

Fluordiazadiphosphetidine, 24. Mitt.: Reaktion monosubstituierter Fluordiazadiphosphetidine mit Kaliumfluorid/Kronenether

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

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

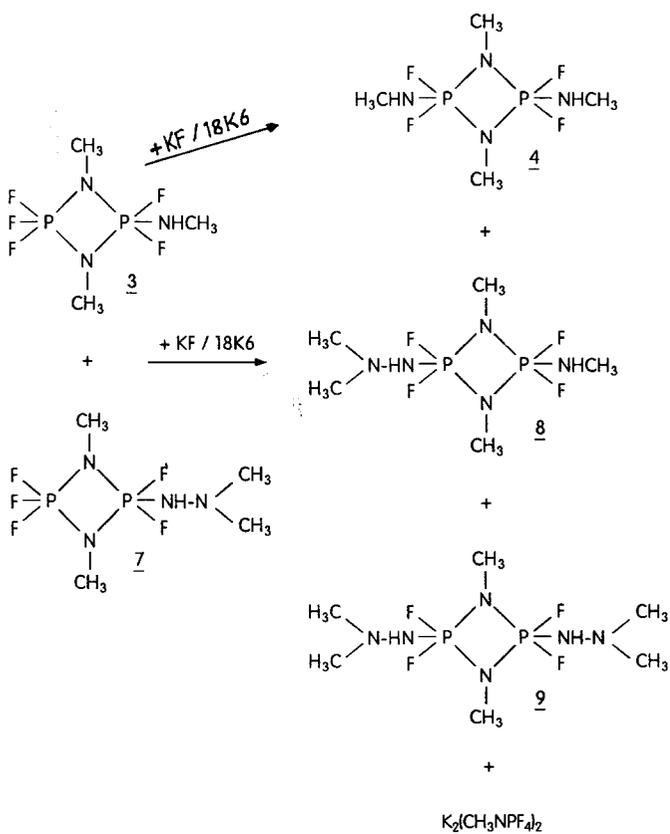
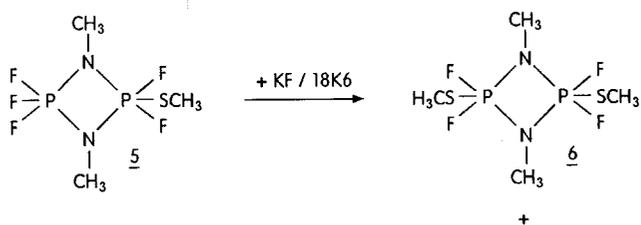
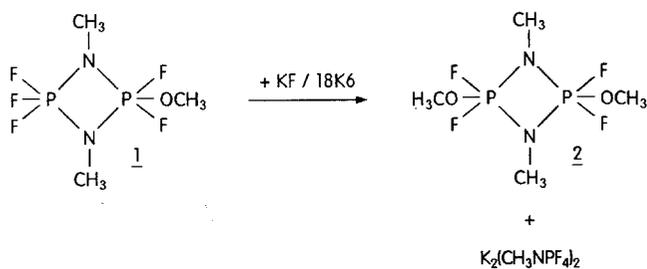
Fluordiazadiphosphetidines, XXIV: Reaction of Monosubstituted Fluordiazadiphosphetidines with Potassium Fluoride/Crownether

Summary. The reactivity of some monosubstituted fluordiazadiphosphetidines towards potassium fluoride utilizing 18-crown-6-ether as a phase transfer catalyst has been studied. The following compounds were investigated: 2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine, 2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine, 2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methylthio-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine, and a 1:1 mixture of 2,2,2,4,4-pentafluoro-4-(N²,N²-dimethyl-hydrazino)-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine and 2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine. All reactions proceeded in a similar way and led to the disubstituted derivatives of the starting materials and the potassium salt K₂(CH₃NPF₄)₂. In this way 2,2,4,4-tetrafluoro-2-methylamino-4-(N²,N²-dimethyl-hydrazino)-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine has been synthesized for the first time and a new way has been found for the synthesis of several compounds reported in literature.

Keywords. Aza, cyclic, monocyclic (non-carbon); Heterocyclic (N,P); Phospha; Reactions with potassium fluoride/crown ether.

Es wurde das Reaktionsverhalten ausgewählter, am Phosphor monosubstituierter Fluordiazadiphosphetidine bei der Umsetzung mit Kaliumfluorid unter Zuhilfenahme eines 18-Krone-6-Ethers als Phasentransferkatalysator eingehend studiert. Die Reaktion von (CH₃NPF₃)₂ mit KF/18K6 wurde bereits in der 12. Mitt. [1, 2] beschrieben. Es wurden folgende Verbindungen untersucht: 2,2,2,4,4-Pentafluor-4-methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (1), 2,2,2,4,4-Pentafluor-4-methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (3), 2,2,2,4,4-Pentafluor-4-methylthio-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (5) und ein 1:1 Gemisch der Verbindungen 2,2,2,4,4-Pentafluor-4-(N²,N²-dimethyl-hydrazino)-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (7) und 2,2,2,4,4-Pentafluor-4-methylamino-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (3). Es wurde in allen Fällen ähnliches Reaktionsverhalten festgestellt. Es konnten stets die disubstituierten Derivate der

† Verstorben



eingesetzten Verbindungen 2,2,4,4-Tetrafluor-2,4-dimethoxy-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**2**), 2,2,4,4-Tetrafluor-2,4-bis-(methylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**4**), 2,2,4,4-Tetrafluor-2,4-bis-(methylthio)-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**6**) und das Kaliumsalz $K_2(CH_3NPF_4)_2$ isoliert werden.

Auf diese Weise wurde die Verbindung: 2,2,4,4-Tetrafluor-2-methylamino-4-(N²,N²-dimethylhydrazino)-1,3-dimethyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin (**8**) erstmals hergestellt und ein neuer Weg zur Herstellung bereits literaturbekannter Verbindungen aufgefunden.

Experimenteller Teil

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

2

1.0 g (3.8 mmol) 18-Krone-6 Ether wird in 60 ml Acetonitril gelöst und 4.45 g (75.5 mmol) getrocknetes, fein pulverisiertes Kaliumfluorid unter Rühren zugefügt. Anschließend werden 9.29 g (37.8 mmol) **1** in 30 ml Acetonitril langsam unter Rühren bei 293 K zugetropft. Anschließend wird das heterogene Reaktionsgemisch 20 h bei 293 K gerührt und danach noch 6 h auf 325 K erhitzt, wobei sich ein feinkristalliner weißer Niederschlag bildete. Der Feststoff wurde in der Handschuhbox über eine G4 Glassinternutsche abgetrennt und anschließend bei 320 K/1.4 Pa 4 h getrocknet. Bei dem Feststoff handelte es sich um das Kaliumsalz $K_2(CH_3NPF_4)_2$, welches in der Literatur bereits bekannt ist [1, 2] und das bei dieser Reaktion in 70%iger Ausbeute entstand. Von der verbleibenden Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert, wobei es zu einer Verfestigung des Rückstandes kam. Dieser Rückstand wurde bei 353 K/1500 Pa sublimiert. Bei dem Sublimationsprodukt handelt es sich um die literaturbekannte [2] Verbindung **2**. Ausbeute 2.42 g (49.62% der Theorie) $C_4H_{12}N_2O_2P_2F_4$ (258.06), Fp. 336–338 K. Die Identität wurde durch Vergleich der Spektren und des Schmelzpunktes nachgewiesen.

4

Vorgang wie bei **2**, aber mit 13.8 g (53.6 mmol) **3** in 30 ml Acetonitril umgesetzt. Es entsteht wenig weißer Niederschlag. Danach wird noch 6 h auf 325 K erhitzt. Dabei entsteht in 78%iger Ausbeute $K_2(CH_3NPF_4)_2$. Nach der Aufarbeitung wird der Rückstand bei 343 K/1.4 Pa sublimiert. Bei dem Produkt handelt es sich um die bereits literaturbekannte [3] Verbindung **4** die somit auf neuem Wege hergestellt wurde. Ausbeute 2.98 g (38.9% der Theorie) $C_4H_{14}N_4P_2F_4$ (256.07), Fp. 391–393 K. Die Identität wurde durch Vergleich der Spektren und des Schmelzpunktes nachgewiesen.

6

Vorgang wie bei **2**, aber mit 5.23 g (90 mmol) Kaliumfluorid und Zugabe von 19.4 g (74 mmol) **5** in 40 ml Acetonitril gelöst. Nach 6 h Erhitzen auf 330 K bildet sich ein weißer Niederschlag und die Reaktionslösung wird gelb. Das $K_2(CH_3NPF_4)_2$ wird abgetrennt und die Lösung wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der feste gelbe Rückstand wird durch Sublimation bei 323 K/5 Pa gereinigt. Bei dem Sublimationsprodukt handelt es sich um die literaturbekannte Verbindung **6** welche bereits von Toifl [4] erstmals hergestellt wurde und hier auf neuem Wege synthetisiert wurde. Ausbeute 3.05 g (28.42% der Theorie) $C_4H_{12}N_2S_2P_2F_4$ (290.22), Fp. 349–351 K. Die Identität wurde durch Vergleich der Spektren und des Schmelzpunktes nachgewiesen.

8

1.2 g (45 mmol) 18-Krone-6-Ether werden in 100 ml Acetonitril gelöst und 9.5 g (1.64 mmol) getrocknetes und fein pulverisiertes Kaliumfluorid unter Rühren zugefügt. Zu diesen vorgelegten Reagenzien werden 16.2 g (66 mmol) **3** und 18.1 g (66 mmol) **7** gelöst in 70 ml Acetonitril langsam

zugetropft. Anschließend wird das heterogene Reaktionsgemisch 70 h bei 293 K gerührt, wobei sich bereits nach 40 h ein dichter, feinkristalliner Niederschlag von $K_2(CH_3NPF_4)_2$ bildet, der etwa 78% beträgt und abgetrennt wird. Von der verbleibenden Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende feste Rückstand wird in Diethylether bei 293 K gelöst, wobei ein Teil in Lösung ging, der verbleibende Feststoff wird über eine Glassinternutsche abgetrennt. Von dem gelösten Anteil wird der Diethylether abdestilliert und das so erhaltene Produkt bei 293 K/1800 Pa getrocknet und danach bei 338 K/1.4 Pa sublimiert. Bei dieser Substanz handelt es sich um die bereits von Kubjacek [3] hergestellte Verbindung **4**, die hier auf neuem Wege hergestellt wurde. Dies konnte durch Vergleich der Spektren und des Schmelzpunktes festgestellt werden. Ausbeute 3.02 g (35.73% der Theorie) $C_4H_{14}N_4P_2F_4$ (256.07), Fp. 333–336 K.

Der in Diethylether unlösliche Feststoff wird getrocknet und anschließend in Tetrachlormethan bei 293 K gelöst. Dabei geht wieder nur ein Teil des Feststoffes in Lösung. Der verbleibende Anteil wird abgetrennt und im Wasserstrahlvakuum bei 293 K/1800 Pa getrocknet. Vom gelösten Teil wird das Tetrachlormethan abdestilliert, das erhaltene Produkt getrocknet und bei 348 K/1.4 Pa sublimiert. Es ist die neu dargestellte Verbindung **8**. Ausbeute 4.39 g (46.6% der Theorie), farblose Kristalle vom Fp. 344–346 K. $C_5H_{17}N_5P_2F_4$ (285.16): ber. C 21.60, H 6.01, N 24.56, P 21.72, F 26.65; gef. C 20.80, H 5.97, N 24.04, P 22.42, F 26.11.

Das IR-Spektrum von **8** wurde mit einem Perkin-Elmer 457 Doppelgitterspektrographen aufgenommen. Der Stoff wurde in Tetrachlormethan gelöst und in eine NaCl Küvette eingebracht: 3480 (st), 3330 (m), 3000 (st), 2960 (st), 2960 (st), 2900 (st), 2860 (st), 2780 (st), 1475 (st), 1440 (m), 1420 (st), 1300 (m), 1230 (st), 1190 (st), 1150 (st), 1130 (m), 1110 (m), 1000 (m).

Die NMR-Spektren von **8** wurden mit einem Multikern-FT-NMR-Spektrometer Bruker 250 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Acetonitril- d^3 .

1H -NMR:

Gruppe	ppm	Aufsp.	Hz	
			J_{HH}	J_{PH}
–N–CH ₃	2.48	2	2.45	–
–N–(CH ₃) ₂	2.58	–	–	–
CH ₃ (Ring)	2.55	3	–	12.40
–NH–	3.10	–(br.)	–	–
–N–NH–	4.31	2(br.)	–	17.50

^{13}C -NMR (breitbandentkoppelt): 30 ppm [–N–CH₃ und –N–(CH₃)₂], 49 ppm [CH₃ (Ring)]

Der in Tetrachlormethan unlösliche Feststoffanteil wird nach der Trocknung durch Sublimation bei 353 K/1.4 Pa gereinigt. Diese Verbindung konnte durch das Schmelzverhalten und den Vergleich der Spektren als die von Galle [5] hergestellte Verbindung **9** identifiziert werden: 2,2,4,4-Tetrafluor-2,4-bis-(N²,N²-dimethylhydrazino)-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetid. Ausbeute 4.11 g (39.66% der Theorie) $C_6H_{20}N_6P_2F_4$ (314.21), Fp. 425–427 K.

Literatur

- [1] Hahn H., Utvary K., Meindl W. (1983) Monatsch. Chem. **114**: 1167
- [2] Meindl W. (1976) Dissertation, TH Wien
- [3] Kubjacek M. (1976) Dissertation, TH Wien
- [4] Toifl E. (1982) Dissertation, TH Wien
- [5] Galle K. (1986) Dissertation, TH Wien

Eingegangen 22. Juli 1992. Revidiert 29. August 1992. Angenommen 1. September 1992