

Fluordiazadiphosphetidine, 19. Mitt.
Die Umsetzung von Hexafluor-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin
mit silylierten Hydrazinderivaten

Klaus Galle und Kurt Utvary*

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

(Eingegangen 29. Januar 1987. Angenommen 7. März 1987)

Fluordiazadiphosphetidines, XIX. The Reaction of Hexafluoro-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidine with Silylated Hydrazines

Silylated asymmetric organosubstituted hydrazines react with hexafluoro-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidine yielding covalent mono- and bisubstituted compounds.

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

Einleitung

Die Reaktion von asymmetrisch organosubstituierten Hydrazinen mit Fluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidin führte zu betainartigen Strukturen, in welchen erstmals ein Ringphosphoratom in Fünfer-, das andere in Sechserkoordination vorliegt [1].

Die Umsetzung silylierter Hydrazine mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ erlaubt unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan — ähnlich der früher beschriebenen Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit silylierten Aminen [2] — die Synthese einer neuen Klasse kovalenter Verbindungen.

Ergebnisse und Diskussion

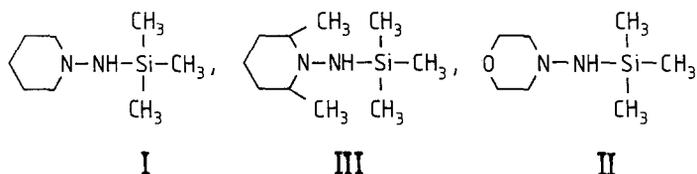
Synthese der Hydrazinausgangsprodukte

Die Synthese triorganosilylsubstituierter Hydrazine als Ausgangsprodukte verläuft in ähnlicher Weise wie die Silylierung von Aminen [3]. Schwierig erwies sich die Synthese von 1-Phenyl-2-(trimethylsilyl)-hydrazin, da nach Wannagat [3] zu einem geringen Teil eine Spaltung des Reaktionsproduktes durch das Phenylhydraziniumchlorid bewirkt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde analog *Fessenden* [4] versucht, einen eindeutigeren Reaktionsablauf durch Umsatz von Phenylhydrazin mit 1,1,1-Trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamin als Silylierungsmittel zu erreichen.

Die Silylierung cyclischer Hydrazine wurde bis heute noch nicht beschrieben. Die silylierten cyclischen Hydrazine I—III wurden erstmals hergestellt.

Formeln 1

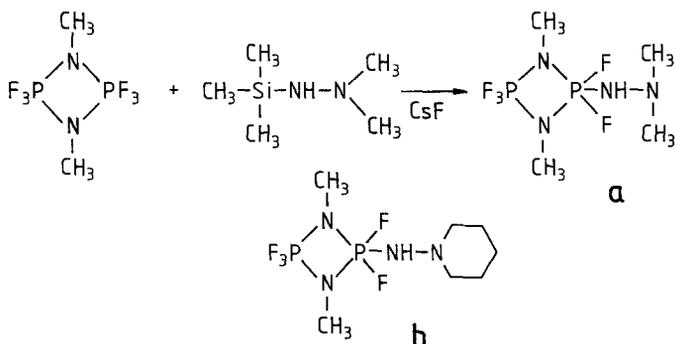


Reaktion mit Hexafluordiazadiphosphetidin

Wie in [3] beschrieben, werden Reaktionen von Fluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidin mit silylierten Aminen im allgemeinen unter langem Erhitzen ohne Lösungsmittel durchgeführt.

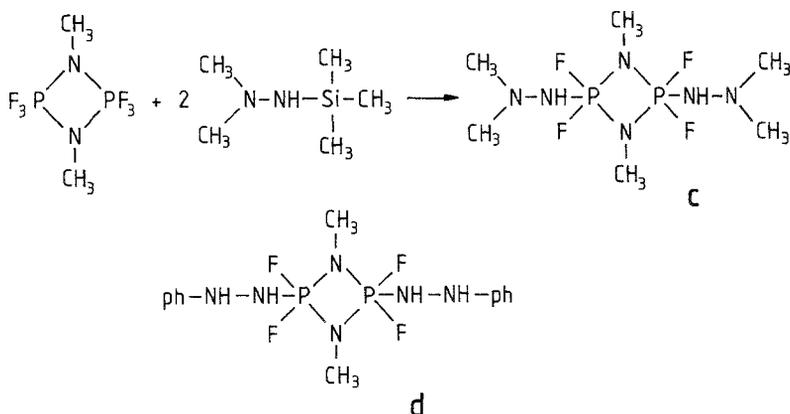
Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit 1,1-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)-hydrazin erfolgt die Reaktion bereits innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur, wobei die Ausbeute durch Zugabe einer katalytischen Menge an Cäsiumfluorid noch gesteigert werden kann (Verb. a). Die Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit silyliertem 1-Piperidinamin erfordert schon wesentlich drastischere Reaktionsbedingungen (Verb. b), während ein Umsatz mit 2,6-Dimethyl-N-(trimethylsilyl)-1-piperidinamin aus sterischen Gründen gar nicht mehr eintritt.

Formeln 2



Bissubstitution

Zur Darstellung der bissubstituierten Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{F}_2\text{PNCH}_3]_2$ (**c**) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{F}_2\text{PNCH}_3)_2$ (**d**) [fiel bei der direkten nukleophilen Reaktion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ als Nebenprodukt an [1] und wurde dort nicht näher beschrieben]] wird die Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit dem jeweiligen silylierten Hydrazin in Retroreaktion zu oben beschriebenen Versuchen durchgeführt.

Formeln 3*Kernresonanzspektren*

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Für die kovalenten, monosubstituierten Fluordiazadiphosphetidine werden Spektren erhalten, die für das Spinsystem $[\text{ABX}_3\text{Y}_2]$ typisch sind. Die Spektren zeigen entsprechend den zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen zwei Signalgruppen, welche aber größtenteils überlappen, weshalb keine weiteren Aussagen getroffen werden können. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der symmetrisch disubstituierten Verbindungen entsprechen einem $[\text{AX}_2]_2$ -Spinsystem. Es tritt nur ein einziges triplettisch gespaltenes Signal auf (Tabellen 1 und 2).

Tabelle 1. *Chemische Verschiebung und Kopplungsmuster der Verbindungen c und d* ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

Verbindung	δ [ppm]	Kopplung [Hz]
c	- 69.2	$^1J_{\text{FP}} = 806$
d	- 68.3	$^1J_{\text{FP}} = 824$

Tabelle 2. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der Verbindungen a und b*

Verbindung	Gruppe	δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung [Hz]
a	$(\text{CH}_3)_2\text{NNH—}$	4.4	d	$^1J_{\text{PH}} = 42$ *
	$(\text{CH}_3)_2\text{N—}$	2.5	m	
b	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNH—}$	4.0	d	$^1J_{\text{PH}} = 39$ *
	$(\text{CH}_3)_2\text{N—}$	2.5	m	

* Aus dem Spektrum nicht entnehmbar

$^1\text{H-NMR}$: Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **c** und **d** sieht man an der Triplett-Aufspaltung der CH_3N -Gruppe den symmetrischen Charakter dieser Verbindungsgruppe (Tabelle 3).

Tabelle 3. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der Verbindungen c und d*

Verbindung	Gruppe	δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung [Hz]
c	$(\text{CH}_3)_2\text{N—}$	2.5	s	—
	$\text{CH}_3\text{N—}$	2.5	t	$^3J_{\text{PNCH}} = 15$
	—NH—P	3.4	d	$^2J_{\text{PNH}} = 40$
d	$\text{CH}_3\text{N—}$	2.5	t	—
	—NH—P	6.0	d**	$^2J_{\text{PNH}} = 40$
	Ph—NH—	6.7	s	—
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$	7.0	m	*

* Aus dem Spektrum nicht entnehmbar

** Hier sieht man ganz schwach eine zusätzliche, von zwei Fluoratomen verursachte Aufspaltung

Massenspektren

Die Zerfallsmechanismen substituierter und unsubstituierter Fluoridaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine wurden bereits eingehend untersucht und beschrieben [2, 5]. Die Zerfälle der hier beschriebenen neuen Verbindungen **a—d** verlaufen ähnlich den bereits literaturbekannten Fragmentierungsmustern kovalenter P-substituierter P/N-Vierringe bzw. analog den in [1] beschriebenen ionischen Verbindungen, bei welchen die höchste Ionenmasse durch Abspaltung von HF erhalten wurde.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Multikernspektrometer JNM-PS-100 FT (Firma Jeol) in CDCl_3 , die Massenspektren mit einem Massenspektrographen Finnigan 8200 und die Infrarotspektren auf einem Perkin-Elmer-457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen. Sämtliche Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glasröhrchen mit einem Schmelzpunktapparat nach *Tottoli* bestimmt, die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

Silylierte Hydrazine

N-(Trimethylsilyl)-1-piperidinamin (I)

N-(Trimethylsilyl)-4-morpholinamin (II)

2,6-Dimethyl-N-(trimethylsilyl)-1-piperidinamin (III)

In einem Dreihalskolben werden jeweils 0.115 mol des entsprechenden Hydrazins, 0.115 mol 1,1,1-Trimethyl-N-(trimethylsilyl)-silanamin und 0.8 g Ammonchlorid als Katalysator 8–14 h auf Rückflußtemperatur erhitzt und anschließend fraktioniert destilliert (Tabelle 4).

Tabelle 4. Reaktionsbedingungen und spektroskopische Daten

Verbindung	Reaktionszeit	Ausbeute	Siedepunkt [K/kPa]	n_D [293 K]
I	12 h	65%	326/1.33	1.4420
II	8 h	63%	334/1.20	1.4438
III	14 h	60%	347/1.07	1.4528

(I): $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ (172.35).

Ber. C 55.75 H 11.70 N 16.25.

Gef. C 55.09 H 11.49 N 16.22.

IR (fl. zw. Pl.): 3 290 (s), 2 948 (sst), 2 860 (m), 2 780 (st), 1 470 (s), 1 460 (s), 1 450 (m), 1 400 (m), 1 260 (st), 1 250 (sst), 1 150 (s), 1 105 (st), 1 040 (m), 1 010 (m), 900 (sst), 840 (sst), 790 (s), 750 (s), 730 (s), 687 (m), 620 (s), 480 (s), 430 (m), 340 (m) cm^{-1} .

(II): $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}$ (174.32).

Ber. C 48.23 H 10.41 N 16.07 Si 16.11.

Gef. C 48.38 H 10.30 N 16.16 Si 15.94.

IR (fl. zw. Pl.): 3 300 (m), 2 950 (st), 2 850 (m), 2 800 (m), 1 600 (m), 1 450 (st), 1 300 (s), 1 260 (st), 1 240 (sst), 1 180 (s), 1 110 (st), 1 070 (s), 1 040 (s), 1 010 (m), 890 (st), 840 (m), 750 (m), 680 (m), 625 (m), 595 (s), 500 (s), 330 (m) cm^{-1} .

(III): $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ (200.40).

Ber. C 59.94 H 12.07 N 13.98.

Gef. C 59.22 H 11.84 N 13.86.

IR (fl. zw. Pl.): 3 280 (m), 2 975 (sst), 2 944 (sst), 2 860 (st), 2 784 (st), 2 600 (m), 1 452 (st), 1 420 (st), 1 370 (st), 1 320 (st), 1 250 (sst), 1 115 (m; Sch), 1 090 (sst), 980

(m), 950 (s), 920 (st), 896 (sst), 846 (sst), 780 (m), 750 (st), 680 (m), 620 (m), 528 (m), 450 (st), 360 (st) cm^{-1} .

2-(N²,N²-Dimethylhydrazino)-2,2,4,4,4-pentafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (a)

35.3 g (0.15 mol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ werden vorgelegt und 19.9 g (0.15 mol) 1,1-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)hydrazin unter Stickstoffspülung und Rühren bei 300 K zugetropft. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch eine Spatelspitze Cäsiumfluorid als Katalysator zugesetzt und 1 h nachgerührt. Die klare Lösung wird über eine Drehbandkolonne fraktioniert destilliert. Ausbeute: 34.4 g (84%) farbloses Öl. Spkt: 302–303 K/1.33 kPa. Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.3959$.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{F}_5\text{N}_4\text{P}_2$ (274.13).

Ber. C 17.53 H 4.78 F 34.65 N 20.44 P 22.60.

Gef. C 17.49 H 4.79 F 34.54 N 20.42 P 22.56.

IR (fl. zw. Pl.): 3 340 (m), 2 950 (st), 2 830 (m), 2 780 (m), 1 465 (st), 1 440 (m), 1 415 (m), 1 330 (s), 1 235 (sst), 1 185 (s), 1 105 (m), 1 055 (m), 1 010 (m), 980 (m), 930 (sst), 895 (sst), 820 (st), 770 (sst), 695 (m), 635 (m), 600 (m), 545 (sst), 510 (st) cm^{-1} .

2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(1-piperidinylamino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (b)

Zu 20.57 g (87.9 mmol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ werden unter Rühren und Kühlung bei 300 K langsam 15.00 g (87.0 mmol) N-(Trimethylsilyl)-1-piperidinamin getropft. Danach wird 5 h auf 333 K erhitzt. Es werden katalytische Mengen an Cäsiumfluorid und Methanamin-Phosphoropentafluorid zugesetzt. Nach 20 h Rühren bei 323–333 K wird das Reaktionsprodukt in der Kälte aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 17 g (62%) farblose Kristalle, welche schon bei Raumtemperatur zu schmelzen beginnen.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{F}_5\text{N}_4\text{P}_2$ (314.18).

Ber. C 26.76 H 5.45 F 30.23 N 17.83 P 19.52.

Gef. C 26.96 H 5.48 F 29.79 N 17.82 P 19.52.

IR (fl. zw. Pl.): 3 860 (s), 3 360 (sst), 3 250 (m), 3 030 (m), 2 950 (sst), 2 860 (st), 2 850 (s), 1 480 (st), 1 460 (st), 1 450 (m), 1 340 (m), 1 260 (st), 1 200 (m), 1 130 (m), 1 080 (m), 1 050 (m), 1 040 (m), 940 (s), 900 (s), 875 (s), 860 (s), 830 (s), 790 (s), 650 (m), 583 (m), 550 (ss), 500 (m), 470 (s), 430 (m), 390 (s), 330 (s), 300 (s) cm^{-1} .

2,4-Bis-(N²,N²-dimethylhydrazino)-2,2,4,4-tetrafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (c)

17.15 g (130 mmol) 1,1-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)hydrazin werden vorgelegt und 15.21 g (65 mmol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 300 K gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 2 h auf 310 K erwärmt und weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird mit Benzol ausgewaschen, abgenutscht, aus Diethylether umkristallisiert und sublimiert (338–342 K/0.67 Pa), wodurch ein analysenreines Produkt erhalten wird. Ausbeute: 13.8 g (75%) farblose Nadeln. Schmp.: 427–428 K.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_6\text{P}_2$ (314.21).

Ber. C 22.94 H 6.42 F 24.19 N 26.75 P 19.72.

Gef. C 22.84 H 6.41 F 23.94 N 26.80 P 19.57.

IR (KerF/Nujol): 3 328 (st), 2 985 (s), 2 943 (m), 2 818 (m), 2 775 (m), 1 469 (st), 1 416 (s), 1 292 (m), 1 225 (st), 1 184 (st), 1 100 (s), 1 008 (m), 923 (st), 895 (st), 788 (m), 740 (st), 590 (st), 533 (m), 490 (st), 455 (s), 411 (m), 325 (s) cm^{-1} .

2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dimethyl-2,4-bis-(N²-phenylhydrazino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (d)

Zu 15.0 g (83.18 mmol) 1-Phenyl-2-(trimethylsilyl)-hydrazin werden unter Kühlung und Rühren 10.0 g (42.74 mmol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_2$ bei 300 K getropft, danach 20 h bei 315 K nachgerührt, der Feststoff abgetrennt, mit Benzol gewaschen und zweimal aus Benzol umkristallisiert: Ausbeute: 19.8 g (74%) farblose Kristalle. Schmp.: 435–437 K.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_6\text{P}_2$ (410.3).

Ber. C 40.98 H 4.91 F 18.52 N 20.48 P 15.10.

Gef. C 41.21 H 4.96 F 18.40 N 20.58 P 15.29.

IR (KerF, Nujol): 3 400 (m), 3 020 (s), 2 980 (ss), 1 600 (st), 1 305 (m), 1 206 (st), 1 170 (s), 910 (m), 880 (m), 830 (s), 810 (s), 750 (st), 728 (m), 688 (m), 665 (s; Sch), 600 (m), 520 (st), 453 (m), 386 (m) cm^{-1} .

Massenspektren

$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}(\text{F}_2\text{NPCH}_3)_2\text{F}$ (a)

m/e (alle Peaks mit rel. Int. > 2%): 274 (2.1), 215 (56.5), 213 (60.0), 199 (7.0), 179 (12.3), 157 (26.7), 146 (7.5), 129 (6.6), 128 (4.3), 127 (6.7), 118 (31.7), 116 (6.5), 115 (8.2), 114 (4.5), 107 (4.2), 98 (3.9), 69 (6.3), 60 (100), 59 (57.3), 58 (16.0), 45 (12.7), 44 (7.5), 43 (30.1), 42 (19.7), 30 (22.0), 29 (7.4), 28 (28.5).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNH}(\text{F}_2\text{PNCH}_3)_2\text{F}$ (b)

m/e (alle Peaks mit rel. Int. > 2%): 314 (6.4), 215 (100), 199 (6.0), 198 (2.4), 197 (27.5), 186 (17.8), 127 (3.3), 118 (3.6), 100 (13.5), 99 (20.9), 98 (3.11), 84 (3.5), 83 (4.12), 70 (4.6), 55 (14.8), 42 (17.7), 41 (6.8), 30 (4.2), 29 (4.5), 28 (5.6).

$[(\text{CH}_3)_2\text{NNHF}_2\text{PNCH}_3]_2$ (c)

m/e (alle Peaks mit rel. Int. > 3%): 314 (4.4), 294 (4.8), 255 (25.5), 237 (4.1), 212 (7.5), 197 (22.0), 186 (6.1), 157 (47.1), 127 (47.1), 118 (6.5), 60 (19.5), 59 (100), 58 (8.0), 44 (5.7), 43 (22.0), 42 (10.0), 30 (9.7), 28 (5.4), 15 (5.8).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NHNHF}_2\text{PNCH}_3$ (d)

m/e (alle Peaks mit rel. Int. > 3%): 410 (15.9), 360 (6.0), 303 (40.1), 288 (6.1), 284 (3.6), 283 (31.2), 282 (11.1), 212 (34.0), 210 (30.8), 206 (13.8), 205 (100), 198 (13.6), 197 (46.9), 189 (24.3), 186 (6.4), 183 (3.6), 182 (3.9), 175 (19.1), 163 (3.2), 129 (6.5), 121 (28.8), 118 (15.9), 107 (14.7), 106 (13.4), 105 (17.0), 100 (7.1), 93 (13.8), 92 (68.5), 78 (20.0), 77 (39.5), 66 (3.8), 65 (22.2), 64 (3.0), 52 (4.4), 51 (7.4), 50 (3.7), 30 (10.3), 28 (15.7), 18 (10.7).

Literatur

- [1] Galle K, Utvary K (1988) *Monatsh Chem* 119: 53
 [2] Kubjacek M, Utvar K (1981) *Monatsh Chem* 112: 305–315

- [3] *Aylett BJ* (1956) *J Inorg Nucl Chem* 2: 325; idem (1958) *J Inorg Nucl Chem* 5: 292; *Wannagat U, Liehr W* (1958) *Z Anorg Allg Chem* 297: 129; idem (1959) *Z Anorg Allg Chem* 299: 341; *Wannagat U, Krüger C, Niederprüm H* (1963) *Z Anorg Allg Chem* 321: 198; idem (1964) *Z Anorg Allg Chem* 326: 288; *Wannagat U, Schreiner G, Brandstätter O, Peach M* (1965) *Monatsh Chem* 96: 1902; *Wannagat U, Höfler F* (1966) *Monatsh Chem* 97: 976; *Höfler F, Wannagat U* (1966) *Monatsh Chem* 97: 1599
- [4] *Fessenden R, Fessenden JS* (1961) *Chem Rev* 61: 361
- [5] *Schlak O, Schmutzler R, Schiebel HM, Wazeer MI, Meindl W* (1979) Dissertation, TU Wien; *Hahn H, Toifl E, Meindl W, Utvary K* (1984) *Monatsh Chem* 115: 881; *Galle K* (1986) Dissertation, TU Wien; *Toifl E* (1982) Dissertation, TU Wien; *Meindl W, Utvary K* (1979) *Monatsh Chem* 110: 135; *Schlak O, Schmutzler R, Gregor IK* (1974) *Org Mass Spektrom* 9: 582