

Fluordiazadiphosphetidine, 18. Mitt. Neue zwitterionische Fluordiazadiphosphetidinderivate

Klaus Galle und Kurt Utvary*

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

(Eingegangen 29. Januar 1987. Angenommen 7. März 1987)

*Fluordiazadiphosphetidines, XVIII.
New Betainic Fluorodiazadiphosphetidine Derivatives*

The reaction of $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ with substituted hydrazines yields a new type of a P/N/P/N ring system by addition of one molecule hydrogenfluorid to the substituted molecule. These betain-like compounds are the first examples of a P/N/P/N ring system with one P-atom in λ^5 - and the other in λ^6 -conformation.

[Keywords: Aza; Cyclic (non carbon); Heterocyclic (N,P); Hydrazine; Phospha; Zwitter ion]

Einleitung

Schmutzler und *Schlak* [1, 2] untersuchten das Verhalten von P/N/P/N-Vierringen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phosphor und erkannten, daß viele dieser Ringe in zwitterionische Verbindungen übergehen. Eine ähnliche Bildung zwitterionischer Verbindungen wurde von *Kubjacek* [8] bei der Reaktion von monosubstituierten Fluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidinen mit N-(Trimethylsilyl)methanamin beobachtet. Die intramolekulare Fluoridwanderung erfolgt entweder langsam bei Lagerung der Verbindungen bei Raumtemperatur oder schon während der Reaktion. Zwitterionisches Verhalten wird zusätzlich noch durch große Reste am Ringstickstoff begünstigt. Da der Phosphor eine Sechserkoordination eingehen kann, wurden von *Meindl* Versuche angestellt, direkt Octafluor-1,3,2 λ^6 ,4 λ^6 -diazoniadiphosphatetidine $(\text{RNHPF}_4)_2$ mit doppelt zwitterionischer Struktur aus $(\text{RNPF}_3)_2$ und HF herzustellen [3, 4].

Auch die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit ROH, RSH, RNH₂ oder R₂NH führte neben dem gewünschten Substitutionsprodukt $\text{F}(\text{CH}_3\text{NPF}_2)_2\text{X}$ (X: —OR, —SR, —NH₃, —NHR, —NR₂; R: alkyl)

ebenfalls zum Octafluordiazoniadiphosphatetidin, da das Ausgangsprodukt für den intermediär gebildeten Fluorwasserstoff als HF-Akzeptor dient [5—7].

Eine Reaktion von Hexafluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidin mit HF im Molverhältnis 1:1 (halbseitige Addition) konnte bisher nicht realisiert werden [4, 8]. Am Phosphor substituierte Pentafluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine reagieren mit HF unter Zersetzung [9].

Exocyclische Aminogruppen mit direkter P—N-Bindung sind ebenfalls nicht basisch genug, um ein Proton zu addieren.

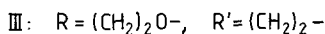
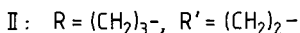
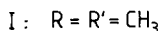
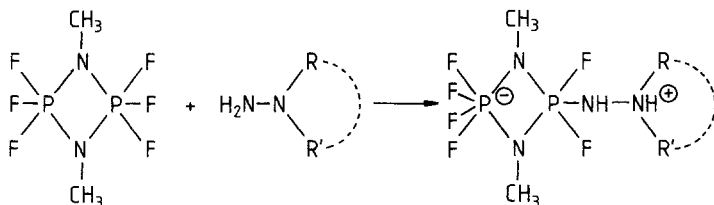
Bei der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit substituierten Hydrazinen konnte dagegen erstmals die Addition von nur ein Mol Fluorwasserstoff an den substituierten Ring beobachtet und eine neue Klasse von betainartigen ionischen Verbindungen erhalten werden.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen

Läßt man $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit einer äquimolaren Menge des jeweiligen Hydrazins in einem inerten Lösungsmittel reagieren, erhält man in fast quantitativer Ausbeute die neuen Verbindungen $\text{F}_4\text{P}^-(\text{NCH}_3)_2\text{PF}_2\text{NH}\cdot\text{NH}^+\text{R}_2$ (I—III).

Formeln I

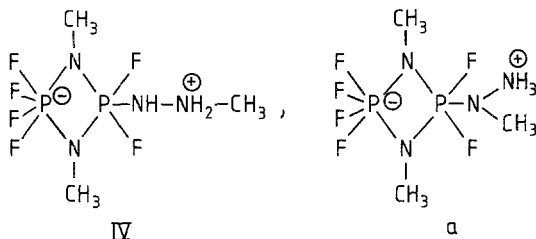


In den zwitterionischen Verbindungen (I—III) tritt erstmals innerhalb ein und desselben P/N/P/N-Vierringgerüsts ein Phosphoratom in der Koordinationszahl V, das andere in Sechserkoordinat auf. Bei den Verbindungen (II) und (III) ist aus den Kernresonanzspektren ersichtlich, daß das Proton trotz der Ringspannung vom Piperidinstickstoff akzeptiert wurde (siehe unten).

Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit monosubstituierten Hydrazinen

Die Reaktionen wurden in ähnlicher Weise wie oben beschrieben durchgeführt. Bei der Reaktion mit Methylhydrazin waren im Prinzip zwei Strukturen (IV) und (a) denkbar.

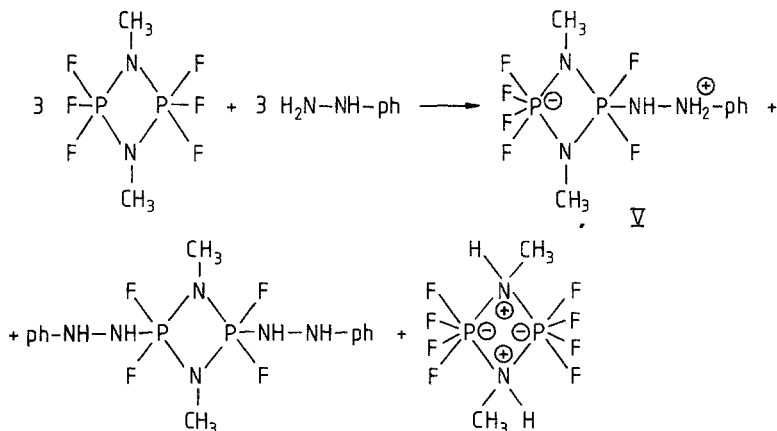
Formeln 2



An sich sollte die Bildung von (a) leichter erfolgen, da der mit einer Methylgruppe substituierte Stickstoff nukleophilere Eigenschaften besitzt. Durch Auswertung des Integrals im ^1H -NMR ließ sich jedoch Struktur (a) ausschließen: die zum P/N-Ring vicinale NH-Gruppe wird durch den Phosphor in ein Dublett gespalten und liegt bei merklich höherem Feld ($\delta = 4.9$ ppm) als die Ammoniumgruppe ($\delta = 5.8$ ppm), welche im Integral den doppelten Wert aufweist.

Bedingt durch die Mesomerie am Benzolring sollte eine Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit Phenylhydrazin in guter Ausbeute durchführbar sein. Da der Phenylrest sterisch anspruchsvoll ist, traten hier neben (V) die ebenfalls neue bis-substituierte Verbindung (VI) [7, 14] und das Octafluordiazoniadiphosphatetidin als Nebenprodukte auf.

Formeln 3



Massenspektren

Die Zerfallsmechanismen substituierter und unsubstituierter Fluordiaza- λ^5, λ^5 -diphosphetidine wurden bereits eingehend untersucht und beschrieben [1, 4, 5, 7, 10—13].

Die Zerfälle der hier beschriebenen Verbindungen verlaufen ähnlich den bereits literaturbekannten Fragmentierungsmustern kovalenter P-substituierter P/N-Vierringe, da bei den neuartigen zwitterionischen Fluordiaza- $2\lambda^5, 4\lambda^6$ -phosphaphosphatetidinsystemen kein Molekülpeak (mit einer nennenswerten Intensität von über 1%) auftritt. Die höchste gefundene Ionenmasse in diesen Spektren ist $[M-20]^+$, eine Erscheinung, die durch Abspaltung eines Moleküls Fluorwasserstoff erklärt werden kann.

Tabelle 1. Tochterionen wesentlicher Fragmentionen von I

<i>m/e</i>	% B	Zuordnung	Tochterionen
274	7	$C_4H_{13}F_5N_4P_2$	215 (m), 157 (st), 146 (s), 58 (s)
215	100	$C_2H_6F_5N_2P_2$	200 (s), 127 (m), 117 (s), 98 (m), 69 (m)
200	7	$CH_3F_5N_2P_2$	171 (st), 69 (m)
157	62	$C_3H_{10}F_2N_3P$	58 (st, 43 (s)
147	3	$C_2H_7F_3N_2P$	146 (s), 58 (st)
146	8	$C_2H_6F_3N_2P$	58 (st), 43 (s)
127	13	$C_2H_6F_2N_2P$	99 (s), 98 (s), 80 (s), 69 (s), 42 (m)
118	43	CH_4F_3NP	117 (s)
116	16	CH_2F_3NP	89 (s), 69 (s), 28 (s)

st stark, m mittel, s schwach

Der Zerfall von Verbindung I soll als Beispiel für diese neue Klasse von Verbindungen näher erläutert werden. Die Fragmentierungsmuster der Verbindungen II bis V verlaufen weitestgehend analog zu jenen aus Verbindung I, daher werden hier nur die Massen angegeben.

Aus I^+ entsteht unter Abspaltung von HF das Molekülion $F_3P(NCH_3)_2PF_2NH-N(CH_3)_2$ (m/e : 274), welches unter Verlust des Hydrazinsubstituenten in m/e : 215 (100% Peak) übergeht. Dieses Bruchstück verliert entweder eine Methylgruppe (m/e : 200) oder unterliegt einer Molekülhalbierung (m/e : 117 und m/e : 98). Das Molekül m/e : 274 kann auch ein Fluoratom verlieren (m/e : 255) oder gleich halbiert werden (m/e : 117 und m/e : 157); s. Tabelle 1.

Kernresonanzspektren

Spektren der Verbindung I

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Einfachheitshalber sei im Folgenden der substituierte λ^5 -Phosphor mit P_A , der unsubstituierte λ^6 -Phosphor mit P_B bezeichnet:

Da die Verschiebungsdifferenz von P_A und P_B ($\Delta\delta = 84.5$ ppm) entsprechend groß ist, kann das Spektrum angenähert nach 1. Ordnung gedeutet werden:

P_A wird durch zwei in ihrer Lage räumlich fixierte Fluoratome ($\text{F}_\text{a} \dots$ axial, $\text{F}_\text{e} \dots$ äquatorial) in ein Doppeldublett gespalten. Eine weitere Kopplung mit P_B führt zu nochmaliger Aufspaltung der Signalgruppe, wodurch ein Doppel-Doppeldublett entsteht. P_B liegt als Anion erwartungsgemäß bei höherem Feld und zeigt ein Quintett im Bereich des sechsfach koordinierten Phosphors, eine Signalgruppe, welche durch P_A dublettisch und durch F_a - und F_e -Fernkopplung zusätzlich nochmals fein in ein Doppeldublett aufgespalten wird (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung I ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	δ [ppm]	$^1J_{\text{F(e)P}}$ [Hz]	$^1J_{\text{F(a)P}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P_A	— 70.5	941	763	96
P_B	— 154.9	775	—	96

^1H -NMR: Da die Verschiebung der sechs Methylprotonen des Hydrazinrestes mit denjenigen der Methylgruppen, welche an den Ringstickstoffatomen sitzen, zusammenfallen, läßt sich hier keine Aussage über ein Kopplungsmuster treffen; es wird deshalb nur der Multiplettbereich angegeben ($\delta = 2.6$ ppm).

Das Proton der P-vicinalen Aminogruppe wird durch den Phosphor in ein Dublett gespalten ($^2J_{\text{HNP}} = 39$ Hz) und liegt bei höherem Feld ($\delta = 5.3$ ppm) als das acide Ammoniumproton, welches als Singulett bei $\delta = 8.5$ ppm auftritt. Im breitbandentkoppelten $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum scheint die dublettische Aufspaltung erwartungsgemäß nicht mehr auf, wobei aber eine schwache Kopplung mit den zwei benachbarten Fluoratomen sichtbar wird.

Die Spektren der Verbindungen II und III sind in den Tabellen 3—6 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung II*
($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	δ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P _A	— 69.4	759	95
P _B	— 144.9	762	95

Tabelle 4. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung II*
(^1H -NMR)

Gruppe	δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
NH ⁺ —	8.9	Singulett	—
—NH—P	5.5	Dublett	$^2J_{\text{HNP}} = 39 \text{ Hz}$
Piperidin H	3.1	Multiplett	*
CH ₃ N	2.6	Multiplett	*

* Aus dem Spektrum nicht entnehmbar

Tabelle 5. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung III*
($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	δ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P _A	— 69.3	757	96
P _B	— 151.9	769	96

Tabelle 6. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung III*
(^1H -NMR)

Gruppe	δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
NH ⁺ —	8.6	Singulett	—
—NH—P	5.6	Dublett	$^2J_{\text{HNP}} = 39 \text{ Hz}$
Morpholin H	3.7—2.9	Multiplett	*
CH ₃ N	2.8—2.5	Multiplett	*

* Aus dem Spektrum nicht entnehmbar

Spektren der Verbindung IV

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: Hier zeigt P_A ein anderes Aufspaltungsmuster als bei den Verbindungen I—III. Bedingt durch die Monosubstitution am Hydrazinstickstoff werden F_a und F_c in ihrer Verschiebung etwas ähnlicher, wodurch P_A eine Triplett-Aufspaltung erfährt, welche noch zusätzlich nach II. Ordnung mit P_B und seinen vier Fluoratomen koppelt (Tabelle 7; Tabelle 8 führt die ^1H -NMR-Spektren an).

Tabelle 7. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung IV*
($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	δ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P_A	— 68.3	835	45
P_B	— 155.3	833	*

* Aus den Spektren nicht entnehmbar

Tabelle 8. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung IV*
(^1H -NMR)

Gruppe	δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
$-\text{NH}_2^+—$	5.8	Singulett	$^2J_{\text{HNP}} = 52 \text{ Hz}$ *
$-\text{NH}-\text{P}$	4.9	Dublett	
CH_3N	2.8—2.4	Multipllett	

* Aus den Spektren nicht entnehmbar

Die Spektren der Verbindung V sind den Tabellen 9 und 10 zu entnehmen.

Tabelle 9. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung V*
($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR)

P	δ [ppm]	$^1J_{\text{FP}}$ [Hz]	$^2J_{\text{PNP}}$ [Hz]
P_A	— 68.1	867	96
P_B	— 150.2	778	96

Tabelle 10. *Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von Verbindung V*
(¹H-NMR)

Gruppe	δ [ppm]	Aufspaltung	Kopplung
Phenyl	7.4—6.9	Multiplett	*
—NH ₂ ⁺ —	fällt in den Multiplettbereich des Phenyls		
—NH—	6.8	Dublett	² J _{HNP} = 43 Hz
CH ₃ N	2.9—2.6	Multiplett	*

* Aus den Spektren nicht entnehmbar

Experimenteller Teil

Alle hergestellten Verbindungen sind temperatur-, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Multikernspektrometer JNM-PS-100 FT (Jeol) in CD₃CN, die Infrarotspektren auf einem Perkin-Elmer-457-Doppelgitterspektrographen als Anreibungen in Paraffin und Poly(chlortrifluor)ethylen aufgenommen. Alle Angaben in cm⁻¹; sst = sehr starke, st = starke, m = mittelstarke, s = schwache, ss = sehr schwache Bande, Sch = Schulter. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Glasröhrchen mit einem Schmelzpunktapparat nach *Tottoli* bestimmt, die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

2-(N²,N²-Dimethylhydrazino)-2,2,4,4,4-pentafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (I)

20.5 g (87.6 mmol) (CH₃NPF₃)₂ werden in 15 ml Toluol vorgelegt und unter Rühren, Stickstoffspülung und Eiskühlung langsam insgesamt 5.3 g (88.0 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin in 15 ml Toluol so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 263 K steigt. Nach beendeter Zugabe wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der feinkristalline Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgetrennt, mit wenig Acetonitril gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Petrolether/Ether = 1:2 umkristallisiert. Ausbeute: 94% farblose Kristalle. Schmp.: 354–355 K.

C₄H₁₄F₆N₄P₂ (294.12).

Ber. C 16.34 H 4.80 F 38.76 N 19.05 P 21.06.

Gef. C 16.35 H 4.67 F 38.50 N 18.88 P 20.71.

IR (KellF/Nujol): 3 342 (sst), 3 020 (m), 2 958 (m), 2 830 (m), 2 791 (s), 1 470 (sst), 1 443 (s), 1 425 (s), 1 416 (s), 1 372 (ss), 1 280 (Sch; s), 1 233 (m), 1 175 (m), 1 100 (m), 1 050 (m), 940 (st), 850 (m), 800 (st), 770 (m), 740 (st), 660 (s), 580 (m) cm⁻¹.

2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(1-piperidinylamino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (II)

Zu 20.9 g (85.46 mmol) (CH₃NPF₃)₂ in 15 ml Benzol werden unter Rühren, Stickstoffspülung und Eiswasserkühlung innerhalb einer Stunde insgesamt 8.65 g

(86.32 mmol) 1-Piperidinamin (gelöst in 15 ml Benzol) getropft. Das trübe Reaktionsgemisch wird 90 min bei Raumtemperatur nachgerührt und darauf von geringen Mengen polymeren Feststoffes durch Filtration befreit. Innerhalb einer Stunde kristallisiert die Verbindung bei 263 K in farblosen Nadeln aus. Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei 323–328 K/6.67 Pa gereinigt. Ausbeute: 18.6 g (65%) farblose Kristalle. Schmp.: 366–367 K.

$C_7H_{18}F_6N_4P_2$ (334.19).

Ber. C 25.16 H 5.43 F 34.11 N 16.76 P 18.54.

Gef. C 24.98 H 5.58 F 33.85 N 16.45 P 18.80.

IR (Kelf/Nujol): 3 343 (sst), 3 060 (m), 2 940 (st), 2 860 (st), 2 840 (ss), 1 480 (st), 1 460 (m), 1 430 (m), 1 380 (st), 1 250 (sst), 1 190 (st), 1 130 (st), 1 070 (sst), 1 050 (sst), 1 040 (s), 940 (st), 910 (sst), 880 (sst), 850 (st), 830 (sst), 810 (st), 790 (sst), 660 (ss), 650 (m), 630 (s), 590 (m), 540 (m), 500 (sst), 480 (s), 470 (s), 430 (ss), 390 (s), 330 (m), 300 (ss) cm^{-1} .

2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(4-morpholinylamino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (III)

Zu 23.4 g (0.1 mol) $(CH_3NPF_3)_2$ in 20 ml Toluol werden unter Stickstoffspülung, Rühren und Wasserkühlung 10.2 g (0.1 mol) 4-Morpholinamin in 15 ml Toluol langsam getropft. Nach beendeter Zugabe wird das trübe Reaktionsgemisch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wird abgetrennt, mit etwas Toluol gewaschen, getrocknet und aus Petrolether/Ether = 1 : 5 umkristallisiert. Ausbeute: 23.1 g (69%) farblose Kristalle. Schmp.: 386.5–387.5 K.

$C_6H_{16}F_6N_4OP_2$ (336.16).

Ber. C 21.44 H 4.80 F 33.91 N 16.67 O 4.76 P 18.43.

Gef. C 21.56 H 4.80 F 34.10 N 16.54 O 4.86 P 18.57.

IR (Kelf/Nujol): 3 220 (st), 3 090 (m), 3 010 (s), 2 960 (m), 2 830 (s), 1 490 (m), 1 430 (m), 1 390 (s), 1 250 (st), 1 190 (st), 1 155 (m), 1 105 (st), 1 085 (ss), 1 045 (st), 940 (st), 915 (st), 860 (m), 830 (m), 785 (st), 745 (st), 650 (s), 620 (s), 540 (s), 500 (s), 470 (s), 405 (m) cm^{-1} .

2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(N²-methylhydrazino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (IV)

Unter Stickstoffatmosphäre werden zu 25.0 g (0.11 mol) $(CH_3NPF_3)_2$ in 20 ml Benzol langsam 5.0 g (0.11 mol) Methylhydrazin in 10 ml Benzol unter Rühren getropft. Die Temperatur wird durch Kühlung auf ca. 290 K gehalten. Das trübe Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur nachgerührt, von flüssigen Anteilen befreit, zweimal mit Petrolether digeriert, getrocknet und aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 19.5 g (63%) farblose Kristalle. Schmp.: 378.5–380 K.

$C_3H_{12}F_6N_4P_2$ (280.1).

Ber. C 12.86 H 4.32 F 40.70 N 20.00 P 22.12.

Gef. C 12.86 H 4.35 F 41.04 N 19.81 P 22.01.

IR (Kelf/Nujol): 3 460 (sst), 3 390 (m), 2 980 (m), 2 780 (m), 2 520 (m), 2 490 (m), 1 490 (s), 1 480 (m), 1 455 (s), 1 410 (m), 1 330 (m), 1 230 (s), 1 210 (s), 1 190 (s), 1 150 (ss), 1 122 (ss), 1 030 (st), 1 000 (s), 930 (st), 880 (st), 840 (m), 800 (m), 730 (st), 710 (m), 660 (m), 620 (st), 575 (st), 563 (st), 530 (sst), 508 (st), 480 (st), 420 (st), 360 (s) cm^{-1} .

2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4-(N²-phenylhydrazino)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-diazadiphosphetidin-HF-Addukt (V)

Unter Rühren und Stickstoffspülung werden zu 47 g (0.2 mol) (CH₃NPF₃)₂ in 20 ml Benzol langsam 22.1 g (0.2 mol) Phenylhydrazin in 20 ml Benzol getropft. Die Temperatur wird durch Kühlung auf 283 K gehalten. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h Rühren bei Raumtemperatur größtenteils fest. Es wird durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt, zweimal mit Petrolether digeriert und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird aus Benzol umkristallisiert und nach Trocknung durch Sublimation am Hochvakuum gereinigt (333 K/667 kPa). Ausbeute: 56.7 g (83%) farblose Kristalle. Schmp.: 376–377 K. (Der Sublimationsrückstand wurde als 2,2,2,4,4,4-Octafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ⁶,4λ⁶-diazoniadiphosphatetidin identifiziert.)

C₈H₁₄F₆N₄P₂ (342.17).

Ber. C 28.08 H 4.12 F 33.31 N 16.37 P 18.10.

Gef. C 27.86 H 4.11 F 32.85 N 16.41 P 17.99.

IR (KBr/Nujol): 3 360 (sst), 3 060 (m), 2 960 (s), 1 600 (st), 1 500 (st), 1 462 (m), 1 400 (ss; Sch), 1 380 (st), 1 300 (s; Sch), 1 250 (st), 1 140 (ss), 1 120 (m), 1 072 (st), 1 050 (st), 930 (m), 910 (m), 865 (m), 830 (m), 794 (m), 764 (m), 700 (s), 665 (s), 650 (s), 622 (s), 590 (s), 550 (m), 530 (ss), 510 (s), 480 (m), 460 (s), 415 (m), 356 (s), 340 (s), 320 (s) cm⁻¹.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrographen der Marke FINNIGAN 8200 aufgenommen; alle Peaks mit einer Intensität > 2% (I–III) bzw. > 3% (IV, V) sind angeführt.

(CH₃)₂NHNH(F₂PNCH₃)₂F₂ (I)

m/e (rel. Int.): 274 (6.6), 255 (2.2), 216 (7.1), 215 (100), 200 (6.9), 199 (21.7), 158 (6.7), 157 (62.1), 146 (8.2), 127 (12.5), 118 (42.6), 116 (16.1), 115 (13.7), 107 (5.1), 98 (4.1), 69 (5.4), 60 (56.6), 59 (72.9), 58 (8.8), 45 (4.8), 44 (7.9), 43 (26), 42 (17.0), 30 (9.1), 28 (10.3).

C₅H₁₀NHNH(F₂PNCH₃)₂F₂ (II)

Hier ist ausnahmsweise der Molekülpeak ganz schwach erkennbar; *m/e* (rel. Int.): 334 (0.02), 314 (5.1), 215 (100), 199 (4.7), 198 (2.9), 197 (27.2), 186 (16.1), 127 (3.0), 126 (5.8), 118 (10.6), 107 (15.0), 100 (34.5), 99 (32.8), 98 (4.2), 96 (6.0), 84 (6.9), 83 (5.5), 55 (14.8), 44 (9.0), 42 (14.7), 31 (8.5), 30 (45.7), 29 (6.8), 28 (13.7).

C₂H₄OC₂H₄NHNH(F₂PNCH₃)₂F₂ (III)

m/e (rel. Int.): 316 (4.0), 216 (2.9), 215 (100), 200 (4.0), 199 (25.5), 188 (4.1), 118 (12.5), 102 (29.5), 101 (9.9), 86 (5.1), 57 (3.5), 56 (2.9), 55 (4.6), 44 (16.6), 43 (5.1), 42 (3.4), 30 (4.3), 28 (4.8).

CH₃NH₂NH(F₂PNCH₃)₂F₂ (IV)

m/e (rel. Int.): 266 (8.1), 242 (3.3), 241 (69.7), 234 (4.1), 223 (5.5), 215 (9.7), 212 (8.3), 197 (91.5), 144 (12.6), 143 (16.4), 137 (19.1), 136 (14.8), 129 (9.1), 127 (4.2), 118 (85.7), 117 (4.3), 116 (15.7), 107 (100), 100 (4.8), 98 (4.0), 80 (9.1), 69 (4.2), 46 (6.3), 45 (34.5), 43 (14.7), 31 (4.2), 30 (18.1), 29 (10.0), 28 (14.7).



m/e (rel. Int.): 322 (15.5), 303 (1.9), 216 (6.7), 215 (100), 206 (8.2), 205 (86.7), 200 (7.4), 199 (24.9), 171 (5.9), 129 (28.3), 127 (12.9), 118 (30.7), 116 (15.23), 108 (15.0), 107 (8.8), 106 (21.7), 105 (16.7), 100 (19.4), 98 (7.1), 92 (11.0), 91 (9.0), 80 (6.5), 78 (9.4), 77 (32.7), 69 (11.3), 65 (14.4), 51 (9.1), 50 (3.7), 42 (6.7), 39 (6.9), 31 (5.6), 29 (7.4), 27 (30.8).

Literatur

- [1] *Schlak O, Schmutzler R, Schiebel HM, Wazeer MI, Harris RK* (1974) *J Chem Soc Dalton* 1974: 2153
- [2] *Schlak O* (1971) Dissertation, TU Braunschweig
- [3] *Meindl W, Utvary K* (1979) *Monatsh Chem* 110: 129
- [4] *Meindl W* (1979) Dissertation, TU Wien
- [5] *Hahn H, Toifl E, Meindl W, Utvary K* (1984) *Monatsh Chem* **115**, 881
- [6] *Utvary K, Kubjacek M* (1986) *Monatsh Chem* **117**, 287
- [7] *Galle K* (1986) Dissertation, TU Wien
- [8] *Kubjacek M* (1979) Dissertation, TU Wien
- [9] *Hahn H, Meindl W, Utvary K* (1985) *Monatsh Chem* **116**, 279
- [10] *Toifl E* (1982) Dissertation, TU Wien
- [11] *Meindl W, Utvary K* (1979) *Monatsh Chem* **110**, 135
- [12] *Kubjacek M, Utvary K* (1981) *Monatsh Chem* **112**, 305
- [13] *Schlak O, Schmutzler R, Gregor IK* (1974) *Org Mass Spektrom* **9**, 582
- [14] *Galle K, Utvary K* (1988) 19. Mitteilung, *Monatsh Chem*, im Druck