

Fluordiazadiphosphetidine, 5. Mitt.

Die Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-
1,3,2,4-diazadiphosphetidin
mit N-Methylhexamethyldisilazan

Manfred Kubjacek und Kurt Utváry*

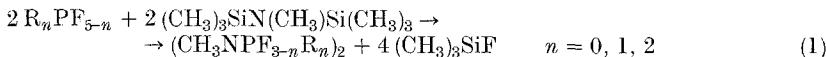
Institut für Anorganische Chemie,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 18. August 1977)

Fluorodiazadiphosphetidines, V: Reaction of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidine With N-Methylhexamethyldisilazane

Reaction of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ with equimolar amounts of N-methylhexamethyldisilazane yields a reaction product, which can be separated in a polymer and a crystalline fraction. High-vacuum sublimation of the crystalline part yields the already known compound $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$, the new spiro-isomer $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_3$ and the spiro-compound $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_3$, an isomer of the known compound $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$.

Die Knüpfung von P—N-Bindungen durch Reaktion von Silazanen mit Phosphorhalogeniden nimmt in der neueren anorganischen Chemie eine wichtige Stellung ein und hat eine vielfältige präparative Anwendung gefunden¹. Auf dem Gebiet der Diazadiphosphetidine verdienen besonders die Arbeiten von *M. Schmutzler*²⁻⁴ und von *A. G. MacDiarmid*^{5,6} Erwähnung, die durch Reaktion von PF_5 bzw. Organofluorophosphoranen mit N-Methylhexamethyldisilazan mehrere neue Verbindungen herstellten:

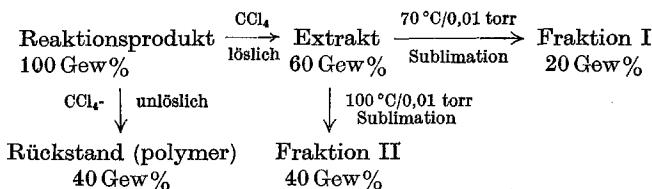


Für $n = 2$ benötigt man nach *O. Schlak*⁷ Cäsiumfluorid als Katalysator.

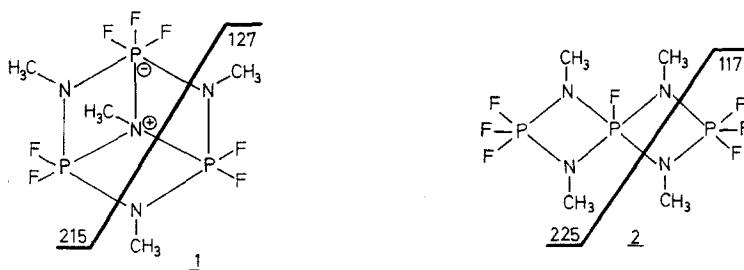
Es lag daher nahe, diese Reaktion nicht nur zur Herstellung von Fluordiazadiphosphetidinen zu benützen, sondern diese selbst mit N-substituierten Disilazanen umzusetzen. Über den ersten Teil unserer Arbeiten auf diesem Gebiet soll hier berichtet werden.

Erhitzt man $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ und N-Methylhexamethyldisilazan in

äquimolarer Menge 15—20 Stdn. auf 110 °C, erhält man unter quantitativer Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ neben etwa 40 % polymeren Produkten durch Lösungsmittelextraktion einen Feststoff, der durch Sublimation in zwei kristalline Fraktionen getrennt werden kann:

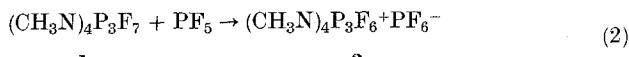


Obwohl Fraktion I eine einheitliche analytische Zusammensetzung aufweist, besitzt sie keinen scharfen Schmelzpunkt. Aus dem massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewicht von 342 für die Fraktion I folgt das gleichzeitige Vorliegen von isomeren Verbindungen mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_7\text{N}_4\text{P}_3$. Für diese Summenformel sind nur die Strukturen **1** und **2** denkbar.



Genaue massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, daß sich Fraktion I tatsächlich aus diesen beiden Verbindungen zusammensetzt. Bei der schon früher von *K. Utvary und W. Czysch*^{8,9} durch Erhitzen von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ im Bombenrohr hergestellten Verbindung **1** besitzt der Peak m/e 215 die größte Intensität, während **2** bei sonst völlig gleichem Peakmuster wegen der leichteren Abspaltung des monomeren Phosphinimins den Peak m/e 225 als 100 %-Peak im Massenspektrum liefert.

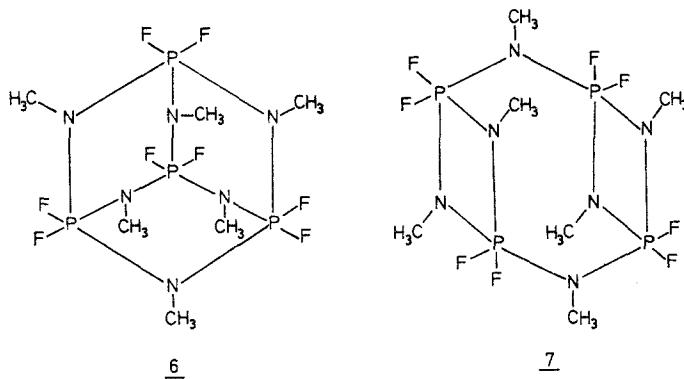
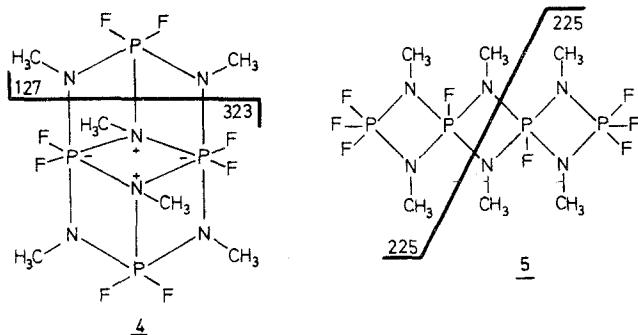
Da auf rein physikalischer Weise, wie etwa durch fraktionierte Vakuumsublimation oder Umkristallisieren, eine scharfe Trennung der Isomeren **1** und **2** nicht möglich ist, muß eine bereits bekannte charakteristische Reaktion von **1** zur Trennung herangezogen werden⁹:



Löst man Fraktion I in CCl_4 und leitet PF_5 bis zur Sättigung ein, reagiert **1** gemäß Gl. (2) zu Verbindung **3**, welche ausfällt und abgesaugt wird. Aus dem Filtrat lässt sich **2** isolieren, während **1** aus **3** durch Vakuumsublimation zurückgewonnen werden kann^{8,9}.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** besitzt in Übereinstimmung mit dem zwitterionischen Aufbau ein symmetrisches Multiplett im fünffach und im sechsfach koordinierten Spektralbereich, während das wesentlich kompliziertere Spektrum von **2** ein asymmetrisches Multiplett im fünffach koordinierten Bereich aufweist. Es handelt sich dabei um ein $[AX_3]_2BY$ -System, welches bisher noch nicht berechnet wurde.

Fraktion II weist ebenfalls eine einheitliche analytische Zusammensetzung auf. Der scharfe Schmelzpunkt schließt hier das Vorliegen von Isomeren aus. Mit dem massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewicht von 450 ergibt sich $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_8\text{N}_6\text{P}_4$ als Summenformel. Eine Substanz mit der gleichen Summenformel fanden bereits *M. Charwath* und *K. Utváry*^{10,11}; von den dafür denkbaren Strukturen **4**, **5**, **6** und **7** ordneten sie ihrer neuen Verbindung auf Grund des ^{31}P -NMR-Spektrums, welches gleichflächige Multipletts im fünffach und im



sechsfach koordinierten Spektralbereich besaß, die doppelt zwitterionische Struktur **4** zu. Diese Zuordnung ist auf Grund einer Röntgenstrukturanalyse bereits gesichert¹².

Der von **4** verschiedene Schmelzpunkt von Fraktion II sowie alle spektroskopischen Befunde sprechen hier aber eindeutig für das Vorliegen einer zu **4** isomeren Verbindung. Die Strukturen **6** und **7** scheiden auf Grund des ³¹P-NMR-Spektrums aus. Sie besitzen je vier chemisch äquivalente PF₂-Gruppen und müßten daher ein symmetrisches Multiplett ergeben. Das ³¹P-NMR-Spektrum der neuen Verbindung besteht aber aus einem asymmetrischen Multiplett im fünffach koordinierten Spektralbereich, wobei das Linienbild in erster Näherung dem Peakmuster eines [AX₃][BY]₂-Systems, welches der Struktur **5** zukommt, entspricht.

Auch das Massenspektrum unterstützt die Zuordnung von Struktur **5**. Zwar schließt der M/2-Peak bei m/e 225 die Strukturen **6** und **7** besonders nicht eindeutig aus, aber der 100 %-Peak bei m/e $\left[\frac{M}{2} + 1\right]$ sowie der starke Peak bei m/e $\left[\frac{M}{2} - 1\right]$ geben einen schlüssigen Hinweis auf den Molekülaufbau.

Tabelle 1. M/2-Bereich im Massenspektrum von **5**; Probentemp. 50 °C, Ionquellentemp. 160 °C

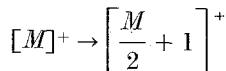
m/e	rel. Int. (%)	Zuordnung	für
226	100,00 %	C ₃ H ₁₀ F ₄ N ₃ P ₂ ⁺	$\left[\frac{M}{2} + 1\right]$
225	16,66 %	C ₃ H ₉ F ₄ N ₃ P ₂ ⁺	$\left[\frac{M}{2}\right]^+$
224	30,84 %	C ₃ H ₈ F ₄ N ₃ P ₂ ⁺	$\left[\frac{M}{2} - 1\right]^+$

Wie O. Schlak und R. Schmutzler¹³ zeigten, ist diese Fragmentgruppe für symmetrische Fluordiazadiphosphhetidine charakteristisch. Sie tritt beim unsubstituierten, beim di- und beim tetrasubstituierten Ring auf. Das bedeutet, daß der M/2-Peak im Massenspektrum der neuen Verbindung durch Spaltung eines symmetrisch substituierten P—N-Vierringes entstanden sein muß. Dies ist aber nur bei Struktur **5** möglich.

5 stellt die fluoranaloge Verbindung eines von M. Becke-Goehring und L. Leichner^{14,15} gefundenen Spirodiazadiphosphetidins dar, dessen

Struktur bereits untersucht und bewiesen wurde¹⁶. Erhitzt man **5** über den Schmelzpunkt hinaus, kommt es unter Gasentwicklung wieder zur Verfestigung durch Polymerisation. Bei der Vakuumsublimation tritt ebenfalls teilweise Polymerisation auf, welche auch bei einem reinen Produkt stets einen Sublimationsrückstand bedingt. Da sich die so entstandenen polymeren Produkte ihrer Natur nach von dem bei der Reaktionsaufarbeitung anfallenden CCl_4 -unlöslichen Rückstand nicht unterscheiden, muß die Frage nach der Herkunft dieses Rückstandes vorläufig unbeantwortet bleiben; sowohl eine Entstehung bei der Reaktion selbst als auch eine Bildung durch thermische Zerstörung des Hauptproduktes **5** ist denkbar.

Die Massenspektren der beiden Isomerenpaare **1**—**2** und **4**—**5** zeigen interessante Analogien. Bei den zwitterionischen Verbindungen **1** und **4** weist der 100 %-Peak eine charakteristische Massendifferenz von 127 zum Mol-Peak, entsprechend der Abspaltung einer $(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_2$ -Moleköl aus dem Molekülion, auf. Beim Spirofluordiazadiphosphetidin **2** tritt der Peak m/e 225 nach Phosphiniminabspaltung als höchster Peak auf, während bei der Spiroverbindung **5** der Peak m/e 226 wegen des literaturbekannten Elektronenstoß-Ionisationsprozesses



als 100 %-Peak entsteht.

Tabelle 2. *Relative Intensitäten (%) der wichtigsten Peaks in den Massenspektren von **1**, **2**, **4** und **5***

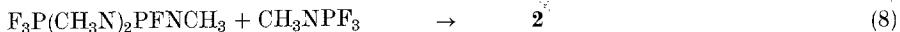
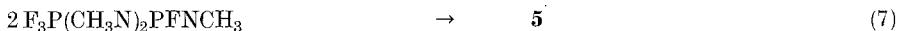
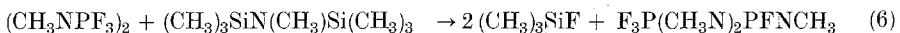
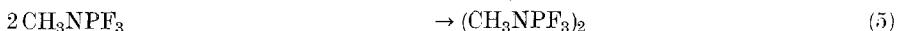
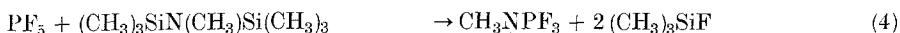
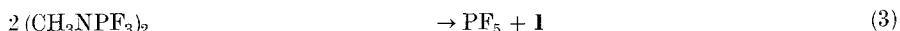
1 und **2**: Probentemp. 25 °C, Ionenquellentemp. 160 °C

4 und **5**: Probentemp. 50 °C, Ionenquellentemp. 160 °C

m/e	1	2	4	5
450	—	—	32,75	44,66
431	—	—	18,34	7,89
342	22,72	37,37	—	—
324	0,58	—	47,43	0,57
323	11,40	10,13	100,00	15,59
322	—	—	11,56	2,90
294	—	0,70	27,54	13,46
226	3,55	7,34	—	100,00
225	57,12	100,00	—	16,66
224	9,66	66,49	5,02	30,84
215	100,00	75,79	13,38	7,76
118	9,28	18,38	10,15	4,32
117	0,63	2,07	0,74	3,03
116	8,72	14,09	6,59	7,76

Die beiden neuen Verbindungen **2** und **5** stellen die ersten Spirofluordiazadiphosphetidine mit freien endständigen PF_3 -Gruppen dar. Diese sollten sie zu einer Reihe von interessanten Reaktionen befähigen, die derzeit untersucht werden. Die Stereochemie entspricht dem trigonal-bipyramidalen Modell, in dem die Stickstoffatome an jedem Phosphoratom je eine axiale und äquatoriale Position einnehmen.

Für den Mechanismus der Reaktion schlagen wir folgendes Schema vor:



Gl. (3) wurde unter den Bedingungen im Bombenrohr von *M. Charwath*^{11,17} eingehend untersucht; ein gleichartiger, möglicherweise katalysierter Reaktionsablauf bei Normaldruck muß hier wohl angenommen werden. (4) und (5) stellen die Teilgleichungen der schon früher aufgestellten Gl. (1) dar, wobei das Auftreten der bis jetzt noch nicht nachgewiesenen monomeren Einheit $\text{CH}_3\text{N} = \text{PF}_3$ postuliert wird. Bei (6) und (7) handelt es sich um die entsprechenden analogen Teilgleichungen für den Diazadiphosphetidinring. Gl. (8) schließlich beinhaltet die Querbeziehung zwischen den beiden Reaktionsabläufen (4) → (5) und (6) → (7).

Experimenteller Teil

Die üblichen Maßnahmen für das Arbeiten mit feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen werden vorausgesetzt.

Reaktionsdurchführung

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Intensivkübler (auf 20 °C thermostatiert) mit P_4O_{10} -Trockenrohr werden 103 g (0,44 mol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ und 77 g (0,44 mol) N-Methylhexamethyldisilazan in einem auf 110 °C thermostatierten Ölbath erhitzt. Mittels einer auf das Trockenrohr aufgesteckten Gummiblase läßt sich die Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ verfolgen. Nach 15—20 Stdn. ist die Reaktion beendet, und das Reaktionsgemisch im heißen Zustand gerade noch rührbar (100 g ≈ 100proz. Abspaltung von Me_3SiF). Ohne Abkühlung werden 100 ml absol. Äther zugegeben, und das Gemenge wird eine Stde. unter heftigem Rühren unter Rückfluß gekocht. Man läßt den Kolbeninhalt 24 Stdn. bei Raumtemp. durchweichen, versetzt ihn mit

weiteren 500 ml absol. Äther, kocht eine Stde. unter Rückfluß und saugt unter N₂ ab. Der Rückstand wird nochmals mit 600 ml absol. Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bei 30 °C und leicht verminderterem Druck eingedampft und liefern ≈ 42 g kristallinen Feststoff.

Der Rückstand der Ätherextraktion wird mit 600 ml absol. CCl₄ extrahiert, die Extraktionslösung ergibt nach dem Eindampfen nochmals ≈ 18 g kristallinen Feststoff.

Darstellung von F₃P(CH₃N)₂PF(CH₃N)₂PF₃ (2) und von (CH₃N)₄P₃F₆⁺PF₆⁻ (3)

Der gesamte Extrakt (≈ 60 g) wird beginnend bei 50 °C/1 Torr bis 70 °C/0,01 Torr einer Vakuumsublimation unterworfen, wobei die ersten Anteile flüssig anfallen und oft erst nach geraumer Zeit erstarren. Unter den gegebenen Bedingungen sublimieren ≈ 20 g (Fraktion I; Sublimations-Rückstand A, siehe unten).

Diese werden in 150 ml absol. CCl₄ gelöst. Unter Kühlung auf +10 °C wird PF₅ bis zur Sättigung eingeleitet (≈ 5 g), wobei ein weißer kristalliner Feststoff ausfällt. Mit trock. N₂ wird überschüss. PF₅ ausgetrieben. Der Niederschlag wird unter Wasserausschluß abgesaugt und mit 50 ml absol. CCl₄ gewaschen. Ausb. ≈ 20 g (CH₃N)₄P₃F₆⁺PF₆⁻ (3).

Ein analysenreines Produkt erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Acetonitril; Schmp. 265—268 °C (Zers.).

C₄H₁₂F₁₂N₄P₄. Ber. C 10,26, H 2,58, N 11,97, P 26,47.
Gef. C 9,67, H 2,78, N 11,88, P 25,18.

Die vereinigten Filtrate werden bei 40 °C unter leicht verminderterem Druck weitgehend eingeengt. Dann läßt man bei —25 °C auskristallisieren. In noch kaltem Zustand werden die flüssigen Anteile in der Trockenbox dekantiert und verworfen. Der Rückstand wird bei 40 °C/0,5 Torr sublimiert und liefert ≈ 5 g F₃P(CH₃N)₂PF(CH₃N)₂PF₃ (2) in Form von analysenreinen Kristallen; Schmp. 67—69 °C.

C₄H₁₂F₇N₄P₃ (342,076). Ber. C 14,04, H 3,54, N 16,38, P 27,16, F 38,88.
Gef. C 14,01, H 3,56, N 16,35, P 26,91, F 38,51.

Darstellung von F₃P(CH₃N)₂PF(CH₃N)₂PF(CH₃N)₂PF₃ (5)

Der Sublimations-Rückstand A (siehe oben) (≈ 40 g) wird bei 100 °C/0,01 Torr sublimiert (Fraktion II). Geringe Rückstände sind polyme-rer Natur und werden verworfen. Ausb. 35—40 g farblose Kristalle (5).

Durch Umkristallisieren aus absol. CCl₄ und neuerliche Vakuumsublimation erhält man ein analysenreines Produkt; Schmp. 190—192 °C (teilw. Zers.).

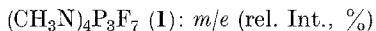
C₆H₁₈F₈N₆P₄ (450,132). Ber. C 16,01, H 4,03, N 18,67, P 27,52, F 33,76.
Gef. C 15,78, H 4,10, N 18,38, P 27,25, F 33,21.

NMR-Spektren

Die ³¹P-NMR-Spektren wurden mit einem JNM-PS-100 (JEOL)-Multikernspektrometer mit Fourier-Transform-Zusatz aufgenommen. Lösungsmittel: C₂H₂Cl₄, CDCl₃, CD₃CN (8-mm-Rohr). Standard: 85proz. H₃PO₄ bzw. 1proz. H₃PO₄ in D₂O (extern). Aufnahmefrequenz: 40,5 MHz.

Massenspektren

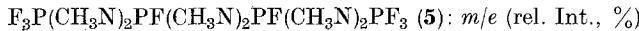
Die Massenspektren wurden mit einem Variamat SM 1 B (Varian) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Computers. Der relative Fehler der Intensität beträgt $\pm 5\%$.



Probentemp. 25 °C, Ionenquellentemp. 160 °C, 342 (22,72), 323 (11,40), 226 (3,55), 225 (57,12), 224 (9,66), 216 (2,65), 215 (100,00), 199 (5,10), 197 (17,62), 186 (18,17), 137 (9,52), 127 (6,10), 126 (3,42), 118 (9,28), 116 (8,72), 98 (2,64), 69 (3,37), 42 (3,30), 30 (6,02), 28 (9,76).



Probentemp. 25 °C, Ionenquellentemp. 160 °C, 342 (37,37), 323 (10,13), 226 (7,34), 225 (100,00), 224 (66,49), 215 (75,79), 206 (8,19), 199 (2,55), 197 (13,19), 196 (8,93), 195 (3,91), 186 (15,19), 181 (3,48), 156 (4,00), 152 (5,60), 137 (12,13), 127 (5,90), 118 (18,38), 117 (2,07), 116 (14,09), 110 (10,03), 109 (5,50), 108 (8,28), 107 (12,20), 80 (11,88), 79 (3,83), 78 (11,43), 60 (5,93), 43 (4,64), 30 (13,17), 28 (4,76).



Probentemp. 50 °C, Ionenquellentemp. 160 °C, 451 (4,41), 450 (44,66), 431 (7,89), 333 (11,33), 323 (15,59), 305 (7,14), 294 (13,46), 227 (12,54), 226 (100,00), 225 (16,66), 224 (30,84), 215 (7,76), 210 (6,32), 207 (3,37), 206 (13,01), 196 (4,00), 188 (36,43), 177 (8,99), 137 (6,76), 118 (4,32), 117 (3,03), 116 (7,76), 110 (7,02), 109 (19,73), 108 (5,84), 107 (13,82), 90 (3,22), 80 (8,45), 78 (10,76), 60 (13,81), 43 (4,50), 30 (5,90).

Tabelle 3. Peak-matching mit PFK als Bezugssubstanz für die wichtigsten Peaks im höheren Bereich von **2**

<i>m/e</i>	gef. Massenzahl	ber. Massenzahl	für
342	342,0124 \pm 0,0051	342,0163	C ₄ H ₁₂ F ₇ N ₄ P ₃ ⁺
225	225,0176 \pm 0,0032	225,0208	C ₃ H ₉ F ₄ N ₃ P ₂ ⁺
215	214,9931 \pm 0,0032	214,9927	C ₂ H ₆ F ₅ N ₂ P ₂ ⁺
197	196,9952 \pm 0,0039	197,0021	C ₂ H ₇ F ₄ N ₂ P ₂ ⁺
186	185,9696 \pm 0,0037	185,9661	CH ₃ F ₅ NP ₂ ⁺

Tabelle 4. Peak-matching mit PFK als Bezugssubstanz für die wichtigsten Peaks im höheren Bereich von **5**

<i>m/e</i>	gef. Massenzahl	ber. Massenzahl	für
450	450,0382 \pm 0,0045	450,0416	C ₆ H ₁₈ F ₈ N ₆ P ₄ ⁺
226	226,0238 \pm 0,0022	226,0286	C ₃ H ₁₀ F ₄ N ₃ P ₂ ⁺
224	224,0080 \pm 0,0036	224,0129	C ₃ H ₈ F ₄ N ₃ P ₂ ⁺
188	188,0292 \pm 0,0028	188,0318	C ₃ H ₁₀ F ₂ N ₃ P ₂ ⁺

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen.

 $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_3$ (2) in Kel-F und Nujol

2959 (m, Sch), 2908 (w), 2840 (w), 1469 (m, Sch), 1438 (m, Sch), 1378 (m), 1344 (m), 1305 (m), 1243 (sst), 1188 (st), 949 (m), 930 (st), 906 (sst), 859 (m), 821 (sst), 800 (st), 764 (w), 731 (st, Sch), 676 (w), 670 (w), 659 (w), 534 (sst), 496 (st).

 $\text{F}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}(\text{CH}_3\text{N})_2\text{PF}_3$ (5) in Kel-F und Nujol

2958 (m, Sch), 2901 (w), 2834 (w), 1472 (m, Sch), 1434 (m, Sch), 1379 (w), 1348 (w), 1301 (m), 1242 (sst), 1181 (sst, Sch), 941 (st), 885 (sst), 801 (sst, Sch), 762 (sst), 708 (st), 620 (w), 575 (w), 521 (sst), 466 (m), 431 (w), 410 (m).

Literatur

- ¹ O. J. Scherer, Organometal. Chem. Rev. **A 3**, 281 (1968).
- ² R. Schmutzler, Chem. Commun. **1965**, 19.
- ³ R. Schmutzler, Angew. Chem. **77**, 530 (1965).
- ⁴ R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Dalton **1973**, 2687.
- ⁵ G. C. Demitras, R. A. Kent und A. G. MacDiarmid, Chem. Ind. **1964**, 1712.
- ⁶ G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. **6**, 1903 (1967).
- ⁷ O. Schlak, Dissertation, Techn. Univ. Braunschweig, 1974.
- ⁸ K. Utváry und W. Czysch, Mh. Chem. **103**, 1048 (1972).
- ⁹ W. Czysch, Dissertation, Techn. Hochsch. Wien, 1971.
- ¹⁰ M. Charwath, K. Utváry und J. M. Kanamueller, Mh. Chem. **108**, 1359 (1977).
- ¹¹ M. Charwath, Dissertation, Techn. Univ. Wien, 1976.
- ¹² H. Kietabl, Publikation in Vorbereitung.
- ¹³ O. Schlak, R. Schmutzler und I. K. Gregor, Org. Mass Spectrom. **9**, 582 (1974).
- ¹⁴ M. Becke-Goehring und L. Leichner, Angew. Chem. **76**, 686 (1964).
- ¹⁵ M. Becke-Goehring, L. Leichner und B. Scharf, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 154 (1966).
- ¹⁶ J. Weiss und G. Hartmann, Z. anorg. allg. Chem. Chem. **351**, 152 (1967).
- ¹⁷ M. Charwath, K. Utváry und J. M. Kanamueller, Mh. Chem. **108**, 1093 (1977).