

**Fluordiazadiphosphetidine, 14. Mitt.:
Nucleophile Substitutionsreaktionen von 1-Chlormethyl-
2,2,2,4,4,4-hexafluor-3-methyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphospheti-
din und 1,3-Bis(chlormethyl)-2,2,2,4,4,4-hexafluor-
1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidin mit ausgewählten
metallorganischen Reagentien**

Heinrich Hahn, Wolfgang Meindl und Kurt Utvary*

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

(Eingegangen 28. März 1984. Angenommen 7. Juni 1984)

Fluorodiazadiphosphetidines, 14:

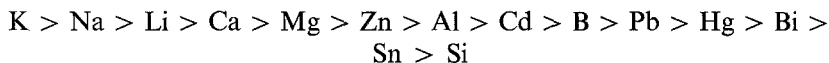
Nucleophilic Substitution Reactions of 1-Chloromethyl-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-3-methyl-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidine and 1,3-Bis-(chloromethyl)-2,2,2,4,4,4-hexafluoro-1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 -diazadiphosphetidine with Selected Organometallic Reagents

Photochemical chlorination of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ yields $\text{ClCH}_2(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_3$ (I) and $\text{ClCH}_2(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (II). By reaction with organometallics unsymmetric N-substituted hexafluorodiazadiphosphetidines are synthesized. Depending on the nucleophilic strength of the used organometallic the chlorine atom of the $\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}$ group can be selectively substituted versus an organic substituent without side-reaction at the phosphorus atom.

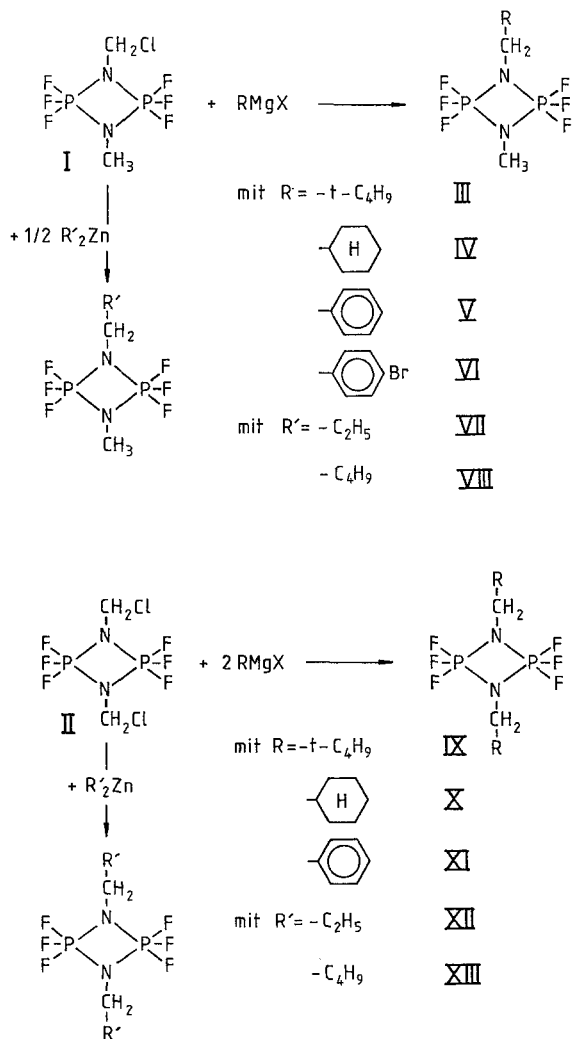
[Keywords: Aza; Cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N,P); Phospha; Nucleophilic substitution reactions of the $\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}$ group]

Die photochemische Chlorierung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ liefert, wie früher beschrieben¹, die Verbindungen $\text{ClCH}_2(\text{NPF}_3)_2\text{CH}_3$ (I) und $(\text{ClCH}_2\text{NPF}_3)_2$ (II). Die Massenspektren dieser beiden Verbindungen zeigten keinen Molekülpeak, sondern jeweils nur das Signal mit $M-35$ als Peak mit der höchsten Masse. Dies war ein Hinweis darauf, daß die Abspaltung der Chloratome aus den Chlormethylgruppen sehr leicht erfolgt und daher Substitutionsreaktionen an dieser Stelle sehr leicht eintreten sollten.

Um eine selektive Substitution nur an der Chlormethyl- und nicht auch gleichzeitig an der Phosphor-Halogen-Gruppe zu erhalten, mußten metallorganische Verbindungen gesucht werden, die in der (nur qualitativ gültigen) Aktivitätsreihe von Nelson^{2,3} eine schwächere Aktivität als Mg haben.



Schema 1

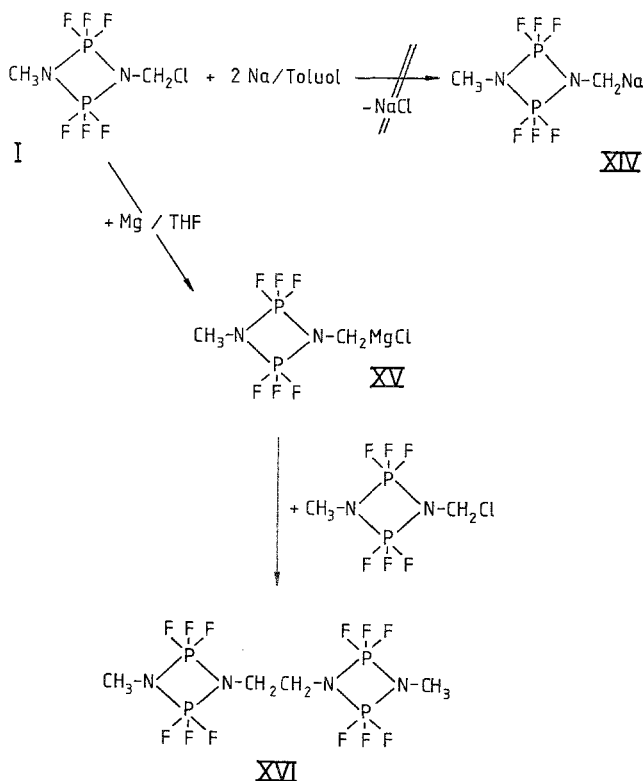


*Grignard*verbindungen nehmen eine Zwischenstellung ein. *n*-Alkylgrignardverbindungen substituieren sowohl die Chlormethyl- als auch die PF_3 -Gruppe. Erst mit *Grignard*verbindungen mit einem sekundären oder tertiären C-Atom am Mg läßt sich selektiv die Chlormethylgruppe substituieren (Ausnahme: *i*-Propyl-magnesiumchlorid⁴). Cyclohexyl- und *t*-Butylmagnesiumchlorid sowie Phenylmagnesiumbromid geben in ungefähr 50% Ausbeute die gewünschten Produkte.

Diethyl- und Dibutylzink ergibt Substitution an der Chlormethylgruppe mit einer Ausbeute von 60–70%. Die Anwendung von Cadmiumorganischen Verbindungen bringt keine Verbesserung der Ausbeuten.

Auf diese Art ist es möglich, ausgehend von der chlormethylierten Zwischenstufe (durch photochemische Seitenkettenchlorierung), alle gewünschten aliphatischen N-substituierten Fluordiazadiphosphetidine zu synthetisieren. Besonders interessant dürfte dies für die Synthese von Verbindungen mit langkettigen Aliphaten am Stickstoff sein, da dadurch

Schema 2



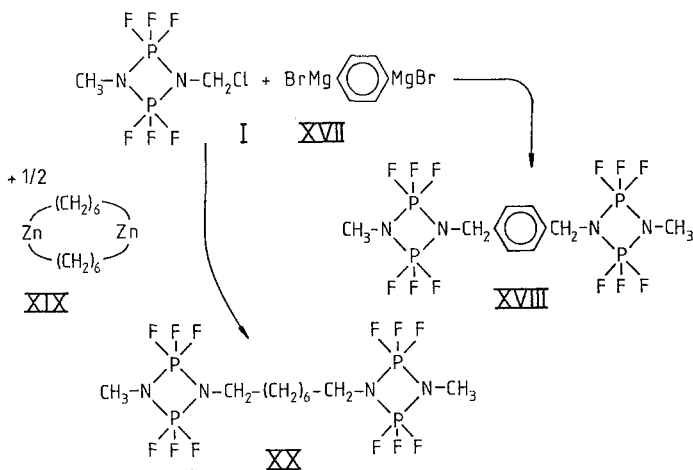
die extrem teure Fluorierung der analogen Hexachlorodiazadiphosphetidine mit Arsen(III)fluorid umgangen werden kann⁵.

Die Reaktivität der Chlormethylgruppe kann auch dazu benützt werden, zwei Diazadiphosphetidinringe über den Schritt einer Metallierung bzw. einer metallorganischen Zwischenstufe zu dimerisieren.

Weder metallisches Lithium (in Ether), noch Natrium (in Toluol) reagieren bei mehrstündigem Kochen mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ ⁶. Daher wurde versucht, aus der Chlormethylgruppe eine *Grignard*-verbindung herzustellen und diese Verbindung im Sinne einer *Wurtz*-Reaktion (siehe Schema 2) reagieren zu lassen. Wegen seiner günstigen Eigenschaften für metallorganische Reaktionen wurde *THF* als Lösungsmittel verwendet. Auf diese Weise konnte tatsächlich eine Verknüpfung von zwei Hexafluorodiazadiphosphetidinringen über eine $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$ -Brücke erreicht werden. Verbindung **XV** kann allerdings nur postuliert werden.

Eine Verknüpfung von zwei Molekülen **I** läßt sich auch durch Reaktion von **I** mit 1,4-Bis(brommagnesium)benzol sowie mit 1,8-Dizinkcyclotetradecan erreichen (Schema 3).

Schema 3

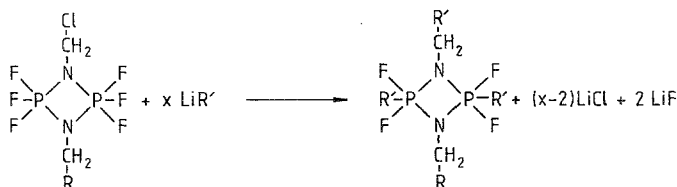


Erwartungsgemäß lieferte die Reaktion von $(\text{ClCH}_2\text{NPF}_3)_2$ mit Magnesium nur polymere Produkte.

Die Versuche, das Chloratom der Chlormethylgruppe selektiv gegen eine Alkoxygruppe durch Reaktion mit verschiedensten Alkoholaten (Li-, Na-, Mg-, Zn-, Al-, Ti- und B-Alkoholate im Molverhältnis 1:1) auszutauschen, scheiterten. Offensichtlich sind diese Alkoholate so reaktiv, daß primär eine Substitution am Phosphor eintritt. Hingegen ist es

möglich, zusätzlich zum Chloratom noch je ein Fluoratom am Phosphor mit Lithiummethanolat sowie Lithiumthiomethanolat zu substituieren (Schema 4).

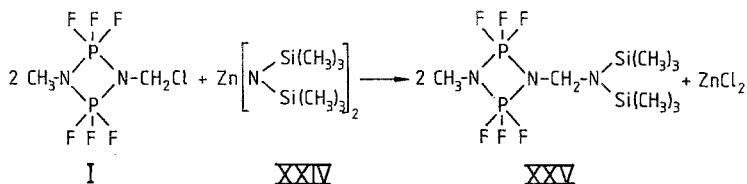
Schema 4



R (Verb.Nr.)	R'	x	Verb.Nr.
-H (I)	-OCH ₃	x=3	XXI
-H (I)	-SCH ₃	x=3	XXII
-Cl (II)	-OCH ₃	x=4	XXIII

Die Reaktion von Verbindung **I** bzw. Verbindung **II** mit Aminen oder mit Aminderivaten führte erst in einem einzigen Fall zu einem isolierbaren Endprodukt. Verbindung **I** reagiert mit Zinktetrakis (trimethylsilyl)diamid in Ether zu Verbindung **XXV** (Schema 5).

Schema 5



Experimenteller Teil

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

Die Verbindungen **I** und **II** wurden durch photochemische Chlorierung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ nach Meindl¹ erhalten, wobei im Falle der Verbindung **I** durch eine möglichst schonende Aufarbeitung die Ausbeute auf 64% der Theorie gesteigert werden konnte.

Die Mikroanalysen der neu hergestellten Verbindungen lagen im Fehlerbereich von $\pm 0,3\%$ absolut*.

* Die Analysendaten und die IR-Daten sind beim Herausgeber hinterlegt.

Zur weiteren Identifizierung wurden von allen Substanzen ^1H , ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektren sowie Infrarotspektren* aufgenommen.

Die Daten zu Synthese und Eigenschaften der Verbindungen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßt.

Darstellungsmethode A

26,8 g (0,1 mol) **I** bzw. 15,2 g (0,05 mol) **II** gelöst in 200 ml absol. Ether vorgelegt und unter Kühlung auf 193–203 K wurden 0,1 mol einer frisch bereiteten *Grignard*-Lösung im Laufe von 1 h zugetropft und dann im Laufe von 4 h auf Raumtemperatur gebracht. Der zunächst kristalline Niederschlag wurde dabei langsam zäh und klebrig und setzte sich an der Kolbenwand an, so daß eine nahezu klare Lösung resultierte. Diese Lösung wurde über eine Glassinternutsche (G 4) abgesaugt, vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende Produkt im Hochvakuum destilliert oder sublimiert.

Tabelle 1

Verb.	Darst.	Lit. f. d. Darst. d. metallorgan. Verb.	Ausb. [%]	Molgew. (ber.)	Kp [K]/Druck [Pa] bzw. Fp [K]
III	A	7	46,4	290,128	296—297/0,7
IV	A	8	52,7	316,158	314—315/0,7
V	A	9,10	52,0	310,12	322—324/3
VI	A	11,12	30,3	389,0145	335—338/0,13
VII	B	13	79,4	262,0744	373—378/101325
VIII	B	13	72,1	290,128	328—331/1 333
IX	A	7	16,5	346,2352	313—315/0,7
X	A	8	72,6	398,3108	361—364
XI	A	9,10	48,0	386,22	365—367
XII	B	13	64,4	290,128	323—326/1 300
XIII	B	13	44,2	346,2352	323—326/2,7
XVI	D	—	68,7	466,0258	351—354
XVIII	A	14	87,7	542,1234	414—418
XX	B	15,16	51,3	550,1866	353—358/0,67
XXI	C	—	40,0	288,1184	323—328/0,7
XXII	C	—	9,5	336,3122	333—337/0,013
XXIII	C	—	2,2	318,1446	333—338/0,13
XXIV	B	17	61,7	393,3995	313—315/0,7

Darstellungsmethode B

26,8 g (0,1 mol) **I** oder 30,3 g (0,1 mol) **II** wurden in 200 ml absol. Ether gelöst und vorgelegt. Unter Kühlung auf 223—233 K wurden 0,05 mol bzw. 0,1 mol der Dialkylzink- bzw. der Dialkylcadmium-Verbindung, gelöst in 100 ml Ether, im Laufe von 1 h zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Laufe

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten

Verb.	Gruppe	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J_{PH} [Hz]
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,91	—
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,92 ^a	22,3
	$-\text{CH}_3$	2,67 ^a	14,3
IV	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$	0,96 1,20 1,67	— ^b
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ -\text{CH}_3 \end{array} \text{C}_6\text{H}_{11}$	2,83 ^a	19,8
	$-\text{CH}_3$	2,62 ^a	14,2
V	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	7,25	—
	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	4,09	19,7
	$-\text{CH}_3$	2,58	14,2
VI	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	7,24	—
	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$	4,12	19,9
	$-\text{CH}_3$	2,63	14,0
VII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,83	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,48	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,84	20,0
	$-\text{CH}_3$	2,58	14,2
VIII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,90	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,30	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,89	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,94	19,9
	$-\text{CH}_3$	2,64	14,2
XXVI	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	0,89	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1,28	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	3,47	— ^b
	$-\text{CH}_3$	2,61	14,2
IX	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0,93	—
	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2,88 ^a	20,1

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb.	Gruppe	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	J_{PH} [Hz]
X	$-\text{CH}_2-$ 	1,25	—
		1,69	—
	$-\text{CH}_2-$ 	2,78 ^a	18,3
XI	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	7,33	—
	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	4,22	19,8
XII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,86	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,55	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,91 ^a	20,0
XIII	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,86	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,29	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,58	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,93	23,1
XVI	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{NPF}_3)_2-\text{CH}_3$	3,06	20,3
	$-\text{CH}_3$	2,63	14,3
XVIII	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-(\text{NPF}_3)_2-\text{CH}_3$	7,24	—
	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-(\text{NPF}_3)_2-\text{CH}_3$	4,15	19,8
	$-\text{CH}_3$	2,64	14,0
XX	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1,28	—
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	2,97	20,1
	CH_3	2,63	14,1
XXI	$-\text{CH}_3$	2,50	13,1
	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4,25	19,0
	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	3,22	—
	$-\text{OCH}_3$	3,72	14,6
XXII	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	2,17	—
	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$	4,20	— ^b
	$-\text{CH}_3$	2,62	14,4
	$-\text{SCH}_3$	2,24	20,5
XXIII	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	3,24	—
	$-\text{CH}_2\text{OCH}_3$	4,25	18,9
	$-\text{OCH}_3$	3,71	11,0
XXV	$-\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	0,16	—
		0,26	—
	$-\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	4,21	— ^b
	$-\text{CH}_3$	2,61	15,5
	$-\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	2,55	—

^a Mitte der Signalgruppe.^b Nicht entnehmbar.

von 4 h auf Raumtemperatur gebracht und dann das Gemisch über eine Glassinternutsche (G 4) abgesaugt. Das Lösungsmittel wurde vom Filtrat abgezogen und das Produkt durch Destillation gewonnen.

Darstellungsmethode C

Zu einer Lösung von 26,8 g (0,1 mol) **I** bzw. 30,3 g (0,1 mol) **II** in 300 ml absol. Ether (oder *THF*) wurden unter Eiskühlung 0,3 mol LiOCH_3 (oder LiSCH_3), bzw. 0,4 mol LiOCH_3 bei Verbindung **XXIII**, als Suspension in 100 ml Ether zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde 3 h zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen der Niederschlag (LiF) über eine Glasfritte (G 5) abgesaugt. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und das Produkt durch Destillation im Hochvakuum erhalten.

Darstellungsmethode D

Zu 3,0 g (0,123 mol) Magnesiumspänen in 100 ml absol. *THF* wurden langsam 53,7 g (0,2 mol) **I** zugetropft. Nach dem Starten der Reaktion mit 1,2-Dibromethan beginnt das *THF* zu sieden. Nach vollständiger Zugabe von **I** wurde 12 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und der leicht gelbliche Feststoff aus absol. CHCl_3 umkristallisiert. Für die Analyse wurde ein Teil des Produktes im Hochvakuum bei 2 Pa und 323 K sublimiert.

Verbindung **XXVI** wurde als Nebenprodukt (Ausbeute: 2,0 g) bei der Darstellung von Verbindung **XX** erhalten. Kp. = 313–315 K/0,67 Pa.

Die Verbindungen **X** und **XI** wurden für die Analyse bei 353 K und 1 Pa sublimiert.

Die Verbindung **XVIII** wurde durch zweimaliges umkristallisieren aus Ether analysenrein erhalten. Die Verbindung **XX** wurde in absol. *AN* aufgelöst und mit einem Gemisch/*THF* wieder ausgefällt, um sie analysenrein zu erhalten.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer (JNM-PS-100 FT) aufgenommen (Lösungsmittel: CDCl_3 oder CD_3CN).

Hexafluor-1,3,2- λ^5 ,4- λ^5 -diazadiphosphetidine zeigen unter Protonenrauschkopplung Spektren, die für das Spinsystem $\text{X}_3\text{AA}'\text{X}'_3$ typisch sind. Dieses Spinsystem wurde von *Harris* und *Woodman*¹⁸ ausführlich beschrieben und diskutiert, weshalb nicht näher auf diese Spektren eingegangen wird.

Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen lassen sich im allgemeinen leicht interpretieren. Ihr Erscheinungsbild ist primär von dem Substituenten *R* am Stickstoff abhängig. Die Protonensignale der Wasserstoffatome am α -C-Atom sind durch die Kopplung mit den beiden Phosphoratomen des P–N-Ringes zu einem Triplett aufgespalten.

Literatur

- ¹ Meindl W., Utvary K., Monatsh. Chem. **110**, 135 (1978).
- ² Houben-Weyl, Band 13/2a Metallorgan. Verbindungen, Be Mg Ca Sr Ba Zn Cd. Stuttgart: G. Thieme. 1973.
- ³ Nelson J., Iowa Coll J. **12**, 145 (1937).
- ⁴ Schlak O., Dissertation, Techn. Universität Braunschweig, 1974.
- ⁵ Drach B., Zhmurova I., Zh. Obshch. Khim. **37**, 892 (1967).

- ⁶ *Hahn H.*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁷ *Whitmore F. C., Badertscher D. E.*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1559 (1933).
- ⁸ *Gilman H., Catlin W. E.*, Organic Synthesis, Coll. Vol. I, 188.
- ⁹ *Allen C. F. H., Converse S.*, Organic Synthesis, Coll. Vol. I, 2. Aufl., S. 226.
- ¹⁰ *Hiers G. H.*, Organic Synthesis, Coll. Vol. I, 2. Aufl., S. 550.
- ¹¹ *Ziegler K., Tiemann P.*, Ber. **55**, 3414 (1922).
- ¹² *Staab A., Binnings F.*, Ber. **100**, 293 (1967).
- ¹³ *Kusama F., Koive D.*, J. Chem. Soc. Japan **72**, 871 (1951).
- ¹⁴ US-Pat. 2855397 (1955), Metal & Thermit Corp., Erf.: *Ramsden H. E.*, C.A. **54**, 22682 (1960).
- ¹⁵ *Holtkamp H., Blomberg L., Bickelhaupt F.*, J. Organomet. Chem. **19**, 279 (1969).
- ¹⁶ *Nützel K.*, Methoden der organischen Chemie, *Houben-Weyl*, Bd. XIII, 2 a, S. 592 ff. Stuttgart: G. Thieme. 1973.
- ¹⁷ *Bürger H., Sawodny W., Wannagat U.*, J. Organomet. Chem. **3**, 113 (1965).
- ¹⁸ *Harris R., Woodman C.*, Mol. Phys. **10**, 437 (1966).