

Fluordiazadiphosphetidine, 16. Mitt.**

Die Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin mit Ammoniak und primären Aminen

Kurt Utvary* und Manfred Kubjacek

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

(Eingegangen 28. Juni 1985. Angenommen 8. Juli 1985)

Fluordiazadiphosphetidines, XVI. Reaction of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine with Ammonia and Primary Amines

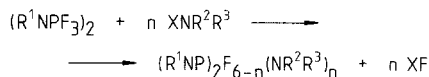
The reaction of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ with NH_3 and primary aliphatic and aromatic amines in the molar ratio 3 : 2 yields $(\text{CH}_4\text{NPF}_4)_2$ and the monoamino substituted fluordiaza-diphosphetidines. These react with N-Trimethylsilyl-methylamine to the mixed diamino substituted compounds.

With 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan as HF-acceptor a second step of nucleophilic substitution with NH_3 and primary amines is possible. In the case of ammonia a by-product has been identified as the 1 : 1 adduct of $(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{NH}_2)_2$ with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan.

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

Die Reaktion von Hexafluorodiazadiphosphetidinen mit Aminderivaten ist die wichtigste Synthese für die Darstellung von mono- und di(alkylamino)substituierten Fluordiaza-λ⁵,λ⁵-disphosphetidinen (Schema 1).

Schema 1



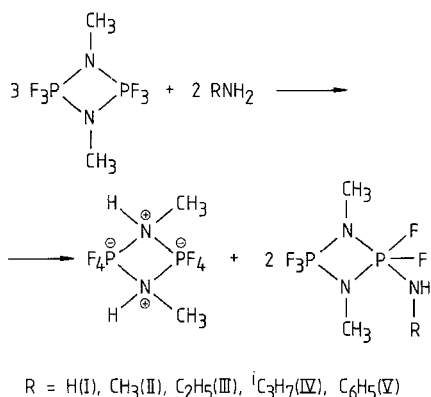
$\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ $\text{X} = \text{Li, H, } (\text{CH}_3)_3\text{Si}$
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H, Alkyl}$ $n = 1, 2$

** Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 80. Geburtstag gewidmet.

Über die Reaktion mit $X=(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ wurde schon früher berichtet¹.

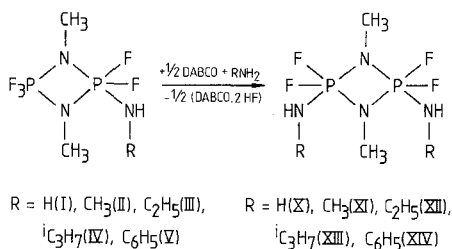
Die Eigenschaft der Fluordiaza- λ^3, λ^5 -diphosphetidine $(\text{RNPF}_3)_2$, als HF-Akzeptoren zu wirken und dabei in die zwitterionische Verbindung $(\text{RNH}^+\text{PF}_4^-)_2$ überzugehen, wurde für die direkte Synthese von mono- und dialkoxysubstituierten Verbindungen durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit ROH ausgenutzt²⁻⁵. Dieses Synthesekonzept läßt sich auch auf die Reaktion von Ammoniak und primären Aminen mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ übertragen und führt zu aminosubstituierten Fluordiazadiphosphetiden. Die nucleophile Substitution am Phosphor erfolgt unter HF-Abspaltung; das intermediär gebildete HF wird von noch vorhandenem $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ unter Bildung von $(\text{CH}_4\text{NPF}_4)_2$ gebunden (Schema 2).

Schema 2



Die Verbindungen I bis IV sind farblose Flüssigkeiten; das Anilinderivat V ist das erste kristalline Monoaminosubstitutionsprodukt von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$. Bei längerem Stehen bei Raumtemperatur (Monate) erstarren die Verbindungen I bis IV zu kristallinen Produkten. Durch

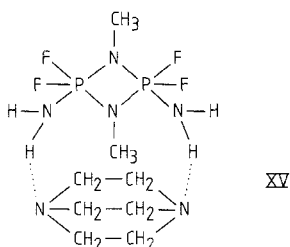
Schema 3



Erhitzen unter Luftabschluß kann dieser Vorgang beschleunigt werden; die dabei entstehenden Verbindungen werden derzeit untersucht. Für die Zweitsubstitution an den monoaminierten Verbindungen I bis V mit weiterem Ammoniak oder Amin muß 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (*DABCO*) als HF-Akzeptor eingesetzt werden (Schema 3).

Bei der Reaktion von I mit Ammoniak in Gegenwart von *DABCO* tritt neben dem erwarteten Diaminoprodukt X ein Nebenprodukt XV mit sehr ähnlichen Löslichkeits- und Flüchtigkeitseigenschaften auf. Die neue Verbindung konnte als 1:1-Addukt von $(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{NH}_2)_2$ (X) mit *DABCO* identifiziert werden. Das gleiche Addukt erhält man auch durch direkte Reaktion von X mit *DABCO* (Schema 4).

Schema 4



Diskussion der Massenspektren

Über Massenspektren von Fluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidinen ist schon verschiedentlich berichtet worden¹⁻⁸. In den meisten Fällen gehört die elektronenstoßinduzierte Ringzweiteilung zu den spektrumprägenden Zerfallsvorgängen. Dabei zeigt sich, daß nicht der Peak $[M/2]^+$, sondern der Peak $[M/2 + 1]^+$ den Basispeak darstellt. In diesem Zusammenhang wird von einem „Wasserstoffvariationseffekt“ gesprochen, der für diese Verbindungen die charakteristische Strukturgruppe⁹ $S + 1 = [M/2 + 1]^+$, $S = [M/2]^+$ und $S - 1 = [M/2 - 1]^+$ erzeugt. Die Entstehung dieser Strukturgruppe ist nicht eindeutig geklärt. *Schmutzler et al.*⁷ fanden nur für den Zerfall $[M]^+ \rightarrow [M/2 + 1]^+$ ein Übergangssignal. Auch in den Massenspektren der Dispiroverbindungen $\text{XF}_2\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{PF}(\text{NSiMe}_3)_2\text{PF}(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_2\text{X}$ ($X = \text{F}, \text{OCH}_3$) wurde gefunden, daß das Bruchstück $[M/2]^+$ aus $[M/2 + 1]^+$ entsteht¹⁰.

In den Massenspektren der monoalkyl(aryl)amino-substituierten Diazadiphosphetidine I—V (Tab. 1) lassen sich drei Fragmentierungen des Mutterions nachweisen:

$[M]^+ \rightarrow [M - \text{F}]^+$, $[M]^+ \rightarrow [M - \text{NHR}]^+$ ($m/e = 215$) und die Halbierung des Moleküls.

Die Intensität des Fragments $[M - \text{F}]^+$ nimmt von I bis V

Tabelle 1. Die wichtigsten MS-Peaks der Verbindungen I—V und ihre Intensitäten (%)

Zuordnung	I	II	III	IV	V
$[M]^+$	55	10	15	6	11
$[M-F]^+$	23	15	8	3	4
$[M-NHR]^+$	5	26	48	100	100
$S+1^a$	13	6	8	3	1
S	100	66	46	31	14
$S-1$	80	46	12	6	3
$S+1^b$	29	14	18	15	1
S	1	1	1	1	1
$S-1$	20	10	12	11	7

^a $S = CH_3NPF_2NHR$.^b $S = CH_3NPF_3$.

Tabelle 2. Die wichtigsten MS-Peaks der Verbindungen VI—IX und ihre Intensitäten (%)

Zuordnung	VI	VII	VIII	IX
$[M]^+$	20	11	6	5
$[M-F]^+$	16	5	2	4
$[M-NHCH_3]^+$	44	9	3	3
$[M-NHR]^+$	3	28	29	100
$S+1^a$	100	63	28	5
S	2	2	2	9
$S-1$	12	3	1	2
$S+1^b$	96	100	100	8
S	15	4	2	1
$S-1$	16	14	6	6

^a $S = CH_3NPF_2NHR$.^b $S = CH_3NPF_2NHCH_3$.

kontinuierlich ab, während die Intensität von $m/e = 215$ mit zunehmender Länge der Alkylgruppe zunimmt und bei IV und V den Basispeak darstellt. Ungewöhnlich ist die Intensitätsverteilung der Strukturgruppe mit $S = CH_3NPF_2NHR$. Während normalerweise $S+1$ die höchste Intensität zeigt, ist es hier der Peak S .

Die Spektren der unsymmetrisch disubstituierten Verbindungen VI—IX (Tab. 2) weisen ebenfalls zwei Strukturgruppen unterschiedlicher

Tabelle 3. Die wichtigsten MS-Peaks der Verbindungen X—XIV und ihre Intensitäten (%)

Zuordnung	X	XI	XII	XIII	XIV
$[M]^+$	21	23	4	5	10
$[M-F]^+$	15	17	4	2	4
$[M-NHR]^+$	4	69	15	15	100
$S+1$	100	100	100	100	15
S	7	9	2	3	60
$S-1$	32	38	4	1	4



Intensität auf. Die Abspaltung von Fluor bzw. von $-\text{NCH}_3$ spielt (außer bei VI) nur eine untergeordnete Rolle. Die Intensität von $[M-\text{NHR}]^+$ ($m/e = 226$) nimmt erwartungsgemäß von VI bis IX zu und bildet für IX den Basispeak.

Bei den symmetrisch disubstituierten Verbindungen X—XIV (Tab. 3) ist, bis auf Verbindung XIV, die Molekülhalbierung spektrumprägend.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Die Massenspektren (70 eV) wurden mit einem Varian-SM-13-Gerät aufgenommen.

2-Alkyl(aryl)amino-2,2,4,4,4-pentafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine: $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHR}$

I: $R = \text{H}$, II: $R = \text{CH}_3$, III: $R = \text{C}_2\text{H}_5$, IV: $R = \text{C}_3\text{H}_7$, V: $R = \text{C}_6\text{H}_5$.

In eine Lösung von 20 g (85 mmol) CH_3NPF_3 in 20 ml Methylenchlorid absol. wird unter Rühren und Kühlung die berechnete Menge (10% Überschuß) des entsprechendenamins eingeleitet bzw. in Methylenchlorid gelöst zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht, vom ausgefallenen $(\text{CH}_4\text{NPF}_4)_2$ befreit und das Lösungsmittel abdestilliert. Im Falle von I bis IV wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert; V wird durch HV-Sublimation gereinigt.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_5$ (I): Ausb.: 60% Th., Kp.: 318 K/500 Pa, n_D : 1.3825.
Ber. C 10.40 H 3.49 N 19.19 P 26.81 F 41.11.
Gef. C 10.45 H 3.56 N 18.09 P 26.96 F 40.80.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_5$ (II): Ausb.: 90% Th., Kp.: 305 K/10 Pa, n_D : 1.3880.
Ber. C 14.70 H 4.11 N 17.15 P 25.28 F 38.76.
Gef. C 14.76 H 4.06 N 17.00 P 25.38 F 38.21.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_5$ (III): Ausb.: 60% Th., Kp.: 309 K/10 Pa, n_D : 1.3890.
Ber. C 18.54 H 4.67 N 16.22 P 23.91 F 36.66.
Gef. C 18.60 H 4.59 N 15.98 P 23.87 F 36.21.

$C_3H_{14}N_3P_2F_5$ (IV): Ausb.: 65% Th., Kp.: 307 K/10 Pa, n_D : 1.3905.

Ber. C 21.98 H 5.17 N 15.38 P 22.68 F 34.78.

Gef. C 21.90 H 5.23 N 15.27 P 22.79 F 34.51.

$C_8H_{12}N_3P_2F_5$ (V): Ausb.: 80% Th., Fp.: 344–349 K.

Ber. C 31.28 H 3.94 N 13.68 P 20.17 F 30.93.

Gef. C 31.35 H 4.03 N 13.76 P 19.98 F 30.76.

2-Alkyl(aryl)amino-2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dimethyl-4-methylamino-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine

VI: R = H, VII: R = C₂H₅, VIII: R = ⁱC₃H₇, IX: R = C₆H₅.

Verbindungen VI bis VIII

Zu 20 mmol der Verbindungen I, III und IV werden unter Rühren und Kühlung 20 mmol *n*-Trimethylsilyl-methylamin zugetropft. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur gebracht und 12 h stehen gelassen. Das durchkristallisierte Reaktionsprodukt wird im Hochvakuum sublimiert.

$C_3H_{12}N_4P_2F_4$ (VI): Ausb.: 40% Th., Fp.: 346 K/Zers.

Ber. C 14.88 H 5.00 N 23.14 P 25.59 F 31.39.

Gef. C 14.75 H 5.13 N 23.31 P 25.30 F 31.51.

$C_3H_{16}N_4P_2F_4$ (VII): Ausb.: 70% Th., Fp.: 359–361 K.

Ber. C 22.23 H 5.97 N 20.74 P 22.93 F 28.13.

Gef. C 22.06 H 5.95 N 20.90 P 23.16 F 27.71.

$C_6H_{18}N_4P_2F_4$ (VIII): Ausb.: 75% Th., Fp.: 336–338 K.

Ber. C 25.36 H 6.38 N 19.72 P 21.80 F 26.74.

Gef. C 25.16 H 6.36 N 19.68 P 21.64 F 26.59.

Verbindung IX

5 g (16.3) mmol von Verbindung V werden in 5 ml Methylenchlorid absol. gelöst und unter Rühren und Kühlung mit 1.7 g (16.5 mmol) *n*-Trimethylsilyl-methylamin versetzt. Danach wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert.

$C_9H_{16}N_4P_2F_4$ (IX): Ausb.: 30% Th., Fp.: 359–361 K.

Ber. C 33.97 H 5.07 N 17.61 P 19.47 F 23.88.

Gef. C 33.96 H 5.05 N 17.46 P 19.45 F 23.61.

2,4-Bis[alkyl(aryl)amino]-2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine; (CH₃NPF₂NHR)₂

X: R = H, XI: R = CH₃, XII: R = C₂H₅, XIII: R = ⁱC₃H₇, XIV: R = C₆H₅.

Verbindung X

7 g von Verbindung I (30 mmol) und 1.7 g DABCO (15 mmol) werden in 30 ml Methylenchlorid absol. gelöst und unter Rühren und Kühlung 0.6 g Ammoniak (35 mmol) eingeletet. Unter Rühren wird auf Raumtemperatur angewärmt, das

DABCO-HF-Addukt abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit Ether absol. digeriert und filtriert.

$(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$: Ausb.: 1.2 g, Fp.: 415 K.
Ber. C 28.24 H 6.52 N 24.70 P 18.21 F 22.33.
Gef. C 28.42 H 6.18 N 24.69 P 18.18 F 22.19.

Diese Verbindung läßt sich auch direkt aus X und *DABCO* herstellen.

Die Etherlösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 45 °C im Vakuum sublimiert.

$(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{NH}_2)_2$: Ausb.: 40% Th., Fp.: 394–396 K/Zers.
Ber. C 10.53 H 4.42 N 24.57 P 27.16 F 33.32.
Gef. C 10.48 H 4.44 N 24.20 P 26.97 F 32.87.

Verbindungen XI—XIV

Zu 20 mmol der Verbindungen II—V und je 1.1 g *DABCO* in 20 ml Methylenchlorid absol. wird unter Rühren und Kühlung die berechnete Menge des entsprechenden Amins zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Raumtemperatur angewärmt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Vakuum sublimiert. Verbindung XIII wird aus Ether/Benzol umkristallisiert.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_4$ (XI): Ausb.: 55% Th., Fp.: 392—394 K.
Ber. C 18.61 H 5.47 N 21.70 P 24.78 F 29.44.
Gef. C 18.47 H 5.51 N 21.56 P 24.84 F 29.32.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_4$ (XII): Ausb.: 50% Th., Fp.: 354–356 K.
Ber. C 25.36 H 6.38 N 19.72 P 21.80 F 26.74.
Gef. C 25.23 H 6.29 N 19.72 P 22.00 F 26.55.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_4$ (XIII): Ausb.: 50% Th., Fp.: 382–384 K.
Ber. C 30.77 H 7.10 N 17.94 P 19.84 F 24.34.
Gef. C 30.62 H 7.18 N 17.87 P 19.70 F 24.10.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}_2\text{F}_4$ (XIV): Ausb.: 60% Th., Fp.: 413 K/Zers.
Ber. C 44.22 H 4.77 N 14.73 P 16.29 F 19.98.
Gef. C 44.29 H 4.90 N 14.54 P 16.11 F 19.81.

Literatur

- ¹ Kubjacek M., Utvary K., Monatsh. Chem. **112**, 305 (1981).
- ² Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **110**, 129 (1979).
- ³ Hahn H., Utvary K., Meindl W., Monatsh. Chem. **114**, 1167 (1983).
- ⁴ Hahn H., Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **116**, 279 (1985).
- ⁵ Hahn H., Toifl E., Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **115**, 881 (1984).
- ⁶ Schlak O., Dissertation Technische Universität Braunschweig (1974).
- ⁷ Schlak O., Schmutzler R., Gregor I. K., Org. Mass Spect. **9**, 582 (1974).
- ⁸ Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **110**, 135 (1979).
- ⁹ Utvary K., Kubjacek M., Z. anorg. allg. Chem. **458**, 281 (1979).
- ¹⁰ Utvary K., Galle K., Publ. in Vorbereitung.