(alkylamino)trifluorophosphoranen besteht der erste Zerfallsschritt in der Abspaltung eines Alkylbruchstückes, der so leicht erfolgt, daß kein Molekülpeak auftritt. Anschließend erfolgt als zweite Stufe die HF-Abspaltung. Das so gebildete Bruchstückion eliminiert nun in weiterer Folge ein Olefin (Verbindung **XXIV**: C₃H₆, Verbindung **XXV**: C₄H₈).

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

XIII: 262 (2), 247 (10), 151 (7), 150 (5), 136 (100), 132 (37), 130 (6), 116 (44), 107 (88), 104 (15), 29 (11), 28 (9), 27 (7).

XIV: 261 (7), 165 (18), 146 (58), 136 (100), 116 (14), 107 (100), 104 (19), 43 (22), 42 (8), 41 (13), 30 (12), 29 (8), 28 (10), 27 (14).

XV: 275 (33), 179 (2), 160 (35), 136 (100), 116 (33), 107 (70), 104 (8), 57 (10), 56 (46), 41 (6), 30 (13), 29 (8), 26 (6).

XVI: 275 (33), 179 (5), 164 (10), 160 (33), 136 (100), 116 (63), 107 (74), 104 (9), 57 (17), 56 (12), 55 (5), 43 (19), 42 (7), 41 (19), 39 (5), 30 (6), 29 (8), 28 (19), 27 (8).

XVII: 286 (2), 190 (3), 163 (29), 144 (15), 143 (54), 142 (9), 116 (9), 107 (100), 104 (9), 88 (9), 56 (10), 55 (51), 54 (15), 41 (28), 39 (7), 28 (18), 27 (5).

XVIII: 234 (24), 215 (29), 190 (8), 139 (8), 138 (100), 137 (99), 136 (16), 131 (21), 130 (5), 120 (7), 119 (99), 118 (100), 117 (23), 116 (99), 107 (100), 88 (31), 85 (10), 69 (23), 43 (11), 40 (5), 32 (62), 31 (27), 30 (43), 29 (80), 28 (100).

XIX: 138 (90), 137 (11), 136 (4), 118 (16), 116 (4), 107 (100), 96 (5), 88 (16), 31 (41), 30 (85).

XXI: 166 (6), 136 (16), 116 (2), 107 (55), 104 (5), 85 (12), 59 (12), 43 (32), 42 (8), 41 (10), 32 (12), 30 (100), 28 (51), 27 (7).

XXIV: 189 (6), 169 (9), 146 (8), 127 (12), 104 (24), 59 (6), 58 (14), 45 (7), 44 (100), 43 (13), 42 (7), 41 (8).

XXV: 203 (22), 183 (22), 160 (5), 127 (6), 104 (36), 72 (9), 58 (42), 57 (18), 56 (15), 55 (5), 45 (7), 44 (100), 43 (5), 42 (9), 41 (17).

Infrarotspektren

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

XIII: 3 280 (s), 3 020 (w), 3 000 (m), 2 960 (w), 2 930 (w), 2 890 (w), 1 480 (m), 1 465 (m), 1 400 (s), 1 180 (s), 1 120 (m), 1 095 (s), 1 030 (s), 920 (s), 850 (sst), 820 (sst), 700 (w).

XIV: 3 280 (s), 3 000 (m), 2 960 (w), 2 885 (w), 1 480 (m), 1 460 (m), 1 400 (s), 1 370 (m), 1 170 (s), 1 135 (m), 1 115 (m), 990 (s), 910 (s), 870 (sst), 850 (sst), 820 (sst), 700 (m).

XV: 3 280 (s), 2 990 (m), 2 940 (m), 2 880 (w), 1 475 (w), 1 400 (m), 1 170 (s), 1 140 (m), 1 120 (m), 1 030 (m), 990 (s), 910 (s), 870 (sst), 850 (sst), 820 (sst), 690 (m).

XVI: 3 280 (s), 2 970 (m), 2 880 (w), 1 480 (m), 1 405 (m), 1 390 (m), 1 375 (w), 1 340 (w), 1 260 (m), 1 180 (w), 1 130 (s), 1 000 (s), 940 (m), 900 (s), 860 (sst), 810 (sst), 710 (w), 690 (w).

XVII: 3 260 (s), 3 110 (w), 3 030 (m), 1 470 (w), 1 420 (s), 1 320 (m), 1 160 (s), 1 150 (s), 1 060 (m), 1 030 (s), 970 (m), 960 (m), 890 (sst), 870 (s), 845 (sst), 800 (sst), 760 (m), 720 (s), 680 (w).

XVIII: 2 995 (w), 2 930 (w), 2 450 (s, ND!), 1 470 (s), 1 380 (m), 1 310 (m, breit), 1 200 (m), 1 180 (m), 1 120 (m), 1 060 (s), 950 (s), 850 (sst), 800 (sst), 710 (w), 690 (s), 650 (w), 560 (m), 515 (s), 500 (s), 405 (s).

XIX: 3 320 (s), 3 280 (s), 3 060 (m), 3 000 (s), 2 920 (w), 1 590 (s), 1 470 (s), 1 350 (s), 1 290 (w), 1 130 (s), 1 100 (m), 1 000 (m), 850 (sst, breit), 800 (sst), 710 (s).

XXI: 3 310 (s), 3 280 (s), 3 040 (w), 2 980 (s), 2 940 (w), 2 890 (w), 1 580 (s), 1 480 (m), 1 460 (m), 1 400 (s), 1 350 (s), 1 290 (s), 1 220 (s), 1 120 (s), 1 050 (w), 990 (w), 920 (s), 820 (sst, breit), 750 (m), 720 (m), 610 (m).

XXIV: 3 450 (s), 2 980 (s), 2 940 (m), 2 880 (w), 1 470 (s), 1 440 (s), 1 430 (s), 1 390 (m), 1 370 (m), 1 320 (w), 1 170 (s, Sch), 1 130 (m), 1 090 (s), 1 050 (m), 900 (sst), 850 (s, Sch), 800 (sst), 770 (sst), 600 (m), 585 (s), 550 (w), 510 (m), 440 (w).

XXV: 3 450 (s), 2 980 (s), 2 940 (m), 2 880 (m), 1 470 (m), 1 435 (m, breit), 1 380 (m), 1 300 (w), 1 265 (w), 1 155 (s, Sch), 1 100 (s), 1 070 (m), 1 020 (w), 965 (m), 890 (sst), 840 (s), 810 (s), 780 (sst), 600 (s), 580 (s), 560 (s), 510 (m).

Die Infrarotspektren der Verbindungen **XIII—XVIII** zeigen eine deutliche, sehr scharfe NH-Bande im Bereich um $3\,300\text{ cm}^{-1}$, was auf das Fehlen von Wasserstoffbrücken bzw. fehlende Assoziation schließen läßt. Diese Bandenlage und -form ist für diese Verbindungen charakteristisch (Abb. 2 a).

Die Amin-PF₃-Addukte (Verbindungen **XIX—XXIII**) zeigen ebenfalls eine charakteristische NH-Absorptionsbande (Abb. 2 b).

Tabelle 5. Analysendaten der Verbindungen XIII—XIX, XXI, XXIV und XXV

Nr.	Bruttosummenformel (Molekulargewicht)	Elementaranalysen										
		Ber.	Gef.	C	H	N	P	F	Ber.	Gef.	D	
XIII	$C_4H_{12}F_8N_2P_2$ (302,09)	C 15,90	H 4,00	N 9,27	P 20,51	F 50,31						
		C 16,00	H 4,13	N 9,22	P 20,60	F 50,25						
XIV	$C_6H_{16}F_8N_2P_2$ (330,14)	C 21,83	H 4,89	N 8,49	P 18,76	F 46,04						
		C 21,75	H 5,05	N 8,40	—	—						
XV	$C_8H_{20}F_8N_2P_2$ (358,20)	C 26,83	H 5,63	N 7,82	P 17,29	F 42,43						
		C 26,82	H 5,85	N 7,82	—	—						
XVI	$C_8H_{20}F_8N_2P_2$ (358,20)	C 26,83	H 5,63	N 7,82	P 17,29	F 42,43						
		C 26,89	H 5,78	N 7,78	—	—						
XVII	$C_6H_{12}F_8N_2P_2$ (326,11)	C 22,10	H 3,71	N 8,59	P 19,00	F 46,61						
		C 22,39	H 3,60	N 8,65	P 18,84	F 46,32						
XVIII	$C_2H_6D_2F_8N_2P_2$ (276,05)	C 8,70	H 2,19	N 10,15	P 22,44	F 55,06					D 1,46	
		C 8,66	H 2,11	N 9,97	P 22,31	F 55,24					—	
XIX	CH_3F_3NP (157,02)	C 7,65	H 3,21	N 8,92	P 19,73	F 60,50						
		C 7,66	H 3,27	N 8,92	P 19,92	F 60,27						
XXI	$C_3H_9F_3NP$ (185,08)	C 19,47	H 4,90	N 7,57	P 16,74	F 51,33						
		C 19,39	H 5,03	N 7,45	P 16,63	F 51,15						
XXIV	$C_6H_{16}F_3N_2P$ (204,18)	C 35,30	H 7,90	N 13,72	P 15,17	F 27,91						
		C 35,22	H 7,98	N 13,61	P 15,28	F 27,99						
XXV	$C_8H_{20}F_3N_2P$ (232,23)	C 41,38	H 8,68	N 12,06	P 13,34	F 24,54						
		C 41,53	H 8,66	N 12,15	P 13,24	F 24,44						

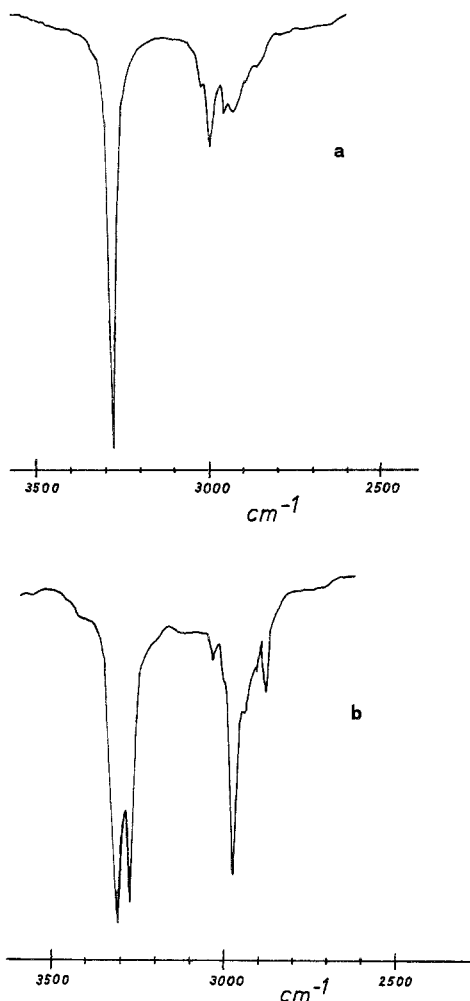


Abb. 2. Typische NH-Absorptionsbanden im IR der Verbindungen XIII—XVIII (a) und XIX—XXIII (b)

Literatur

- ¹ Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **110**, 129 (1979).
- ² Utvary K., Czysch W., Monatsh. Chem. **103**, 1048 (1972).
- ³ Charwath M., Utvary K., Kanamueeller J., Monatsh. Chem. **108**, 1359 (1977).
- ⁴ Schlak O., Schmutzler R., Schiebel H., Wazeer M., Harris R., J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 2153.
- ⁵ Utvary K., Kubjacek M., in Vorbereitung.
- ⁶ Binder H., Fluck E., Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 116 (1971).

- ⁷ Binder H., Fluck E., Z. Anorg. Allg. Chem. **382**, 27 (1971).
- ⁸ Hahn H., Utvary K., Meindl W., Monatsh. Chem. **114**, 1167 (1983).
- ⁹ Almennigen A., Andersen B., Astrup E., Acta Chem. Scand. **23**, 2179 (1969).
- ¹⁰ Utvary K., Czysch W., Monatsh. Chem. **100**, 681 (1969).
- ¹¹ Harris J., Rudner B., J. Org. Chem. **33**, 1392 (1968).
- ¹² Greenwood N., Martin R., Quart. Rev. (London) **8**, 1 (1954).
- ¹³ Harman J., Sharp D., J. Chem. Soc. A **1970**, 1138.
- ¹⁴ Harman J., Sharp D., Inorg. Chem. **10**, 1538 (1971).
- ¹⁵ Harris R., Wazeer M., Schlak O., Schmutzler R., J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 1912.
- ¹⁶ Gibson J., Ibbott D., Janzen A., Can. J. Chem. **51**, 3203 (1973).
- ¹⁷ Harris R., Woodman C., Mol. Phys. **10**, 437 (1966).
- ¹⁸ Harris R., Woplin J., Dunmur R., Murray M., Schmutzler R., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 44 (1972).
- ¹⁹ Schlak O., Schmutzler R., Harris R., Murray M., J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1973**, 23.
- ²⁰ Schlak O., Schmutzler R., Schiebel H., Wazeer M., Harris R., J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 2153.
- ²¹ Haigh C., J. Chem. Soc. A **1970**, 1682.
- ²² Schlak O., Schmutzler R., Gregor I., Org. Mass Spectrom. **9**, 582 (1974).
- ²³ Budzikiewicz H., Massenspektrometrie — ein Einführung. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.
- ²⁴ Hahn H., Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **116**, 157 (1985).