

**Fluordiazadiphosphetidine, 20. Mitt.
Die Dehydrofluorierung zwitterionischer und die
Hydrofluorierung neutraler, hydrazinsubstituierter
Fluordiazadiphosphetidine**

Klaus Galle und Kurt Utvary*

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

(Eingegangen 5. März 1987. Angenommen 1. April 1987)

Fluordiazadiphosphetidine, XX: The Dehydrofluorination of Betainic, and the Hydrofluorination of Covalent Hydrazinosubstituted Fluordiazadiphosphetidine

In the presence of $Et_3N \cdot PF_5$, $F_4P^-(CH_3N)_2PF_2NHNH^+(CH_3)_2$ (**I**) loses one molecule of HF to yield $F_3P(CH_3N)_2PF_2NHN(CH_3)_2$ (**II**). The reaction of **I** with *DABCO* (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) yields *DABCO* · $2H^+ + (CH_3NPF_4)_2^-$ (**III**) and $[CH_3NPF_2NHN(CH_3)_2]_2$ (**IV**). Even in the presence of CsF, **II** does not react with HF.

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

Einleitung

Eine Dehydrofluorierung von zwitterionischen Fluordiazoniumdiphosphatetidinen vom Typ $(RNHPF_4)_2$ mit Hilfe von tertiären Aminen ist bis jetzt nicht gelungen. In allen untersuchten Fällen wurde beobachtet, daß Protonen an das tertiäre Amin abgegeben werden, die entsprechenden Fluoratome jedoch am Ring verbleiben. Im Zuge der Aufarbeitung zersetzten sich die entstandenen Produkte wieder. Stabile ionische Verbindungen ähnlicher Art konnten nur mit sogenannten „nichtnukleophilen Hilfsbasen“ wie 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (*DABCO*) oder 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin (Protonenschwamm) erhalten werden [1, 2].

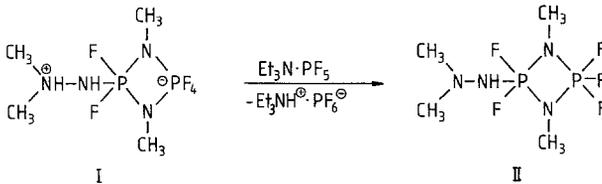
Erst die Verwendung von Triethylamin · Phosphorpentafluorid $(C_2H_5)_3N \cdot PF_5$ [3] erlaubt es, Fluorwasserstoff aus zwitterionischen Fluordiazoniumdiphosphatetidinen abzuspalten [1, 2].

Ergebnisse und Diskussion

Die Dehydrofluorierung von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{NHF}_2\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_4^-$ (I) mit Triethylamin · Phosphorpentafluorid

Setzt man $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{NHF}_2\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_4^-$ (I) [6] mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ in der Siedehitze um, wird nach Aufarbeitung $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_2\text{F}$ (II) [5] in analytischer Reinheit erhalten.

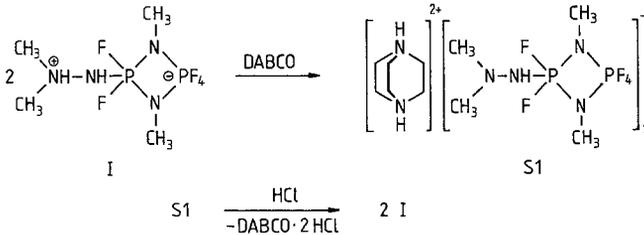
Formeln 1



Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{NHF}_2\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_4^-$ (I) mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

In formaler Analogie zur Reaktion von *DABCO* mit $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ sollte auch $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{NHF}_2\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_4^-$ (I) mit *DABCO* zur neuen ionischen Ringverbindung (S1) führen, welche anschließend mit gasförmigem Chlorwasserstoff wieder zu I reagieren sollte.

Formeln 2



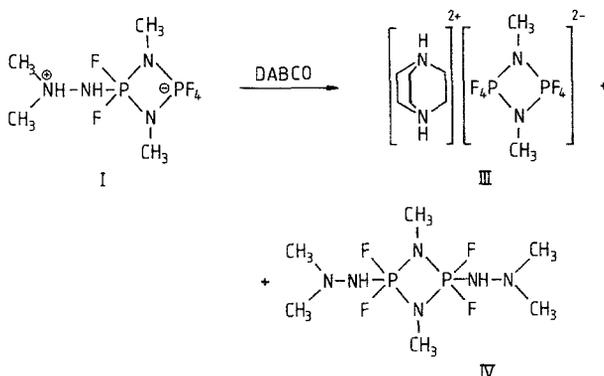
Unerwarteterweise wurden bei dieser Umsetzung $[\text{DABCO} \cdot \text{H}_2]^{2+} [(\text{CH}_3\text{NPF}_4)_2]^{2-}$ (III) und das schon in einer früheren Arbeit beschriebene [4, 5] $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NHF}_2\text{PNCH}_3]_2$ (IV) erhalten.

Die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}(\text{F}_2\text{PNCH}_3)_2\text{F}$ (II) mit Fluorwasserstoff

2,2,2,4,4,4-Hexafluor-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin reagiert mit trockenem Fluorwasserstoff zur doppelt zwitterionischen Verbindung $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ [1, 7].

Zahlreiche Versuche, eine nur einseitige Addition von Fluorwasserstoff zu erreichen, führten jedoch in keinem Fall zum Erfolg. Auch die Versuche, P-alkyl-, P-alkoxy- bzw. P-aminosubstituierte Fluordiazadiphosphetidine mit Fluorwasserstoff umzusetzen, schlugen fehl.

Formeln 3



Da jedoch $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit asymmetrisch substituierten Hydrazinen unter Addition von einem Molekül HF zu den zwitterionischen Verbindungen $\text{F}_4\text{P}^-(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{NHNH}^+\text{R}_2$ reagiert [4, 6] und eine Dehydrofluorierung von I zu II glatt verläuft, wurde in der Folge versucht, die Verbindung $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{NHN}\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) (II) mit trockenem Fluorwasserstoff in die ionische Verbindung I überzuführen. Doch selbst nach Sättigung einer Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}(\text{F}_2\text{PNCH}_3)_2\text{F}$ (II) mit Fluorwasserstoff konnte (auch in Gegenwart katalytischer Mengen an Cäsiumfluorid) keine Reaktion festgestellt werden. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde immer das Ausgangsprodukt II quantitativ rückgewonnen.

Zusammenfassung

Aus den zwitterionischen Verbindungen $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ (Addition von zwei Äquivalenten HF) und $\text{F}_4\text{P}^-(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{NHNH}^+\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) (Addition von einem Äquivalent HF) läßt sich Fluorwasserstoff mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{PF}_5$ unter Bildung der kovalenten Ausgangsverbindungen abspalten.

Mit der Hilfsbase DABCO wird aus $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ das Salz $[\text{DABCO} \cdot 2\text{H}]^+ + [(\text{CH}_3\text{NPF}_4)_2]^-$ gebildet. Im Gegensatz dazu reagiert $\text{F}_4\text{P}^-(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{NHNH}^+\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) mit DABCO zu $[\text{DABCO} \cdot 2\text{H}]^+ + [(\text{CH}_3\text{NPF}_4)_2]^-$ und $(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{NHN}\text{R}_2)_2$.

Eine Hydrofluorierung von $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2\text{NHN}\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) konnte selbst in Gegenwart von CsF nicht beobachtet werden.

Experimenteller Teil

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

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{NHF}_2\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_4^-$ (I) mit Triethylamin-Phosphorpentafluorid

3.0 g (30 mmol) zweimal frisch über KOH destilliertes Triethylamin wird in 100 ml Tetrachlormethan vorgelegt und Phosphorpentafluorid bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 10 min wird das Reaktionsgefäß mit trockenem Stickstoff gespült. Mittels eines Schwenkrohres werden nun insgesamt 8.82 g (30 mmol) fein gepulvertes I unter Rühren zugegeben. Nach Erhitzen auf 350 K (30 min) und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine Flüssigkeit und eine gallertartige Substanz zurück. Die Flüssigkeit wird abpipettiert und über eine Vigreuxkolonne am Hochvakuum destilliert (Kp.: 293 K/0.67 Pa). Siedepunkt, Brechungsindex, Infrarotspektrum und alle Kernresonanzspektren stimmen mit denen von Verbindung II überein [4, 5].

Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{NHF}_2\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_4^-$ (I) mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

Zu 10.0 g (34 mmol) I, gelöst in 120 ml absol. Dichlormethan, werden 2.0 g (17.8 mmol) in 30 ml Dichlormethan gelöstes DABCO unter Rühren getropft. Anschließend wird sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende Feststoff wird abgetrennt und getrocknet. Es werden 1.25 g Kristalle erhalten, welche aus 170 ml absol. Acetonitril umkristallisiert werden. Aufgrund eines Spektrenvergleichs, des Schmelzpunktes und einer Totalanalyse wird die Struktur von III bestätigt. Das Filtrat wird am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit und der so erhaltene Feststoff getrocknet. Es handelte sich um die Verbindung IV, deren Spektren und Analysen in [4, 5] angegeben worden sind.

Reaktion von 2-(N²,N²-Dimethylhydrazino)-2,2,4,4-tetrafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (II) mit HF

In einer mit Teflon beschichteten Glasapparatur werden 20.0 g (73 mmol) II in 100 ml Tetrachlormethan vorgelegt und unter Rühren mit getrocknetem Fluorwasserstoff gesättigt. Trotz Zugabe einer Spatelspitze getrocknetem Cäsiumfluorid als Katalysator wird selbst nach 4 h Einleiten keinerlei Umsatz festgestellt. Auch eine Temperaturerhöhung auf 340 K zeigt keinen Erfolg. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor abgezogen und das verbleibende Öl am Hochvakuum destilliert: Ausbeute 19.4 g (97%) Ausgangsprodukt II.

Literatur

- [1] Meindl W (1979) Dissertation, TU Wien
- [2] Hahn H, Utvary K, Meindl W (1983) Monatsh Chem 114: 1167
- [3] Harris JJ, Rudner B (1968) J Org Chem 33: 1392
- [4] Galle K (1986) Dissertation, TU Wien
- [5] Galle K, Utvary K (1988) 19. Mitt, Monatsh Chem 119: 165
- [6] Galle K, Utvary K (1988) 18. Mitt, Monatsh Chem 119: 53
- [7] Meindl W, Utvary K (1979) Monatsh Chem 110: 129