

Kurze Mitteilung

Fluordiazadiphosphetidine, 23. Mitt.: Die Herstellung neuer unsymmetrisch substituierter Fluordiazadiphosphetidine

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

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

Fluorodiazadiphosphetidines, XXIII: Synthesis of New Unsymmetrically Substituted Fluorodiazadiphosphetidines (Short Communication)

Summary. Using 1-chloromethyl-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine as starting material for nucleophilic reactions, the following new compounds were prepared: 2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methoxy-1-propyl-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine, 1-benzyl-2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methoxy-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine, and 1-benzyl-2,2,2,4,4-pentafluoro-4-methylamino-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidine

Keywords. Aza, cyclic (noncarbon); Heterocyclic (N,P); Phospha; Nucleophilic substitution reactions.

Bei den meisten der bisher beschriebenen Fluordiazadiphosphetidin-Derivaten handelte es sich um symmetrische Ringverbindungen, die durch nucleophile Substitution hergestellt wurden, oder um kompliziert gebaute Derivate, wie annellierte P–N-Verbindungen und Spiroverbindungen.

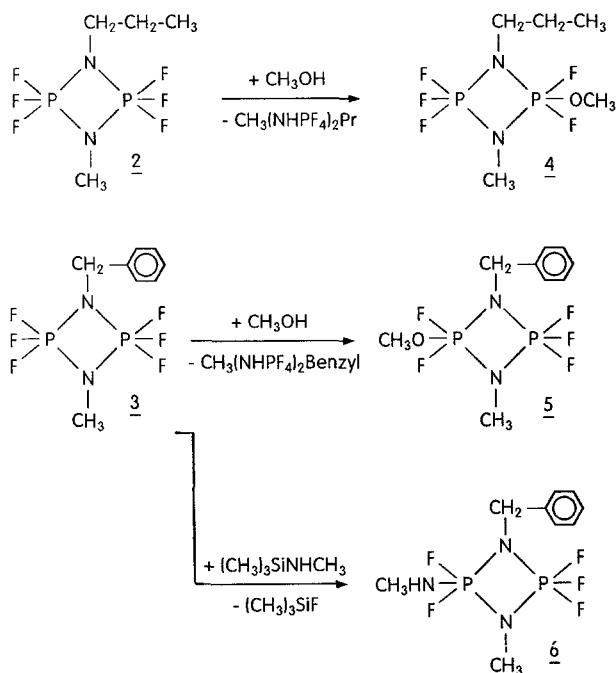
In dieser Arbeit wurden mehrfach substituierte unsymmetrisch gebaute Fluorodiazadiphosphetidine durch nucleophile Substitution hergestellt, um an diesen Verbindungen in weiterer Folge Reaktionsabläufe untersuchen zu können.

Als Ausgangsverbindung diente CH₃(NPF₃)₂CH₂Cl (**1**), das bereits in der 8. Mitt. [1] dieser Reihe beschrieben wurde. Durch Umsetzung mit einer geeigneten metallorganischen Verbindung (EtMgBr, PhMgBr) konnte das Chlor der Chlormethylgruppe substituiert werden. Es entstanden die Verbindungen CH₃(NPF₃)₂CH₂Ph (**3**) und CH₃(NPF₃)₂Ph (**2**) [2, 3].

Aus **2** und **3** wurden jetzt durch nucleophile Umsetzung am Phosphor mit (CH₃)₃SiNHCH₃ und CH₃OH neue Derivate hergestellt: 2,2,2,4,4-Pentafluor-4-methoxy-1-propyl-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**4**), 1-Benzyl-2,2,2,4,4-pentafluor-4-methoxy-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**5**), und 1-Benzyl-2,2,2,4,4-pentafluor-4-methylamino-3-methyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**6**).

Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten, die sich durch Destillation gut reinigen lassen und gegenüber Luftfeuchtigkeit etwas stabiler sind als die Ausgangsverbindung **1**.

Nach dieser Methode ließen sich noch viele neue Verbindungen herstellen, doch sind die angeführten drei representativ genug, um eine Weiterarbeit zur Klärung der räumlichen Anordnung der Substituenten und den genauen Ablauf der Substitutionen zu ermöglichen.



Experimenteller Teil

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

4

In einem 500 ml Rundkolben werden 46.47 g (0.177 mol) **2** in 150 ml Tetrachlormethan, gelöst vorgelegt und bei 293 K unter Röhren und Stickstoffspülung 3.09 g (0.095 mol) Methanol, gelöst in 70 ml Tetrachlormethan zugetropft. Die Temperatur steigt dabei von 293 K auf 297 K. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei 293 K gerührt und danach noch 4 h auf 350 K erhitzt. Der in geringem Ausmaß entstandene weiße Niederschlag (HF-Addukt der Ausgangsverbindung) wird abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Das farblose, leicht trübe Reaktionsprodukt wird zweimal über eine 10 cm Vigreuxkolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausbeute 8.98 g (37% der Theorie); Kp. 323–326 K/1800 Pa; $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OP}_2\text{F}_5$ (274.1): ber. C 21.91, H 4.78, N 10.22, P 22.60, F 34.66; gef. C 21.74, H 4.65, N 10.31, P 22.38, F 34.87.

5

Es werden zu 32.0 g (0.103 mol) **3** in 110 ml Tetrachlormethan unter Röhren und Stickstoffspülung 2.15 g (0.067 mol) Methanol in 80 ml Tetrachlormethan gelöst, langsam zugetropft, sodaß die Temperatur 300 K nicht überschreitet. Es fällt schon während der Methanol-Zugabe etwas weißer Feststoff, nämlich das HF-Addukt der Ausgangsverbindung, aus. Nach Ende der Zugabe wird noch 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 4 h am Rückfluß erhitzt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert. Von der farblosen, klaren Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und

das Reaktionsprodukt zweimal über eine 8 cm Vigreuxkolonne im Feinvakuum destilliert (Anmerkung: Substanz zersetzt sich über 363 K). Ausbeute 14.7 g (88% der Theorie); Kp. 318–320 K/0.14 Pa; C₉H₁₃N₂OF₅P₂ (322.15); ber. C 33.56, H 4.07, N 8.70, P 19.22, F 29.49; gef. C 34.32, H 3.89, N 8.26, P 19.98, F 29.44.

6

Zu 23 g (0.074 mol) **3** werden unter Rühren und Stickstoffspülung 7.99 g (0.0774 mol) Trimethylsilylmethylamin langsam zugetropft, wobei durch Kühlung mit einer Eis/Wasser-Mischung darauf geachtet wird, daß die Temperatur während des Zutropfens zwischen 278 K und 283 K bleibt. Die Abspaltung des (CH₃)₃SiF wird über Differenzwägung verfolgt. Nach erfolgter Zugabe wird noch eine Stunde bei 293 K gerührt. Das Reaktionsprodukt wird zweimal im Feinvakuum über eine 8 cm Vigreuxkolonne destilliert (Anmerkung: Substanz zersetzt sich über 353 K). Ausbeute 9.94 g (41.8% der Theorie); Kp. 333–337 K/1.4 Pa; C₉H₁₄N₃P₂F₅ (321.30); ber. C 33.64, H 4.39, N 13.80, P 19.28, F 29.56; gef. C 34.24, H 4.38, N 12.68, P 19.14, F 29.59.

Infrarotspektren

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

4: 2970 (st), 2880 (m), 1460 (m), 1430 (w, Sch.), 1380 (w), 1325 (m), 1300 (m), 1270 (m), 1230 (st), 1190 (st), 1080 (st), 960 (st), 935 (st), 900 (st), 860 (st), 830 (st, Sch.), 800 (m, Sch.), 760 (st), 550 (st), 480 (st).

5: 3060 (m), 2980 (m), 2880 (w, Sch.), 1510 (w), 1460 (m), 1445 (w, Sch.), 1370 (w), 1300 (w), 1275 (w, Sch.), 1240 (st), 1185 (st), 1090 (st), 1035 (m), 950 (st), 900 (st), 890 (m), 840 (st), 775 (st) 745 (w, Sch.), 705 (m), 550 (m), 530 (m).

6: 3460 (m), 3050 (m), 2970 (m), 2860 (m), 1620 (w), 1500 (m), 1480 (m, Sch.), 1460 (m), 1435 (m), 1370 (m), 1300 (m), 1270 (m), 1230 (st), 1180 (st), 1160 (m), 1090 (w), 1025 (m), 950 (st), 900 (st), 875 (m, Sch.), 835 (st), 800 (m, Sch.), 760 (st), 705 (st), 550 (m), 530 (m).

Kernresonanzspektren

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

¹H-NMR:

Verbindung	Gruppe	(ppm)	Aufsp.	Hz	
				Chem. Versch.	J _{HH}
4	–CH ₃	0.85	3		7.46
	–CH ₂ –	1.52	6		7.63
	CH ₃ (Ring)	2.55	3		–
	–OCH ₃	3.74	2		–
	N–CH ₂	2.82	9	7.62	19.36
5	CH ₃ (Ring)	2.57	3		–
	–OCH ₃	3.63	2		–
	–CH ₂ –	4.09	3		–
	–C ₆ H ₅	7.25		schwache Aufspaltung der Ring-H	
			3		–
6	CH ₃ (Ring)	2.58	{}		14.11
	N–CH ₃				
	–CH ₂ –	4.10	3		–
	–C ₆ H ₅	7.28		schwache Aufspaltung der Ring-H	

¹³C-NMR (breitbandentkoppelt):

Verbindung	Gruppe	Chemische Verschiebung (ppm)
4	-CH ₃	12
	-CH ₂ -	24
	CH ₃ (Ring)	29
	N-CH ₂	46
	-OCH ₃	57 (keine PC-Kopplung sichtbar)
	CH ₃ (Ring)	29
5	-CH ₂ -	47
	-OCH ₃	56 (keine PC-Kopplung sichtbar)
	-C ₆ H ₅	127, 128, 129, 129.5
	CH ₃ (ring)	28 (zusammen)
6	N-CH ₃	
	-CH ₂ -	47
	-C ₆ H ₅	127, 128, 129, 129.5

Literatur

- [1] Meindl W., Utváry K. (1979) Monatsch. Chem. **110**: 135
- [2] Meindl W. (1979) Dissertation, TH Wien
- [3] Hahn H., Meindl W., Utváry K. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 157

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