

Fluordiazadiphosphetidine. 21. Mitt. Die Photochemische Chlorierung von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-diethyl (und dipropyl)- 1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin und die Herstellung von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1-(cyanomethyl)-3- methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin

M. Stepanovsky*, A. Krill, und K. Utvary†

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

Fluordiazadiphosphetidines XXI: The Photochemical Chlorination of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-diethyl (and dipropyl)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine and the Synthesis of 2,2,2,4,4,4-hexafluoro-1-(cyanomethyl)-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine

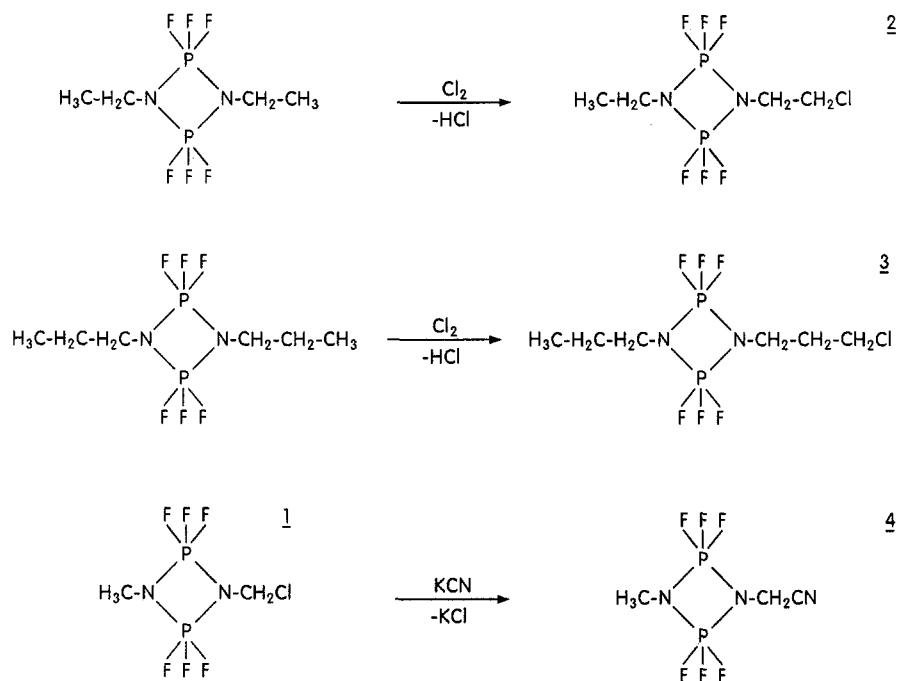
Summary. The result of the chlorination of $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NPF}_3)_2$ and $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NPF}_3)_2$ with chlorine under UV-radiation were the new compounds $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. The reaction of $\text{CH}_3(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ with KCN and crown-ether gave the new compound $\text{CH}_3(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Keywords. Aza, cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N,P); Phospha; Photochemical chlorination.

Die Verbindung $\text{CH}_3(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (**1**) [1, 2] wurde bereits in der 8. Mitteilung [3] dieser Reihe beschrieben und stellte die Ausgangsverbindung für viele Folgesynthesen dar. Es wurde nun versucht, Hexafluordiazadiphosphetidine mit Ethyl- und Propylgruppen am Stickstoff zu chlorieren, um hier ebenfalls Monochlorverbindungen zu erhalten und deren Verwendungsfähigkeit für Folgesynthesen zu überprüfen.

Es entstand ein Gemisch verschieden chlorierter Verbindungen, aus dem mit einer Drehbandkolonne nur das jeweilige Monochlorprodukt mit endständigem Chlor als Hauptbestandteil isoliert werden konnte (**2, 3**). Diese zwei neuen Verbindungen sind farblose, bei Raumtemperatur auch unter Inertgas sehr instabile Flüssigkeiten, die sich binnen einiger Stunden unter Verfärbung zersetzen.

In **1** wurde versucht das Chloratom mittels Kaliumcyanid durch die Cyanidgruppe zu ersetzen. Das gelang bei Zuhilfenahme von Kronenether (18-Krone-6) als Katalysator. Die erhaltene Verbindung **4** ist eine stabile, farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Bittermandelgeruch. Dieselbe Umsetzung gelang mit den



instabilen Verbindungen **2, 3** nicht. Ebenso wurden Umsetzungen mit KSCN und KCNO versucht; diese führten aber bei allen drei Verbindungen nur zu polymeren Produkten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die neuen Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich.

2

In einem 250 ml Rundkolben werden in 200 ml CCl_4 abs. unter Eiskühlung 0.8 mol Chlorgas gelöst und die Lösung in den Tropftrichter überführt. 193 g (0.74 mol) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NPF}_3)_2$ werden mit 400 ml Lösungsmittel in dem 1l-Reaktionskolben vorgelegt. Nach Zugabe von etwa 20 ml der Chlorklösung wird bei eingeschalteter UV-Tauchlampe und Rührung erwärmt, bis die Reaktion startet. Jetzt wird der Reaktionskolben mit Eiswasser gekühlt und langsam zugetropft. Die Temperatur bleibt immer unter 20°C , bis alles Chlor reagiert hat. Anschließend wird die UV-Lampe abgeschaltet und bei Raumtemperatur die Lösung mit trockenem Stickstoff durchgast. Nach 3 h sind alle Spuren von Chlor und HCl entfernt und das Reaktionsgemisch wird am Rotavapor bei 30°C und leichtem Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation erfolgt über eine 30 cm Vigreuxkolonne und eine zweite Destillation über eine Drehbandkolonne.

Hauptfraktion: $57^\circ\text{C}/9$ Torr. Ausbeute: 60.4 g (0.2 mol) = 27.5% der Theorie. Analyse $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{-P}_2\text{F}_6\text{Cl}$ (296.52). Ber. C 16.20, H 3.06, N 9.45, P 20.89, F 38.44, Cl 11.96; gef. C 16.29, H 3.01, N 9.38, P 20.06, F 37.93, Cl 12.00.

3

Ansatz: 219 g (0.755 mol) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NPF}_3)_2$, 53.5 g (0.755 mol) Cl_2 , 600 ml CCl_4 abs.; Durchführung wie bei **2**. Hauptfraktion: 97 °C/16 Torr. Ausbeute: 43.07 g (0.133 mol) = 17.61% der Theorie. Analyse $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_6\text{Cl}$ (324.57). Ber. C 22.20, H 4.04, N 8.63, P 19.08, F 35.12, Cl 10.92; gef. C 22.08, H 3.99, N 8.55, P 18.92, F 34.84, Cl 11.09.

4

52.5 g (0.196 mol) **1** werden in 150 ml Acetonitril abs. in einem 250 ml Kolben vorgelegt und 15 g (0.23 mol) gut getrocknetes KCN und eine Spatelspitze 18-Krone-6 zugegeben. Diese Mischung wird 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die Lösung über eine Drucksinternutsche por 5 abgesaugt. Die Lösung wird mit einer Kleindestillationsapparatur (7 cm Vigreuxstück) destilliert. Eine zweite Destillation erfolgt über eine Drehbandkolonne.

Hauptfraktion: 93 °C/24 Torr. Ausbeute: 52.3 g (0.184 mol) = 93.8% der Theorie. Analyse $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{P}_2\text{F}_6$ (259.03). Ber. C 13.91, H 1.95, N 16.22, P 23.92, F 44.01; gef. C 13.89, H 2.09, N 15.86, P 23.38, F 44.05.

Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 Doppelgitterspektrographen aufgenommen. Die Flüssigkeiten wurden zwischen KBr-Platten eingebracht.

2: 3000 (st), 2960 (m, Sch), 2920 (m), 1705 (w), 1645 (m), 1620 (w), 1480 (m), 1470 (m), 1455 (m), 1395 (m), 1380 (w), 1370 (w), 1330 (st), 1280 (m), 1220 (vst), 1170 (st), 1140 (w), 1000 (st), 960 (st), 925 (vst), 855 (st), 825 (st), 805 (vst), 675 (m), 660 (m), 630 (w), 620 (w), 600 (m), 565 (m), 540 (st), 470 (m).

3: zersetzt sich im Lichtstrahl.

4: 2980 (m), 2930 (w, Sch), 2870 (w), 2030 (w), 1570 (w), 1480 (m), 1410 (w), 1360 (w), 1300 (st), 1245 (vst), 1195 (st), 1050 (st), 965 (st), 920 (vst), 860 (st), 840 (st), 800 (st), 750 (w), 700 (m), 630 (w), 600 (w), 540 (st), 490 (w), 475 (w).

Kernresonanzspektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikern-FT-NMR-Spektrometer Bruker 250 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Deuteriochloroform mit TMS als internem Standard.

 $^1\text{H-NMR}$

Verbindung	Gruppe	(ppm) Chem. Verschiebung	Aufspaltung	(Hz)	
				J_{HH}	J_{PH}
2	CH_3	1.16	t	7.16	–
	CH_2	3.30	m	7.19	19.20
	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)$	3.02	m	7.17	20.13
	CH_2Cl	3.55	t	7.20	–
3	CH_3	0.90	t	7.40	–
	Seitenk. ohne Cl	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ N- CH_2	1.60 2.90	m m	6.75 5.30
Seitenk. mit Cl	CH_2Cl	3.31	t	6.40	–
	CH_2	2.05	m	6.80	–
4	N- CH_2	3.10	m	5.32	15.80
	CH_3 CH_2	2.69 3.97	t t	– –	15.10 20.00

¹³C-NMR (breitbandenkoppelt)

Verbindung	Gruppe	(ppm)
2	CH ₃	16
	CH ₂ (CH ₃)	38.5
	CH ₂	42
	CH ₂ Cl	44.6
3	CH ₃	12
	Seitenk. CH ₂	27
	ohne Cl N-CH ₂	44.5
	CH ₂ Cl	55
Seitenk. mit Cl	CH ₂	51.4
	N-CH ₂	45
4	CH ₃	30
	CH ₂	32
	CN	118.5

Literatur

- [1] Darch B. S., Zhmurova I. N. (1967) Zh. Obshch. Khim. **37**: 892
 [2] Moeller T., Westlake, A. H. (1967) J. Inorg. Nucl. Chem. **1967**: 957
 [3] Meindl W., Utvary, K. (1979); Monatsh. Chem. **110**: 135

Eingegangen 16. April 1992. Angenommen 10. Juni 1992