

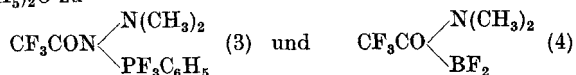
Reaktionen perfluorierter Carbonsäureamide und -hydrazide mit Phenyltetrafluorophosphoran und Bortrifluorid

Von G. CZIESLIK und O. GLEMSER

Professor Martin Schmeißer zum 60. Geburtstag am 28. November 1972 gewidmet

Inhaltsübersicht. Als Reaktionsprodukte der Umsetzung von CF_3CONH_2 und $\text{C}_3\text{F}_7\text{CONH}_2$ mit Phenyltetrafluorophosphoran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$, entstehen $\text{CF}_3\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (1) und $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (2).

Das Hydrazid der Trifluoressigsäure, $\text{CF}_3\text{CONHN}(\text{CH}_3)_2$, reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ und $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu

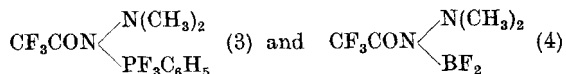


Die Darstellung und Charakterisierung dieser neuen Verbindungen wird beschrieben.

Reactions of per-fluorinated carboxylic acid amides and hydrazides with phenyltetrafluorophosphorane and boron trifluoride

Abstracts. Products of the reactions between CF_3CONH_2 and $\text{C}_3\text{F}_7\text{CONH}_2$ with Phenyltetrafluorophosphorane, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$, are $\text{CF}_3\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (1) and $\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (2).

The hydrazide of Trifluoroacetic acid, $\text{CF}_3(\text{CONHN}(\text{CH}_3)_2)$, reacts with $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ and $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ to give



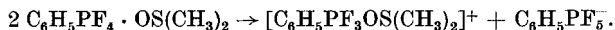
Preparation and characterization of these new compounds are given.

Reaktionen mit Phenyltetrafluorophosphoran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$, verlaufen im Prinzip wie die der Stammverbindung Phosphorpentafluorid, PF_5 , und sind in der Acceptor-eigenschaft (LEWIS-Säurecharakter) des Moleküls begründet.

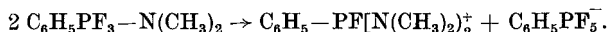
Häufig untersucht wurden Umsetzungen mit Aminen und auch Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid als Donorverbindungen¹⁾, wobei sich sta-

¹⁾ E. L. MUETTERTIES u. W. MAHLER, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 119 (1965).

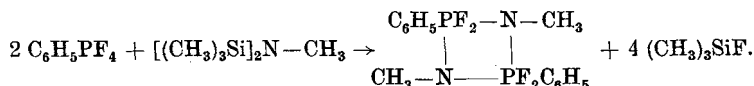
bile 1:1-Komplexe bilden, die sich z.T. bei Raumtemperatur, wie im Beispiel des Dimethylsulfoxid-Adduktes, irreversibel zersetzen. Durch NMR-Messungen konnte dabei als Reaktionsprodukt das Anion $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_5^-$ nachgewiesen werden, während ein phosphorhaltiges Kation nicht beobachtet wurde. Vermutlich über die Zwischenstufe $\text{RPF}_3\text{OS}(\text{CH}_3)_2^+$ entstehen $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ und H^+ nach der Gleichung



Auch die Verbindung zwischen N-Dimethylaminotrimethylsilan und Phenyltetrafluorophosphoran, das N-Dimethylphenyltrifluorophosphoran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, bildet beim Stehen bei Raumtemperatur durch Umlagerung das bereits erwähnte Phenylpentafluorophosphat-Anion²⁾.



Ebenfalls untersucht sind Reaktionen, die $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ mit disilylierten Aminen eingeht. Es entstehen dabei, genau wie mit PF_5 , die Fluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine^{2,3)}



Wenig bekannt sind dagegen Reaktionen zwischen $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ und Säureamiden. Während bereits aus zwei fluorierten anorganischen Säureamiden, Thiodifluorophosphorsäureamid, SPF_2NH_2 , und Fluorsulfonsäureamid, FSO_2NH_2 , unter HF-Abspaltung die entsprechenden Phenylfluorophosphoranderivate $\text{SPF}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{FSO}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten und charakterisiert wurden⁴⁾, sind bislang noch keine Umsetzungen mit Carbonsäureamiden und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ beschrieben worden.

Für die hier erwähnten Reaktionen wurden die Amide der Trifluoressigsäure, der Perfluorbuttersäure sowie N-Dimethyltrifluoressigsäurehydrazid, $\text{CF}_3\text{CONHN}(\text{CH}_3)_2$, ausgewählt, da ihre Phosphoranderivate über ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Messungen einfach nachzuweisen sind. Außerdem wurden mit Trifluoracetamid erfolgreich bereits Reaktionen mit SF_4 zu N-Trifluoracetyl-schwefeldifluorimid, $\text{CF}_3\text{CONSF}_2$, von dieser Verbindung ausgehend mit PCl_5 zum N-Trifluoracethylschwefeldichlorimid, $\text{CF}_3\text{CONSCl}_2$, und mit SOCl_2 über das silylierte $\text{CF}_3\text{CON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ zum N-Trifluoracethylschwefeloximid, CF_3CONSO , vorgenommen^{5,6)}.

²⁾ R. SCHMUTZLER, *Angew. Chem.* **77**, 530 (1965).

³⁾ G. C. DEMITRAS, R. A. KENT u. A. G. MACDARMID, *Chem. and Ind.* **1964**, 1712.

⁴⁾ H. W. ROESKY, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 777 (1970).

⁵⁾ O. GLEMSEK u. S. P. VON HALASZ, *Inorg. nuclear Chem. Letters* **5**, 393 (1969).

⁶⁾ S. P. VON HALASZ u. O. GLEMSEK, *Chem. Ber.* **103**, 553 (1970).

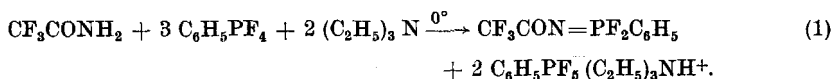
Neben Versuchen der im Vergleich zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ weniger reaktiven Alkyl- und Diphenylfluorophosphorane mit perfluorierten Carbonsäurederivaten, die nicht zu den gewünschten Ergebnissen führten, wurden auch solche mit Bortrifluorid gemacht mit dem Ziel, eine Dehydrofluorierung zu erreichen.

Zwar sind zahlreiche Verbindungen in den letzten Jahren dargestellt worden, die eine >N-B< -Gruppierung enthalten, also zu der Klasse der Aminoborane zählen, sie sind aber vorwiegend durch Dehydrofluorierung und Spaltung an Silylaminen mit Borhalogeniden gewonnen worden⁷⁾). Die Silylgruppen blieben meistens am Stickstoff gebunden. Eines der wenigen fluorsubstituierten organischen Aminoborane erhält man bei der Reaktion zwischen Diphenylketiminlithium und BF_3 , wobei nach $n(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NLi} + n\text{BF}_3 \rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{BF}_2]_n + n\text{LiF}$ ein polymeres Produkt entsteht⁹⁾.

Noch nicht beschrieben sind bisher in der Literatur Aminoborane, die, wie das hier dargestellte, am Stickstoff eine Carbonylgruppe enthalten.

I. $\text{CF}_3\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (1)

In einer schwach exothermen Reaktion entsteht beim Zutropfen von Triäthylamin als Fluorwasserstofffänger zu einer ätherischen Lösung von Trifluoracetamid und Phenyltetrafluorophosphoran bei 0° (1) gemäß



(1) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei $59^\circ/0,2$ Torr siedet. Gegen Hydrolyse ist sie relativ beständig.

NMR-Messungen: Die ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen folgende chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten:

$$\delta_{^{19}\text{F}(\text{CF}_3)} = -78,3 \text{ ppm}, \quad \delta_{^{19}\text{F}(\text{PF}_2)} = -72,1 \text{ ppm (ext. } \text{CFCl}_3\text{)},$$

$$\delta_{^{31}\text{P}} = -25,5 \text{ ppm (ext. } \text{H}_3\text{PO}_4\text{)},$$

$$^1J_{\text{FP}} = 1134 \text{ Hz}, \quad ^4J_{\text{FP}} = 5,5 \text{ Hz}, \quad ^5J_{\text{FP}} = 0,8 \text{ Hz}.$$

IR-Messungen: Das IR-Spektrum (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten) zeigt folgende Banden mit versuchsweiser Zuordnung:

ν_{CO} 1702 sst, ν_{PNC} 1247 sst, $\nu_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 1143 sst, ν_{PF} 920 st, ν_{PF_2} 885 sst, weitere Banden 1814 sch, 1744 m, 1595 m, 1446 st, 1420 st, 1336 m, 1210 st, 1047 m, 795 sch, 777 sch, 752 m, 712 m, 688 m, 590 sch, 532 st, 518 st, 542 sch.

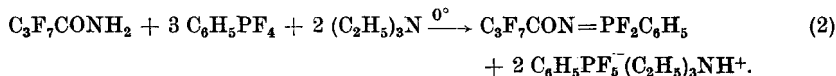
⁷⁾ H. GROSSE-RUYKEN, Angew. Chem. **66**, 754 (1954).

⁸⁾ O. J. SCHERER, Organometallic Chem. Rev. [Amsterdam] **A 3**, 281 (1968).

⁹⁾ K. WADE, J. chem. Soc. [London], Sect. A **1969**, 565.

II. $C_3F_7CON=PF_2C_6H_5$ (2)

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von (1) entstand (2) gemäß



(2) ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $68^\circ/0,2$ Torr. Genau wie (1) ist sie relativ hydrolysebeständig.

Das Massenspektrum (als Festkörper gemessen) zeigt folgende Bruchstücke in m/e:

357 (M^+), 338 ($M-F^+$), 188 ($CONPF_2C_6H_5^+$), 169 ($C_3F_7^+$), 119 ($C_2F_5^+$), 100 ($C_2F_4^+$), 77 ($C_6H_5^+$), 69 (PF_2^+), 51 ($C_4H_9^+$), 50 (PF^+), 39 ($C_3H_3^+$).

NMR-Messungen: Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten für chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind

$$\begin{aligned} \delta_{^{19}F(CF_{2\beta})} &= -82,6 \text{ ppm}, & \delta_{^{19}F(CF_{2\alpha})} &= -119,5 \text{ ppm} & \delta_{^{19}F(CF_3)} &= -128 \text{ ppm}, \\ \delta_{^{19}F(PF_2)} &= -73 \text{ ppm (ext. } CFCl_3), & \delta_{^{31}P} &= -27,7 \text{ ppm, (ext. } H_3PO_4), \\ ^1J_{PF} &= 1142 \text{ Hz.} \end{aligned}$$

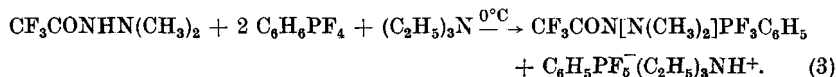
IR-Spektrum: Das IR-Spektrum (Kapillarfilm zwischen KBr-Platten) zeigt folgende Banden in versuchsweiser Zuordnung:

ν_{CO} 1698 sst, ν_{CF} 1265 m, ν_{PNC} 1224 sst, ν_{CF} 1142 st, $\nu_{PC_6H_5}$ 1121 st, ν_{PF_2} 919 st, ν_{PF_2} 867 st, weitere Banden bei 3070 sch, 1594 m, 1442 m, 1397 st, 1338 st, 1180 m, 1048 m, 1032 m, 998 sch, 955 m, 778 sch, 748 st, 712 m, 684 st, 507 st.

III. $CF_3CON[N(CH_3)_2]PF_3-C_6H_5$ (3)

Wie das Trifluoracetamid reagiert auch das N-Dimethyltrifluoracet-hydrazid, $CF_3CONHN(CH_3)_2$, mit $C_6H_5PF_4$.

Zu einer ätherischen Lösung des Hydrazids und $C_6H_5PF_4$ wird bei 0° Triäthylamin zugetropft, wobei unter Fluorwasserstoffabspaltung (3) entsteht gemäß



(3) ist ein Festkörper, der im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann. Der Siedepunkt beträgt $82^\circ/0,2$ Torr, der Schmelzpunkt 41° . (3) ist im Vakuum sublimierbar und bildet farblose Kristalle, die hydrolysebeständig sind.

Das Massenspektrum (als Festkörper gemessen) zeigt folgende Bruchstücke in m/e:

320 (M^+), 301 ($M-F^+$), 243 ($CF_3CON N(CH_3)_2PF_3^+$), 165 ($C_6H_5PF_3^+$), 155 ($CF_3CON N(CH_3)_2^+$), 139 ($CF_3CONNCH_2^+$), 77 ($C_6H_5^+$), 69 (CF_3^+ o. PF_2^+), 58 ($NN(CH_3)_2^+$), 51 ($C_4H_5^+$), 50 (CF_2^+ o. PF^+), 44 ($N(CH_3)_2^+$), 43 ($N(CH_2)CH_3^+$), 42 ($N(CH_2)_2^+$), 28 (NCH_2^+).

NMR-Messungen: Folgende ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten wurden gefunden, aus denen ersichtlich ist, daß die Fluoratome am Phosphor nicht äquivalent gebunden sind.

$$\delta_{19F(PF_{ax})} = -60,5 \text{ ppm}, \delta_{19F(PF_{äq})} = -52,5 \text{ ppm}, \delta_{19F(CF)} = -74,5 \text{ ppm},$$

$$\delta_{31P} = -112,3 \text{ ppm (ext. } CFCl_3 \text{ und } H_3PO_4),$$

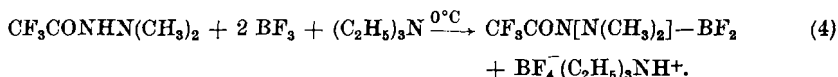
$$J_{PF_{ax}} = 980 \text{ Hz}, J_{PF_{äq}} = 985 \text{ Hz}, {}^2J_{FF} = 70 \text{ Hz}.$$

IR-Spektrum: Das IR-Spektrum (in Nujol als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten) zeigt folgende Banden mit versuchsweiser Zuordnung:

ν_{CO} 1653 sst, ν_{PNC} 1218 sst, ν_{PNC} 1180 sst, ν_{CF} 1126 st, ν_{PF} 834 sst, weitere Banden bei 988 m, 975 sst, 930 sch, 900 sch, 868 m, 773 st, 748 st, 717 sst, 692 st, 652 st, 613 m, 587 st, 540 sst, 520 st, 468 sch, 435 sch.

IV. $CF_3CON[N(CH_3)_2]BF_2$ (4)

Zu einer Lösung von $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ und $CF_3CONHN(CH_3)_2$ in Äthyläther wurde bei 0° wie bei der Darstellung von (1) bis (3) Triäthylamin zugeotropft. Unter HF-Abspaltung entstand (4) gemäß



(4) ist ein farbloser Festkörper, der aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion abgetrennt und durch Sublimation im Vakuum gereinigt wurde. Dabei erhält man farblose hydrolysebeständige Kristalle vom Schmelzpunkt 60° .

Das Massenspektrum (als Festkörper gemessen) zeigt folgende Bruchstücke in m/e:

204 (M^+), 185 ($M-F^+$), 107 [$(CH_3)_2N-N-BF_2^+$], 92 ($CH_3-N-N-BF_2^+$), 86 [$CO-N-N-(CH_3)_2^+$], 69 (CF_3^+), 58 [$N-N(CH_3)_2^+$], 50 (CF_2^+), 49 (BF_2^+), 44 [$N(CH_3)_2^+$], 28 (NCH_2^+).

NMR-Messungen: Das ^{19}F -NMR-Spektrum ergab folgende Werte

$$\delta_{19F(CF)} = -73,8 \text{ ppm}, \delta_{19F(BF)} = -155,5 \text{ ppm (ext. } CFCl_3),$$

$${}^1J_{BF} = 15,6 \text{ Hz}.$$

IR-Spektrum: Das Spektrum (in Nujol als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten) zeigt folgende Banden mit versuchsweiser Zuordnung:

ν_{CO} 1648 st, ν_{BF} 1200 sst, ν_{CF} 1152 sst, weitere Banden bei 1720 m, 1252 st, 1103 st, 1076 st, 978 st, 921 m, 875 m, 820 m, 724 st, 744 st, 667 m, 613 sch, 585 sch, 556 m, 443 m.

Beschreibung der Versuche

Trifluoracetamidophenyldifluorphosphoran (1). In einem 250 ml Zweihals-rundkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden in 150 ml abs. Äther 11,3 g (0,1 Mol) CF_3CONH_2 und 55,4 g (0,3 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ vorgelegt. Die Lösung wird durch ein Eisbad auf 0° gekühlt und unter Rühren mittels Magnetprüher werden innerhalb von 2 Stunden 20,2 g (0,2 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ zugetropft.

Alle Arbeiten werden unter einer trockenen N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Nach Zugabe des Amins wird 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach der entstandene weiße Kristallbrei im Soxhlet mit abs. Äther extrahiert. Nach Abziehen des Extraktionsmittels wird mehrfach im Vakuum destilliert, um das schwer abzutrennende Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2^-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ zu entfernen. Anschließend wurde fraktioniert destilliert und (1) als 2. Fraktion bei $59^\circ/0,2$ Torr aufgefangen. Obgleich die Umsetzung zu (1) fast quantitativ verläuft, fällt die Ausbeute wegen der häufigen Destillationen niedrig aus. Ausbeute: 8,0 g (31%).

$\text{CF}_3\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (257,11): ber. C 37,37 (gef. 37,45); H 1,96 (1,19); N 5,45 (5,44); P 12,05 (12,0); F 36,95 (37,2%).

Perfluorbutyramidophenyldifluorphosphoran (2). Die Umsetzung wurde analog zu (1) durchgeführt.

Es reagierten 10,65 g (0,05 Mol) $\text{C}_3\text{F}_7\text{CONH}_2$, 27,6 g (0,15 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ und 10,1 g (0,1 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 100 ml abs. Äther. Siedepkt. $68^\circ/0,2$ Torr. Ausbeute: 7,6 g (42%).

$\text{C}_3\text{F}_7\text{CON}=\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (357,13): ber. C 33,71 (gef. 33,50); H 1,41 (1,49); N 3,92 (3,95); P 8,67 (8,77); F 47,88 (47,9%).

Trifluoracet-N-dimethylhydrazidophenyltrifluorphosphoran (3). 7,8 g (0,05 Mol) $\text{CF}_3\text{CONHN}(\text{CH}_3)_2$, 18,4 g (0,1 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ und 5,05 g (0,05 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ werden analog zur Darstellung von (1) in 200 ml abs. Äther zur Reaktion gebracht.

Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das entstandene Salz durch N_2 -Druckfiltration von der Ätherlösung getrennt, das Lösungsmittel abdestilliert, bis sich braune Kristalle abscheiden. Es wird weiter in einer Festkörperdestille im Ölpumpenvakuum destilliert. (3) siedet als 2. Fraktion bei $82^\circ/0,2$ Torr.

Anschließend werden die abgeschiedenen Kristalle bei 0,2 Torr sublimiert. Schmelz-pkt. 41° . Ausbeute: 15,0 g (94%).

$\text{CF}_3\text{CON}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (320,19): ber. C 37,51 (gef. 35,94); H 3,46 (3,39); N 8,75 (8,70); P 9,68 (9,80); F 35,6 (34,7%).

Trifluoracet-N-dimethylhydrazidodifluorboran (4). Analog zur Darstellung von (3) reagieren 7,8 g (0,05 Mol) $\text{CF}_3\text{CONHN}(\text{CH}_3)_2$, 14,2 g (0,1 Mol) $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und 5,05 g (0,05 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ in 200 ml abs. Äther.

Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch N_2 -Druckfiltration von der Ätherlösung getrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende Kristallbrei dreimal im Vakuum sublimiert. Es entstehen farblose Kristalle vom Schmelzpkt. 60° . Ausbeute: 7,3 g (74%).

$\text{CF}_3\text{CON}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_2$ (203,93): ber. C 23,56 (gef. 24,41); H 2,97 (3,15); N 13,74 (13,29%).

MG (osmometrisch) 202.

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH-4-Gerät aufgenommen, für die IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 125, für die ^{19}F -NMR-

Messungen ein Varian A 56-60 Spektrometer zur Verfügung. Die ^{31}P -NMR-Messungen wurden an einem Bruker HX 8-Kerninduktionsspektrometer vorgenommen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative und finanzielle Hilfe. Herrn Dr. E. NIECKE danken wir für die Messung der NMR-Spektren, Herrn Dr. D. BÖHLER für die Aufnahme der Massenspektren.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1972.

Anschr. d. Verf.: Dr. G. CZIESLIK u. Prof. Dr. O. GLEMSER
Anorg.-chem. Inst. d. Univ. Göttingen
BRD-34 Göttingen, Hospitalstr. 8/9