

**Fluordiazadiphosphetidine, 11. Mitt.¹:
Eine neue Methode zur Herstellung der doppelt
zwitterionischen Verbindung $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$**

Manfred Kubjacek und Kurt Utvary*

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

(Eingegangen 2. Mai 1981. Angenommen 18. Mai 1981)

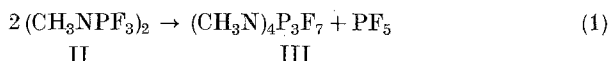
Fluorodiazadiphosphetidines, XI: A New Method of Preparation for the Betain-like Compound $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$

A new synthetic route for the preparation of the betain-like compound $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ from $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$, *N*-methyl-hexamethyldisilazane and *N,N'*-dimethyl-urea has been found. The steps of this multi-stage reaction could be rationalized to a far extent.

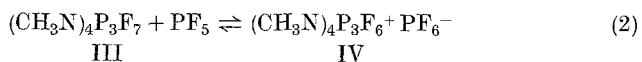
[Keywords: Aza; Cyclic (non-carbon); Heterocyclic (*N*, *P*); Phospha; Silylated *N,N'*-dimethyl-urea]

Einleitung

Die bereits 1977 erstmals beschriebene², doppelt zwitterionische Verbindung $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ (I) war bisher relativ schwer zugänglich. In einer langwierigen Bombenrohrreaktion mußte zuerst $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (II) zu $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ (III) umgesetzt werden (Gleichung 1)^{3,4}:



Durch das gleichzeitig gebildete PF_5 konnte III allerdings nur in Form seines Hexafluorophosphatsalzes IV isoliert werden (Gleichung 2)^{3,4}:



Anschließend wurde $(\text{CH}_3\text{N})_4\text{P}_3\text{F}_7$ (III) durch Sublimation und Extraktion in Umkehrung von Gleichung 2 rückgewonnen³. Reaktion

von III im Bombenrohr führte dann unter Abspaltung von II zu $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ (I) (Gl. 3)²:

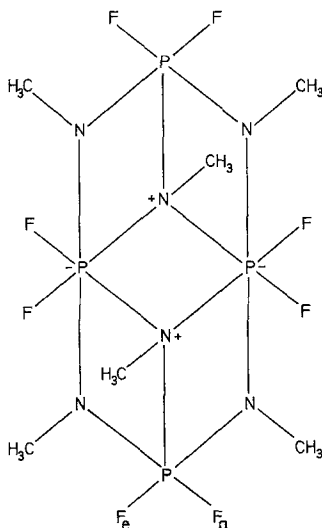
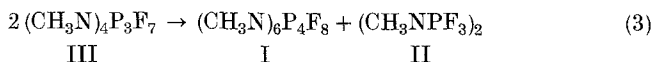
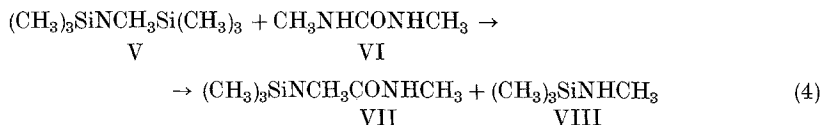


Abb. 1. Struktur von $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ ¹³

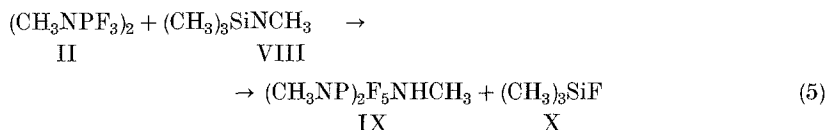
Durch die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit *N*-Methyl-hexamethyldisilazan und *N,N'*-Dimethyl-harnstoff in benzolischer Lösung konnte nunmehr ein einfaches Verfahren gefunden werden, um I in einem Schritt herzustellen. Die dabei ablaufenden Reaktionszwischenstufen wurden weitgehend aufgeklärt.

Ergebnisse und Diskussion

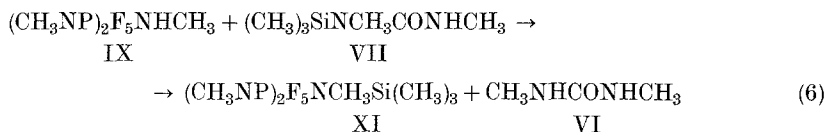
Zu Beginn reagiert *N*-Methyl-hexamethyldisilazan (V) mit *N,N'*-Dimethyl-harnstoff (VI) unter Bildung von *N,N'*-Dimethyl-*N*-trimethylsilyl-harnstoff (VII) und *N*-Trimethylsilyl-methylamin (VIII) (Gl. 4):



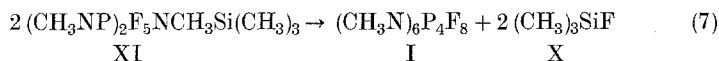
Nach Zugabe von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (II) erfolgt zunächst eine nucleophile Substitution am Phosphor durch VIII (II reagiert mit VIII wesentlich schneller als mit VII); dabei werden $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHCH}_3$ (IX) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ (X) gebildet (Gl. 5):



Der nächste Schritt dürfte eine Silylierung der NHCH_3 -Gruppe in IX durch VII sein. Dabei entsteht *N,N'*-Dimethyl-harnstoff (VI), der dadurch fast quantitativ bei der Aufarbeitung rückgewonnen wird (Gl. 6):



Das Silylierungsprodukt XI reagiert unter Abspaltung von X zu $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ (I) (Gl. 7):



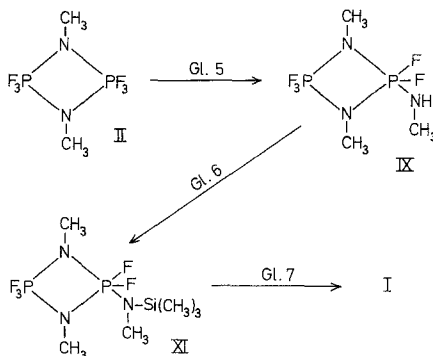
Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion

Aus früheren Arbeiten⁵ war bekannt, daß die von *Becke-Goehring* und *Weber* beschriebene^{6,7} Reaktion von *N*-Methyl-hexamethyldisilazan mit *N,N'*-Dimethyl-harnstoff nicht zum bissilylierten, sondern nur zum monosilylierten *N,N'*-Dimethyl-harnstoff führt. Um den ersten Schritt der Gesamtreaktion (Gl. 4) zu verifizieren, wurden daher VII und VIII mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (II) umgesetzt. I wurde dabei in gleicher Ausbeute erhalten wie bei der Reaktion von II mit V und VI.

Zum Beweis des zweiten Teilschrittes der Gesamtreaktion (Gl. 5) wurde die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHCH}_3$ (IX) mit VII untersucht. Auch dabei wurde dasselbe Ergebnis erzielt. Da in allen Fällen neben I *N,N'*-Dimethyl-harnstoff nahezu quantitativ isoliert wurde, kann auch Gl. 6 als bewiesen gelten.

Die Reaktionszwischenstufen bei der Synthese von $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$ (I) sind im Formelschema gezeigt.

Aus den bis jetzt bewiesenen Teilschritten der Gesamtreaktion folgt, daß eine katalytische Menge an *N,N'*-Dimethyl-harnstoff (VI) für eine erfolgreiche Reaktionsdurchführung ausreichen müßte. Unter diesem Aspekt durchgeführte Versuche zeigten, daß die eingesetzte



Menge an VI nicht zu klein sein darf; offenbar laufen sonst die Silylierungsteilschritte zu langsam ab, und Zersetzungsreaktionen gewinnen die Oberhand. Der Einsatz eines Drittels der (stöchiometrisch) benötigten Menge an VI erwies sich als notwendig.

Über das postulierte Silylierungsprodukt XI und dessen Reaktion zu I (Gl. 7) sind keine weiteren Aussagen möglich.

Für die Förderung dieser Arbeit wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2125) gedankt.

Experimenteller Teil

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

2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**II**) wurde durch Fluorierung der entsprechenden chloranalogen Verbindung mit SbF₃ erhalten^{8,9}.

N-Methyl-hexamethyldisilazan (**V**): Herstellung nach Lit.¹⁰.

N,N'-Dimethyl-*N*-trimethylsilyl-harnstoff (**VII**): Herstellung nach Lit.¹¹.

N-Trimethylsilyl-methylamin (**VIII**): Herstellung nach Lit.¹².

2,2,2,4,4-Pentafluoro-1,3-dimethyl-4-methylamino-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin (**IX**): Herstellung nach Lit.¹.

Herstellung von 1,1,3,3,5,5,7,7-Octafluoro-2,4,6,8,9,10-hexamethyl-2,6,9,10-tetraaza-4,8-diazonia-1λ⁵,5λ⁵-diphospha-3λ⁶,7λ⁶-diphosphato-pentacyclo[5.1.1.1^{3,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan (I)

1) Reaktion II:V:VI = 1:1:1

17 g (0,2 mol) *N,N'*-Dimethyl-harnstoff (**VI**) wurden mit 35 g (0,2 mol) *N*-Methyl-hexamethyldisilazan (**V**) in 100 ml absol. Benzol 1 h zum Sieden erhitzt. Dann wurden 47 g (0,2 mol) (CH₃NPF₃)₂ (**II**) auf einmal zugegeben. Unter CsF-

und $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{PF}_5$ -Katalyse wurde bis zum Ende der $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Entwicklung (Dauer ca. 4 h) am Rückfluß gekocht (Rückflußkühler auf 20°C thermostatisiert). Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene kristalline Feststoff abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20 g, bestehend aus ca. 25 Gew % I und ca. 75 Gew % VI.

Zur Isolierung von I wurden diese 20 g mit 35 g (0,2 mol) *N*-Methylhexamethyldisilazan in 30 ml absol. Benzol 2 h zum Sieden erhitzt (dabei wird *N,N'*-Dimethyl-harnstoff entsprechend Gl. 4 silyliert, was eine Aufarbeitung durch fraktionierte Kristallisation ermöglicht). Danach wurde von Verunreinigungen heiß abgefrittet und bei 15°C auskristallisieren gelassen. Das Produkt wurde abgesaugt, im Hochvakuum getrocknet und bei $80^\circ\text{C}/1\text{ Pa}$ sublimiert.

Ausbeute: 5 g (11,1 mmol) I, $\text{Fp} = 184\text{—}186^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_8\text{N}_6\text{P}_4$ ($M = 450,132$).

Ber. C 16,01%, H 4,03%, N 18,67%, P 27,52%, F 33,76%.

Gef. C 15,97%, H 4,10%, N 18,54%, P 27,68%, F 33,62%.

IR-Spektrum (KEL-F, Nujol): 2962 (m, Sch), 2930 (w), 2915 (w), 2845 (w), 1468 (m, Sch), 1460 (m), 1437 (w), 1344 (w), 1261 (st, Sch), 1184 (m), 1148 (st), 1099 (st), 920 (sst), 866 (m), 809 (st), 757 (sst), 742 (sst), 713 (st), 676 (w), 568 (w), 520 (m), 471 (m), 437 (w) cm^{-1} .

2) Reaktion II: V:VI = 1:1:0,3

8 g (91 mmol) VI, 50 g (0,286 mol) V und 67 g (0,286 mol) II wurden in 100 ml absol. Benzol zum Sieden erhitzt. Trotz CsF - und $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{PF}_5$ -Katalyse dauerte die Reaktion 20 h. Die Aufarbeitung wurde wie unter Punkt 1) beschrieben durchgeführt. Gemischsausbeute: 11 g. Zur Isolierung von I wurden diesmal 20 g (0,114 mol) V in 20 ml absol. Benzol verwendet.

Ausbeute: 5 g (11,1 mmol) I.

3) Reaktion II: VII:VIII = 1:1:1

20,6 g (0,2 mol) *N*-Trimethylsilyl-methylamin (VIII) und 32 g (0,2 mol) *N,N'*-Dimethyl-*N*-trimethylsilyl-harnstoff (VII) wurden in 100 ml absol. Benzol vorgelegt. Nach der Zugabe von 47 g (0,2 mol) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (II) wurde unter CsF - und $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{PF}_5$ -Katalyse bis zum Ende der $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ -Entwicklung zum Sieden erhitzt (4 h). Die Aufarbeitung wurde wie unter Punkt 1) beschrieben durchgeführt (Gemischsausbeute ebenfalls 20 g).

Ausbeute: 5 g (11,1 mmol) I.

4) Reaktion VII:IX = 1:1

10 g (63 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*N*-trimethylsilyl-harnstoff (VII) und 15,4 g (63 mmol) $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{NHCH}_3$ (IX) wurden in 40 ml absol. Benzol unter CsF -Katalyse zum Sieden erhitzt. Nach 3 h war die Reaktion beendet. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 6 g Feststoffgemisch erhalten. Zur Isolierung von I wurden 15 g (86 mmol) V in 10 ml absol. Benzol eingesetzt.

Ausbeute: 1,5 g (3,3 mmol) I.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer 457 Doppelgitterspektrographen aufgenommen.

Über das Massenspektrum und die NMR-Spektren wurde bereits berichtet².

Literatur

- ¹ 10. Mitteilung: *Kubjacek M., Utvary K.*, Mh. Chem. **112**, 305 (1981).
- ² *Charwath M., Utvary K., Kanamueller J. M.*, Mh. Chem. **108**, 1359 (1977).
- ³ *Utvary K., Czysch W.*, Mh. Chem. **103**, 1048 (1972).
- ⁴ *Charwath M., Utvary K., Kanamueller J. M.*, Mh. Chem. **108**, 1093 (1977).
- ⁵ *Utvary K., Kubjacek M.*, Mh. Chem. **110**, 211 (1979).
- ⁶ *Weber H.*, Dissertation, Heidelberg, 1968.
- ⁷ *Becke-Goehring M., Weber H.*, Z. Anorg. Allg. Chem. **365**, 185 (1969).
- ⁸ *Drach B. S., Zhmurova I. N.*, Zh. Obsheh. Khim. **37**, 892 (1967).
- ⁹ *Kozlov E. S., Drach B. S.*, Zh. Obsheh. Khim. **36**, 760 (1966).
- ¹⁰ *Osthoff R. C., Kantor S. W.*, Inorg. Synth. **5**, 55 (1957).
- ¹¹ *De Benneville P. L., Hurwitz M. J.*, US.-Pat. 2 876 209 (1959).
- ¹² *Sauer R. O., Hasek R. H.*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).
- ¹³ *Kietaibl H.*, unveröffentlicht.