

Fluordiazadiphosphetidine. 22. Mitt. Reaktionen von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro- 1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin mit silylierten Aminosäuren

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

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

Fluorodiazadiphosphetidines XXII: Reactions of 2,2,2,4,4,4-hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine with silylated amino acids

Summary. The interaction of silylated amino acids with hexafluorodiazadiphosphetidine was studied. With trimethylsilyl amino acid esters the substitution of one fluorine atom was accomplished, whereas with bis-silylated amino acids polymeric products were obtained, which could not be characterized.

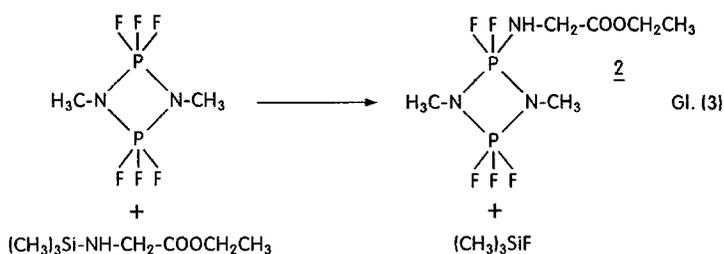
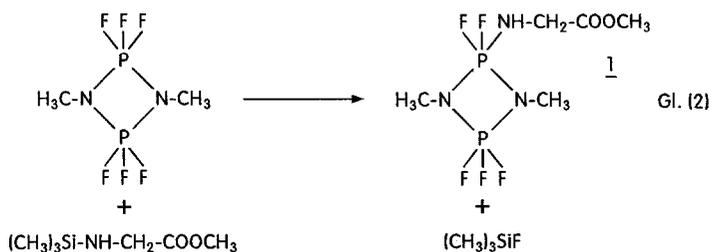
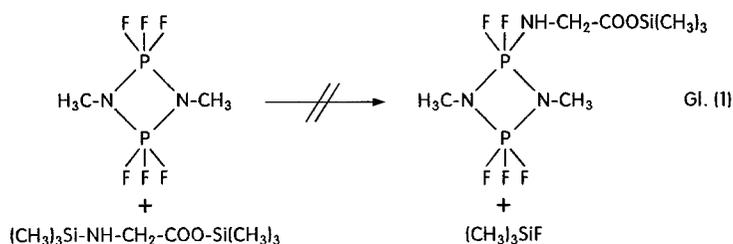
Keywords. Aza, cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N,P); Phospha; Silylated amino acid.

Die Substitution eines Fluoratoms im Hexafluordiazadiphosphetidin durch silylierte Amine wurde bereits in der Literatur beschrieben [1, 2]. Die Vorteile der (CH₃)₃SiF-Abgangsgruppe liegen auf der Hand. Es sollte nun versucht werden, ob auch mit silylierten Aminosäuren ein Substitutionsprodukt erhalten werden kann. Nach Vorschriften von Rühlmann [3, 4] wurden Glycintrimethylsilylester, Trimethylsilylglycinmethyl(und -ethyl)ester und beiderseitig silyliertes Glycin und auch Alanin hergestellt. Der Glycintrimethylsilyl ester reagierte mit dem Hexafluordiazadiphosphetidin nicht. Die silylierten Glycin-Alkylester reagierten dagegen leicht zu den jeweiligen Monosubstitutionsprodukten (Gl. 2, 3). Die Produkte sind farblose Flüssigkeiten, die sich unter schonenden Bedingungen destillieren lassen (1, 2). Die beiderseitig silylierten Aminosäuren reagierten mit dem angebotenen Hexafluordiazadiphosphetidin quantitativ zu festen, polymeren Produkten, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnten (Gl. 1).

Experimenteller Teil

1

46.8 g (0.20 mol) (CH₃NPF₃)₂ werden in 150 ml Diethyl-ether abs. vorgelegt und unter Rühren 30.5 g (0.19 mol) silylierter Glycinmethylester langsam zugetropft. Zuerst ist nur eine schwache Erwärmung zu bemerken, dann beginnt die Gasentwicklung und das Kochen des Ethers. Es ist weder Kühlung



noch Erwärmen notwendig. Danach wird noch 30 h bei Raumtemperatur gerührt und der Ether am Rotavapor entfernt. Die Destillation erfolgt über eine 7 cm Vigreuxkolonne.

Hauptfraktion: 116 °C/15 Torr. Ausbeute: 34 g (0.11 mol) = 59% der Theorie. Analyse $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{F}_5$ (303.11) Ber. C 19.81, H 3.99, N 13.86, P 20.44, F 31.34; gef. C 18.46, H 3.71, N 13.73, P 20.07, F 32.00.

2

Ansatz: 6 g (0.034 mol) sil. Glycin-ethylester, 15 g (0.064 mol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$, 150 ml Acetonitril abs.; Durchführung wie bei 1. Hauptfraktion: 110 °C/11 Torr. Ausbeute: 2.91 g (9.2 mmol) = 26.8% der Theorie. Analyse $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{F}_5$ (317.13). Ber. C 22.72, H 4.45, N 13.25, P 19.53, F 29.95; gef. C 22.74, H 4.39, N 12.95, P 19.30, F 30.01.

Infrarotspektren

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

1: 3420 (m), 2960 (st), 2905 (m, Sch.), 2840 (m), 1750 (st), 1440 (st), 1370 (w), 1340 (m), 1280 (m, Sch.), 1240 (st, breit), 1190 (st, breit), 1160 (st, breit), 1080 (w), 1050 (w), 1030 (vw), 980 (vw), 935 (st, breit), 900 (st, breit), 835 (st), 810 (st), 760 (st), 660 (w), 630 (w), 600 (w), 535 (st).

2: 3400 (m), 2960 (m), 2905 (m, Sch.), 2840 (w), 1740 (st), 1450 (m, breit), 1395 (w), 1375 (m), 1330 (m), 1240 (st), 1170 (st), 1100 (w), 1070 (w), 1045 (m), 935 (m), 900 (m), 880 (w, Sch.), 835 (m), 760 (st), 630 (w), 535 (st).

Kernresonanzspektren

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

¹H-NMR

Verbindung	Gruppe	(ppm) Chem. Versch.	Aufspaltung	(Hz)	
				J_{HH}	J_{PH}
1	CH ₃ (Ring)	2.60	t	–	10.00
	CH ₃ , CH ₂	3.75	m	st.überlagert	
	NH	3.25	s(br.)	–	–
2	CH ₃ (Ring)	2.60	t	–	12.50
	CH ₃	1.32	t	5.10	–
	CH ₂	4.27	m	H, P, F	Kopl.
	CH ₂ (CH ₃)	3.77	q	4.75	–
	NH	3.25	s(br.)	–	–

¹³C-NMR (breitbandenkoppelt):

Verbindung	Gruppe	(ppm)
1	CH ₃ (Ring)	29
	CH ₃	44
	CH ₂	53
	COO	172
2	CH ₃ (Ring)	27
	CH ₃	12
	CH ₂	42
	CH ₂ -NH	60
	COO	170

Literatur

- [1] Fessenden R. J., Crave D. F. (1961) *J. Org. Chem.* **26**: 4638
- [2] Masuhara E., Kojima K., Tarumi N. (1954) *Shika Zairo Kenkyusjo, Hokoku* **18**
- [3] Rühlmann K. (1961) *Chem. Ber.* **94**: 1876
- [4] Rühlmann K., Liebsch K., Michael Ch. (1966) *J. Prakt. Chem.* **32**(5–6): 225–229

Eingegangen 16. April 1992. Angenommen 10. Juni 1992