

## Fluordiazadiphosphetidine, 18. Mitt. Neue zwitterionische Fluordiazadiphosphetidinderivate

Klaus Galle und Kurt Utvary\*

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

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

*Fluordiazadiphosphetidines, XVIII.*  
*New Betainic Fluorodiazadiphosphetidine Derivatives*

The reaction of  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  with substituted hydrazines yields a new type of a P/N/P/N ring system by addition of one molecule hydrogenfluorid to the substituted molecule. These betain-like compounds are the first examples of a P/N/P/N ring system with one P-atom in  $\lambda^5$ - and the other in  $\lambda^6$ -conformation.

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

### Einleitung

*Schmutzler* und *Schlak* [1, 2] untersuchten das Verhalten von P/N/P/N-Vierringen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor und erkannten, daß viele dieser Ringe in zwitterionische Verbindungen übergehen. Eine ähnliche Bildung zwitterionischer Verbindungen wurde von *Kubjacek* [8] bei der Reaktion von monosubstituierten Fluordiaza- $\lambda^5, \lambda^5$ -diphosphetidinen mit N-(Trimethylsilyl)methanamin beobachtet. Die intramolekulare Fluoridwanderung erfolgt entweder langsam bei Lagerung der Verbindungen bei Raumtemperatur oder schon während der Reaktion. Zwitterionisches Verhalten wird zusätzlich noch durch große Reste am Ringstickstoff begünstigt. Da der Phosphor eine Sechserkoordination eingehen kann, wurden von *Meindl* Versuche angestellt, direkt Octafluor-1,3,2 $\lambda^6$ ,4 $\lambda^6$ -diazoniadiphosphatetidine ( $\text{RNHPF}_4$ ) mit doppelt zwitterionischer Struktur aus  $(\text{RNPF}_3)_2$  und HF herzustellen [3, 4].

Auch die Reaktion von  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  mit ROH, RSH, RNH<sub>2</sub> oder R<sub>2</sub>NH führte neben dem gewünschten Substitutionsprodukt F(CH<sub>3</sub>NPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X (X: —OR, —SR, —NH<sub>3</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>; R: alkyl)

ebenfalls zum Octafluordiazoniadiphosphatetidin, da das Ausgangsprodukt für den intermediär gebildeten Fluorwasserstoff als HF-Akzeptor dient [5—7].

Eine Reaktion von Hexafluordiaza- $\lambda^5, \lambda^5$ -diphosphetidid mit HF im Molverhältnis 1:1 (halbseitige Addition) konnte bisher nicht realisiert werden [4, 8]. Am Phosphor substituierte Pentafluordiaza- $\lambda^5, \lambda^5$ -diphosphetidine reagieren mit HF unter Zersetzung [9].

Exocyclische Aminogruppen mit direkter P—N-Bindung sind ebenfalls nicht basisch genug, um ein Proton zu addieren.

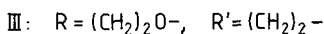
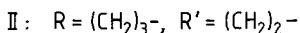
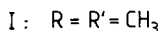
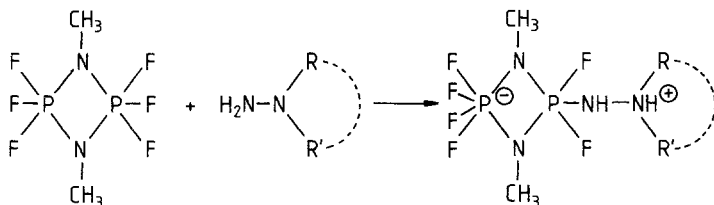
Bei der Reaktion von  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  mit substituierten Hydrazinen konnte dagegen erstmals die Addition von nur ein Mol Fluorwasserstoff an den substituierten Ring beobachtet und eine neue Klasse von betainartigen ionischen Verbindungen erhalten werden.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen

Läßt man  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  mit einer äquimolaren Menge des jeweiligen Hydrazins in einem inerten Lösungsmittel reagieren, erhält man in fast quantitativer Ausbeute die neuen Verbindungen  $\text{F}_4\text{P}^-(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_2\text{NH}\cdot\text{NH}^+\text{R}_2$  (I—III).

#### Formeln I



In den zwitterionischen Verbindungen (I—III) tritt erstmals innerhalb ein und desselben P/N/P/N-Vierringgerüsts ein Phosphoratom in der Koordinationszahl V, das andere in Sechserkoordinat auf. Bei den Verbindungen (II) und (III) ist aus den Kernresonanzspektren ersichtlich, daß das Proton trotz der Ringspannung vom Piperidinstickstoff akzeptiert wurde (siehe unten).



*Massenspektren*

Die Zerfallsmechanismen substituierter und unsubstituierter Fluordiaza- $\lambda^5, \lambda^5$ -diphosphetidine wurden bereits eingehend untersucht und beschrieben [1, 4, 5, 7, 10—13].

Die Zerfälle der hier beschriebenen Verbindungen verlaufen ähnlich den bereits literaturbekannten Fragmentierungsmustern kovalenter P-substituierter P/N-Vierringe, da bei den neuartigen zwitterionischen Fluordiaza- $2\lambda^5, 4\lambda^6$ -phosphaphosphatetidinsystemen kein Molekülpeak (mit einer nennenswerten Intensität von über 1%) auftritt. Die höchste gefundene Ionenmasse in diesen Spektren ist  $[M-20]^+$ , eine Erscheinung, die durch Abspaltung eines Moleküls Fluorwasserstoff erklärt werden kann.

Tabelle 1. *Tochterionen wesentlicher Fragmentionen von I*

<i>m/e</i>	% <i>B</i>	Zuordnung	Tochterionen
274	7	$C_4H_{13}F_5N_4P_2$	215 (m), 157 (st), 146 (s), 58 (s)
215	100	$C_2H_6F_5N_2P_2$	200 (s), 127 (m), 117 (s), 98 (m), 69 (m)
200	7	$CH_3F_5N_2P_2$	171 (st), 69 (m)
157	62	$C_3H_{10}F_2N_3P$	58 (st), 43 (s)
147	3	$C_2H_7F_3N_2P$	146 (s), 58 (st)
146	8	$C_2H_6F_3N_2P$	58 (st), 43 (s)
127	13	$C_2H_6F_2N_2P$	99 (s), 98 (s), 80 (s), 69 (s), 42 (m)
118	43	$CH_4F_3NP$	117 (s)
116	16	$CH_2F_3NP$	89 (s), 69 (s), 28 (s)

*st* stark, *m* mittel, *s* schwach

Der Zerfall von Verbindung I soll als Beispiel für diese neue Klasse von Verbindungen näher erläutert werden. Die Fragmentierungsmuster der Verbindungen II bis V verlaufen weitestgehend analog zu jenen aus Verbindung I, daher werden hier nur die Massen angegeben.

Aus  $I^+$  entsteht unter Abspaltung von HF das Molekülion  $F_3P(NCH_3)_2PF_2NH-N(CH_3)_2$  ( $m/e$ : 274), welches unter Verlust des Hydrazinsubstituenten in  $m/e$ : 215 (100% Peak) übergeht. Dieses Bruchstück verliert entweder eine Methylgruppe ( $m/e$ : 200) oder unterliegt einer Molekülhalbierung ( $m/e$ : 117 und  $m/e$ : 98). Das Molekül  $m/e$ : 274 kann auch ein Fluoratom verlieren ( $m/e$ : 255) oder gleich halbiert werden ( $m/e$ : 117 und  $m/e$ : 157); s. Tabelle 1.

## Kernresonanzspektren

## Spektren der Verbindung I

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Einfachheitshalber sei im Folgenden der substituierte  $\lambda^5$ -Phosphor mit  $\text{P}_A$ , der unsubstituierte  $\lambda^6$ -Phosphor mit  $\text{P}_B$  bezeichnet:

Da die Verschiebungsdifferenz von  $\text{P}_A$  und  $\text{P}_B$  ( $\Delta\delta = 84.5$  ppm) entsprechend groß ist, kann das Spektrum angenähert nach 1. Ordnung gedeutet werden:

$\text{P}_A$  wird durch zwei in ihrer Lage räumlich fixierte Fluoratome ( $\text{F}_a \dots$  axial,  $\text{F}_e \dots$  äquatorial) in ein Doppeldublett gespalten. Eine weitere Kopplung mit  $\text{P}_B$  führt zu nochmaliger Aufspaltung der Signalgruppe, wodurch ein Doppel-Doppeldublett entsteht.  $\text{P}_B$  liegt als Anion erwartungsgemäß bei höherem Feld und zeigt ein Quintett im Bereich des sechsfach koordinierten Phosphors, eine Signalgruppe, welche durch  $\text{P}_A$  dublettisch und durch  $\text{F}_a$ - und  $\text{F}_e$ -Fernkopplung zusätzlich nochmals fein in ein Doppeldublett aufgespalten wird (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung I ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	$\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{F(e)P}}$ [Hz]	$^1J_{\text{F(a)P}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
$\text{P}_A$	— 70.5	941	763	96
$\text{P}_B$	— 154.9	775	—	96

$^1\text{H}$ -NMR: Da die Verschiebung der sechs Methylprotonen des Hydrazinrestes mit denjenigen der Methylgruppen, welche an den Ringstickstoffatomen sitzen, zusammenfallen, läßt sich hier keine Aussage über ein Kopplungsmuster treffen; es wird deshalb nur der Multiplettbereich angegeben ( $\delta = 2.6$  ppm).

Das Proton der P-vicinalen Aminogruppe wird durch den Phosphor in ein Dublett gespalten ( $^2J_{\text{HNP}} = 39$  Hz) und liegt bei höherem Feld ( $\delta = 5.3$  ppm) als das acide Ammoniumproton, welches als Singulett bei  $\delta = 8.5$  ppm auftritt. Im breitbandentkoppelten  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum scheint die dublettische Aufspaltung erwartungsgemäß nicht mehr auf, wobei aber eine schwache Kopplung mit den zwei benachbarten Fluoratomen sichtbar wird.

Die Spektren der Verbindungen II und III sind in den Tabellen 3—6 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung II*  
( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	$\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P <sub>A</sub>	— 69.4	759	95
P <sub>B</sub>	— 144.9	762	95

Tabelle 4. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung II*  
( $^1\text{H}$ -NMR)

Gruppe	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
NH <sup>+</sup> —	8.9	Singulett	—
—NH—P	5.5	Dublett	$^2J_{\text{HNP}} = 39 \text{ Hz}$
Piperidin H	3.1	Multipllett	*
CH <sub>3</sub> N	2.6	Multipllett	*

\* Aus dem Spektrum nicht entnehmbar

Tabelle 5. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung III*  
( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	$\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P <sub>A</sub>	— 69.3	757	96
P <sub>B</sub>	— 151.9	769	96

Tabelle 6. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung III*  
( $^1\text{H}$ -NMR)

Gruppe	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
NH <sup>+</sup> —	8.6	Singulett	—
—NH—P	5.6	Dublett	$^2J_{\text{HNP}} = 39 \text{ Hz}$
Morpholin H	3.7—2.9	Multipllett	*
CH <sub>3</sub> N	2.8—2.5	Multipllett	*

\* Aus dem Spektrum nicht entnehmbar

## Spektren der Verbindung IV

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Hier zeigt  $\text{P}_\text{A}$  ein anderes Aufspaltungsmuster als bei den Verbindungen I—III. Bedingt durch die Monosubstitution am Hydrazinstickstoff werden  $F_\text{a}$  und  $F_\text{c}$  in ihrer Verschiebung etwas ähnlicher, wodurch  $\text{P}_\text{A}$  eine Triplett-Aufspaltung erfährt, welche noch zusätzlich nach II. Ordnung mit  $\text{P}_\text{B}$  und seinen vier Fluoratomen koppelt (Tabelle 7; Tabelle 8 führt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren an).

Tabelle 7. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung IV*  
( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	$\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
$\text{P}_\text{A}$	— 68.3	835	45
$\text{P}_\text{B}$	— 155.3	833	*

\* Aus den Spektren nicht entnehmbar

Tabelle 8. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung IV*  
( $^1\text{H}$ -NMR)

Gruppe	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
— $\text{NH}_2^+$ —	5.8	Singulett	—
— $\text{NH}$ —P	4.9	Dublett	$^2J_{\text{HNP}} = 52 \text{ Hz}$
$\text{CH}_3\text{N}$	2.8—2.4	Multipllett	*

\* Aus den Spektren nicht entnehmbar

Die Spektren der Verbindung V sind den Tabellen 9 und 10 zu entnehmen.

Tabelle 9. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung V*  
( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	$\delta$ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
$\text{P}_\text{A}$	— 68.1	867	96
$\text{P}_\text{B}$	— 150.2	778	96

Tabelle 10. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung V* (<sup>1</sup>H-NMR)

Gruppe	$\delta$ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
Phenyl	7.4—6.9	Multipllett	*
—NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> —	fällt in den	Multipllettbereich des	Phenyls
—NH—	6.8	Dublett	<sup>2</sup> J <sub>HNP</sub> = 43 Hz
CH <sub>3</sub> N	2.9—2.6	Multipllett	*

\* Aus den Spektren nicht entnehmbar

### Experimenteller Teil

Alle hergestellten Verbindungen sind temperatur-, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Multikernspektrometer JNM-PS-100 FT (Jeol) in CD<sub>3</sub>CN, die Infrarotspektren auf einem Perkin-Elmer-457-Doppelgitterspektrographen als Anreihungen in Paraffin und Poly(chlortrifluor)ethylen aufgenommen. Alle Angaben in cm<sup>-1</sup>; sst = sehr starke, st = starke, m = mittelstarke, s = schwache, ss = sehr schwache Bande, Sch = Schulter. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glasröhrchen mit einem Schmelzpunktapparat nach *Tottoli* bestimmt, die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

#### *2-(N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-Dimethylhydrazino)-2,2,4,4,4-pentafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (I)*

20.5 g (87.6 mmol) (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> werden in 15 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren, Stickstoffspülung und Eiskühlung langsam insgesamt 5.3 g (88.0 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin in 15 ml Toluol so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 263 K steigt. Nach beendeter Zugabe wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der feinkristalline Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsschluß abgetrennt, mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Petrolether/Ether = 1:2 umkristallisiert. Ausbeute: 94% farblose Kristalle. Schmp.: 354–355 K.

C<sub>4</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (294.12).

Ber. C 16.34 H 4.80 F 38.76 N 19.05 P 21.06.

Gef. C 16.35 H 4.67 F 38.50 N 18.88 P 20.71.

IR (KellF/Nujol): 3 342 (sst), 3 020 (m), 2 958 (m), 2 830 (m), 2 791 (s), 1 470 (sst), 1 443 (s), 1 425 (s), 1 416 (s), 1 372 (ss), 1 280 (Sch; s), 1 233 (m), 1 175 (m), 1 100 (m), 1 050 (m), 940 (st), 850 (m), 800 (st), 770 (m), 740 (st), 660 (s), 580 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### *2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(1-piperidinylamino)-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (II)*

Zu 20.9 g (85.46 mmol) (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 15 ml Benzol werden unter Rühren, Stickstoffspülung und Eiswasserkühlung innerhalb einer Stunde insgesamt 8.65 g



(86.32 mmol) 1-Piperidinamin (gelöst in 15 ml Benzol) getropft. Das trübe Reaktionsgemisch wird 90 min bei Raumtemperatur nachgerührt und darauf von geringen Mengen polymeren Feststoffes durch Filtration befreit. Innerhalb einer Stunde kristallisiert die Verbindung bei 263 K in farblosen Nadeln aus. Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 323–328 K/6.67 Pa gereinigt. Ausbeute: 18.6 g (65%) farblose Kristalle. Schmp.: 366–367 K.



Ber. C 25.16 H 5.43 F 34.11 N 16.76 P 18.54.

Gef. C 24.98 H 5.58 F 33.85 N 16.45 P 18.80.

IR (Kelf/Nujol): 3 343 (sst), 3 060 (m), 2 940 (st), 2 860 (st), 2 840 (ss), 1 480 (st), 1 460 (m), 1 430 (m), 1 380 (st), 1 250 (sst), 1 190 (st), 1 130 (st), 1 070 (sst), 1 050 (sst), 1 040 (s), 940 (st), 910 (sst), 880 (sst), 850 (st), 830 (sst), 810 (st), 790 (sst), 660 (ss), 650 (m), 630 (s), 590 (m), 540 (m), 500 (sst), 480 (s), 470 (s), 430 (ss), 390 (s), 330 (m), 300 (ss)  $\text{cm}^{-1}$ .

*2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(4-morpholinylamino)-1,3,2λ<sup>3</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (III)*

Zu 23.4 g (0.1 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 20 ml Toluol werden unter Stickstoffspülung, Rühren und Wasserkühlung 10.2 g (0.1 mol) 4-Morpholinamin in 15 ml Toluol langsam getropft. Nach beendeter Zugabe wird das trübe Reaktionsgemisch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt, mit etwas Toluol gewaschen, getrocknet und aus Petrolether/Ether = 1 : 5 umkristallisiert. Ausbeute: 23.1 g (69%) farblose Kristalle. Schmp.: 386.5–387.5 K.



Ber. C 21.44 H 4.80 F 33.91 N 16.67 O 4.76 P 18.43.

Gef. C 21.56 H 4.80 F 34.10 N 16.54 O 4.86 P 18.57.

IR (Kelf/Nujol): 3 220 (st), 3 090 (m), 3 010 (s), 2 960 (m), 2 830 (s), 1 490 (m), 1 430 (m), 1 390 (s), 1 250 (st), 1 190 (st), 1 155 (m), 1 105 (st), 1 085 (ss), 1 045 (st), 940 (st), 915 (st), 860 (m), 830 (m), 785 (st), 745 (st), 650 (s), 620 (s), 540 (s), 500 (s), 470 (s), 405 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

*2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(N<sup>2</sup>-methylhydrazino)-1,3,2λ<sup>3</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (IV)*

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 25.0 g (0.11 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 20 ml Benzol langsam 5.0 g (0.11 mol) Methylhydrazin in 10 ml Benzol unter Rühren getropft. Die Temperatur wird durch Kühlung auf ca. 290 K gehalten. Das trübe Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt, von flüssigen Anteilen befreit, zweimal mit Petrolether digeriert, getrocknet und aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 19.5 g (63%) farblose Kristalle. Schmp.: 378.5–380 K.



Ber. C 12.86 H 4.32 F 40.70 N 20.00 P 22.12.

Gef. C 12.86 H 4.35 F 41.04 N 19.81 P 22.01.

IR (Kelf/Nujol): 3 460 (sst), 3 390 (m), 2 980 (m), 2 780 (m), 2 520 (m), 2 490 (m), 1 490 (s), 1 480 (m), 1 455 (s), 1 410 (m), 1 330 (m), 1 230 (s), 1 210 (s), 1 190 (s), 1 150 (ss), 1 122 (ss), 1 030 (st), 1 000 (s), 930 (st), 880 (st), 840 (m), 800 (m), 730 (st), 710 (m), 660 (m), 620 (st), 575 (st), 563 (st), 530 (sst), 508 (st), 480 (st), 420 (st), 360 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

*2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(N<sup>2</sup>-phenylhydrazino)-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (V)*

Unter Rühren und Stickstoffspülung werden zu 47 g (0.2 mol) (CH<sub>3</sub>NPF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Benzol langsam 22.1 g (0.2 mol) Phenylhydrazin in 20 ml Benzol getropft. Die Temperatur wird durch Kühlung auf 283 K gehalten. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h Rühren bei Raumtemperatur größtenteils fest. Es wird durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt, zweimal mit Petrolether digeriert und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird aus Benzol umkristallisiert und nach Trocknung durch Sublimation am Hochvakuum gereinigt (333 K/667 kPa). Ausbeute: 56.7 g (83%) farblose Kristalle. Schmp.: 376–377 K. (Der Sublimationsrückstand wurde als 2,2,2,2,4,4,4,4-Octafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>6</sup>,4λ<sup>6</sup>-diazoniadiphosphatetidin identifiziert.)

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (342.17).

Ber. C 28.08 H 4.12 F 33.31 N 16.37 P 18.10.

Gef. C 27.86 H 4.11 F 32.85 N 16.41 P 17.99.

IR (KellF/Nujol): 3 360 (sst), 3 060 (m), 2 960 (s), 1 600 (st), 1 500 (st), 1 462 (m), 1 400 (ss; Sch), 1 380 (st), 1 300 (s; Sch), 1 250 (st), 1 140 (ss), 1 120 (m), 1 072 (st), 1 050 (st), 930 (m), 910 (m), 865 (m), 830 (m), 794 (m), 764 (m), 700 (s), 665 (s), 650 (s), 622 (s), 590 (s), 550 (m), 530 (ss), 510 (s), 480 (m), 460 (s), 415 (m), 356 (s), 340 (s), 320 (s) cm<sup>-1</sup>.

*Massenspektren*

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrographen der Marke FINNIGAN 8200 aufgenommen; alle Peaks mit einer Intensität > 2% (I–III) bzw. > 3% (IV, V) sind angeführt.

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHNH(F<sub>2</sub>PNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (I)

*m/e* (rel. Int.): 274 (6.6), 255 (2.2), 216 (7.1), 215 (100), 200 (6.9), 199 (21.7), 158 (6.7), 157 (62.1), 146 (8.2), 127 (12.5), 118 (42.6), 116 (16.1), 115 (13.7), 107 (5.1), 98 (4.1), 69 (5.4), 60 (56.6), 59 (72.9), 58 (8.8), 45 (4.8), 44 (7.9), 43 (26), 42 (17.0), 30 (9.1), 28 (10.3).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NHNH(F<sub>2</sub>PNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (II)

Hier ist ausnahmsweise der Molekülpeak ganz schwach erkennbar; *m/e* (rel. Int.): 334 (0.02), 314 (5.1), 215 (100), 199 (4.7), 198 (2.9), 197 (27.2), 186 (16.1), 127 (3.0), 126 (5.8), 118 (10.6), 107 (15.0), 100 (34.5), 99 (32.8), 98 (4.2), 96 (6.0), 84 (6.9), 83 (5.5), 55 (14.8), 44 (9.0), 42 (14.7), 31 (8.5), 30 (45.7), 29 (6.8), 28 (13.7).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHNH(F<sub>2</sub>PNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (III)

*m/e* (rel. Int.): 316 (4.0), 216 (2.9), 215 (100), 200 (4.0), 199 (25.5), 188 (4.1), 118 (12.5), 102 (29.5), 101 (9.9), 86 (5.1), 57 (3.5), 56 (2.9), 55 (4.6), 44 (16.6), 43 (5.1), 42 (3.4), 30 (4.3), 28 (4.8).

CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NH(F<sub>2</sub>PNCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (IV)

*m/e* (rel. Int.): 266 (8.1), 242 (3.3), 241 (69.7), 234 (4.1), 223 (5.5), 215 (9.7), 212 (8.3), 197 (91.5), 144 (12.6), 143 (16.4), 137 (19.1), 136 (14.8), 129 (9.1), 127 (4.2), 118 (85.7), 117 (4.3), 116 (15.7), 107 (100), 100 (4.8), 98 (4.0), 80 (9.1), 69 (4.2), 46 (6.3), 45 (34.5), 43 (14.7), 31 (4.2), 30 (18.1), 29 (10.0), 28 (14.7).



*m/e* (rel. Int.): 322 (15.5), 303 (1.9), 216 (6.7), 215 (100), 206 (8.2), 205 (86.7), 200 (7.4), 199 (24.9), 171 (5.9), 129 (28.3), 127 (12.9), 118 (30.7), 116 (15.23), 108 (15.0), 107 (8.8), 106 (21.7), 105 (16.7), 100 (19.4), 98 (7.1), 92 (11.0), 91 (9.0), 80 (6.5), 78 (9.4), 77 (32.7), 69 (11.3), 65 (14.4), 51 (9.1), 50 (3.7), 42 (6.7), 39 (6.9), 31 (5.6), 29 (7.4), 27 (30.8).

### Literatur

- [1] *Schlak O, Schmutzler R, Schiebel HM, Wazeer MI, Harris RK* (1974) *J Chem Soc Dalton* 1974: 2153
- [2] *Schlak O* (1971) Dissertation, TU Braunschweig
- [3] *Meindl W, Utvary K* (1979) *Monatsh Chem* 110: 129
- [4] *Meindl W* (1979) Dissertation, TU Wien
- [5] *Hahn H, Toifl E, Meindl W, Utvary K* (1984) *Monatsh Chem* 115, 881
- [6] *Utvary K, Kubjacek M* (1986) *Monatsh Chem* 117, 287
- [7] *Galle K* (1986) Dissertation, TU Wien
- [8] *Kubjacek M* (1979) Dissertation, TU Wien
- [9] *Hahn H, Meindl W, Utvary K* (1985) *Monatsh Chem* 116, 279
- [10] *Toifl E* (1982) Dissertation, TU Wien
- [11] *Meindl W, Utvary K* (1979) *Monatsh Chem* 110, 135
- [12] *Kubjacek M, Utvary K* (1981) *Monatsh Chem* 112, 305
- [13] *Schlak O, Schmutzler R, Gregor IK* (1974) *Org Mass Spektrom* 9, 582
- [14] *Galle K, Utvary K* (1988) 19. Mitteilung, *Monatsh Chem*, im Druck