

Azide und Nitrile cyclischer λ^5 -Phosphazene

Azides and Nitriles
of Cyclic λ^5 -Phosphazenes

Herbert W. Roesky* und Manfred Banek

Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Frankfurt/M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

Z. Naturforsch. **34b**, 752–754 (1979);
eingegangen am 14. Dezember 1978/1. März 1979

Fluoro Compounds, Cycles

The kinetically stable triazatriphosphorinyl and tetraazatetra-phosphorocinyl azides **3** and **4** are prepared from the corresponding chlorides **1**, **2** with sodium azide. **3** and **4** react with phosphanes to yield the λ^5 -diphosphazenes **5a–d**. By the reaction of **1** or **2** with KCN the nitriles **6** and **7** are formed. – The new compounds are characterized on the basis of IR and mass spectra.

Am Beispiel von $P_3N_3F_5NCO$ [1] und $P_3N_3F_5S_3N_3$ [2] (**3**, NCO bzw. S_3N_3 statt N_3) konnten wir zeigen, daß die cyclische $P_3N_3F_5$ -Gruppe einen kinetisch stabilisierenden Effekt auf die Substituenten Isocyanat und S_3N_3 ausübt. Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß elektrophile und nucleophile Reagenzien diese Verbindungen erheblich schwerer attackieren können.

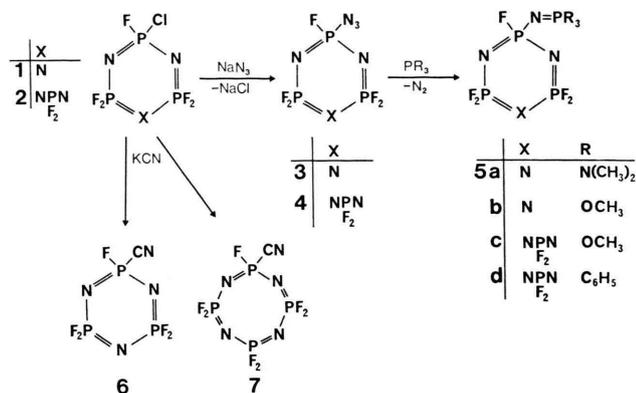
Um dies Verhalten näher zu erforschen, haben wir Untersuchungen zur Darstellung von cyclischen Phosphazenen mit Azidsubstituenten durchgeführt. Bekanntlich besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der kinetischen Stabilität und der Polarität der Bindungen in der Azidgruppe.

Darstellung und Eigenschaften der Azide **3** und **4**

Monoazidverbindungen von Cyclophosphazenen waren bisher nicht bekannt. **3** und **4** lassen sich sehr einfach durch nucleophile Substitution aus den Monochlorverbindungen **1**, **2** mit Natriumazid in Aceton als Lösungsmittel gewinnen [3].

3 und **4** sind wasserklare Flüssigkeiten, die ohne Zersetzung im Vakuum destillierbar sind. Bei Testversuchen mit geringen Mengen (0,1 ml) konnten wir beim Erhitzen unter Normaldruck bis zum Siedepunkt keine Stickstoffabspaltung beobachten. Auch beim Bestrahlen mit einer UV-Lampe erfolgte keine Zersetzung. Dennoch sollte man beim Umgang mit **3** und **4** vorsichtig sein, denn ein katalytischer Zerfall, beispielsweise durch Spuren von Schwermetallen, kann nicht ausgeschlossen werden.

Die bereits von Staudinger *et al.* [4] gefundene Umsetzung von Aziden mit Phosphanen führt zu



λ^5 -Phosphazenen. Wendet man diesen Reaktionstyp auf **3** und **4** an, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute λ^5 -Diphosphazene (**5**).

Die Verbindungen **5a–c** sind farblos und unzersetzt im Vakuum destillierbar, **5d** ist ein farbloser Festkörper. Diese wenigen Beispiele zeigen, daß sich **3** und **4** zum Einführen der λ^5 -Cyclophosphazengruppen eignen oder daß man damit ähnlich dem Trimethylsilylazid vielfältige Azidreaktionen durchführen kann. Der einfache Zugang zu den Aziden veranlaßte uns, die Synthese von λ^5 -Cyclophosphazenen mit der Pseudohalogengruppe Cyanid in Angriff zu nehmen. Über Vertreter dieser Verbindungsklasse ist bisher nichts berichtet worden. Sie schienen uns besonders interessant als potentielle Ausgangsverbindungen für die Synthese neuartiger Polymerer.

Wir haben die Monochlorverbindungen **1** und **2** mit Kaliumcyanid in Aceton umgesetzt und erhielten dabei unter Kaliumchloridabspaltung die Nitrile **6** und **7**. Diese sind leicht sublimierbare Festkörper, die gegen Wasser weitgehend stabil sind. Untersuchungen über das chemische Verhalten dieser Verbindungen sind im Gange.

Im IR-Spektrum findet man für **3** $\nu_{as}(N_3)$ bei 2185 und für **4** bei 2180 cm^{-1} . Die symmetrische Azidschwingung wird von den P–N-Schwingungen überlagert. Die CN-Valenzschwingung ist für **6** und **7** erwartungsgemäß im IR-Spektrum intensitätsschwach, während sie im Raman-Spektrum für **6** bei 2230 und für **7** bei 2220 cm^{-1} liegt.

Einen Hinweis auf die kinetische Stabilität von **3** und **4** wie auch von **6** und **7** liefern die Massenspektren. Man findet für alle Verbindungen das Molekül-Ion mit relativ hoher Intensität, teilweise sogar als Basis-Peak.

Experimentelles

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Varian-Gerät XL-100, $(CH_3)_4Si$ bzw. $CFCl_3$ als innerer Standard. –

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Roesky.
0340-5087/79/0500-0752/\$ 01.00/0

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 157 (Flüssigkeiten als kapillarer Film, Feststoffe als Nujol-Verreibung zwischen NaCl-Platten). – Raman-Spektren: Coderg LRT 800 mit Spectraphysics Argon-Laser Typ 165 und EMI Photomultiplier 9789 OB (CH₂Cl₂-Lösung). – Massenspektren: Varian-Gerät CH 7 (nur charakteristische Fragment-Ionen werden angegeben).

Darstellung der Verbindungen 3 und 4

Zu einer Suspension von NaN₃ in Aceton wird die Lösung der äquimolaren Menge des Chlorids **1** oder **2** in Aceton getropft und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des gebildeten NaCl wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen und der Rückstand über eine 30-cm-Füllkörperkolonne destilliert.

2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵-triazatriphosphorin-2-ylazid

3: Wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 53 °C/77 Torr, Ausbeute 95%. – IR (kapillar): ν_{N₃} 2185, ν(P–N–P) 1280 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 272 (M⁺, 79%), 230 (P₃N₃F₅, 100). – ¹⁹F-NMR (in Substanz): δ = –70,3 (PF₂), –55,5 (PF), *J*_{P,F}(PF₂) = 925, *J*_{P,F}(PF) = 880 Hz.

F₅N₆P₃ (271,9)

Ber. F 34,92 N 30,90,
Gef. F 34,9 N 30,9.

2.4.4.6.6.8.6-Heptafluor-1.3.5.7.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵.8λ⁵-tetraazatetraphosphorocin-2-ylazid (**4**)

Wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 64 °C/40 Torr, Ausbeute 65%. – IR (kapillar): ν_{N₃} 2180 ν(P–N–P) 1450 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 355 (M⁺, 48%) 313 P₄N₄F₇, 100). – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = –69,3 (PF₂), –53,5 (PF), *J*_{P,F}(PF₂) = 850 *J*_{P,F}(PF) = 870 Hz.

F₇N₇P₄ (354,9)

Ber. F 37,47 N 27,62,
Gef. F 37,8 N 27,8.

Darstellung der Verbindungen 5a–c

Beim Zutropfen von P[N(CH₃)₂]₃ bzw. P(OCH₃)₃ in Ether zu einer äquimolaren Lösung von **3** bzw. **4** in Ether wird an einem Blasenähler lebhaft Gasentwicklung beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der farblose, flüssige Rückstand i. Vak. destilliert.

2.4.4.6.6-Pentafluor-N-[tris(dimethylamino)-phosphoranyliden]-1.3.5.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵-triazatriphosphorin-2-amin (**3a**)

Klare Flüssigkeit, Sdp. 98 °C/0,01 Torr, Ausbeute 93%. – MS: *m/e* = 407 (M⁺, 27%), 319 (M⁺–2N(CH₃)₂, 100). – ¹H-NMR: (CH₂Cl₂): δ = 2,67, *J*_{P,H} = 10 Hz. – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = –70,0 (PF₂), –44,7 (PF), *J*_{P,F}(PF₂) = 770, *J*_{P,F}(PF) = 830 Hz.

C₆H₁₈F₅N₇P₄ (407,1)

Ber. C 17,70 H 4,45 F 23,33 N 24,08,
Gef. C 17,7 H 4,3 F 23,4 N 23,9.

2.4.4.6.6-Pentafluor-N-(trimethoxyphosphoranyliden)-1.3.5.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵-triazatriphosphorin-2-amin (**5b**)

Klare Flüssigkeit, Sdp. 70–72 °C/0,01 Torr, Ausbeute 96%. – MS: *m/e* = 368 (M⁺, 95%), 322 (M⁺–OCH₃CH₃, 100). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3,83, *J*_{P,H} = 12 Hz. – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = –69,8 (PF₂), –47,1 (PF), *J*_{P,F}(PF₂) = 860, *J*_{P,F}(PF) = 890 Hz.

C₃H₉F₅N₄O₃P₄ (368,0)

Ber. C 9,79 H 2,46 F 25,81 N 15,22 P 33,66,
Gef. C 9,8 H 2,4 F 26,0 N 15,2 P 33,6.

2.4.4.6.6.8.8-Heptafluor-N-(trimethoxyphosphoranyliden)-1.3.5.7.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵.8λ⁵-tetraazatetraphosphorocin-2-amin (**5c**)

Klare Flüssigkeit, Sdp. 97–98 °C/0,01 Torr, Ausbeute 95%. – MS: *m/e* = 451 (M⁺, 100%). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3,38, *J*_{P,H} 12 Hz. – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = –69,4 (PF₂), –46,8 (PF), *J*_{P,F}(PF₂) = 840, *J*_{P,F}(PF) = 810 Hz.

C₃H₉F₇N₅O₃P₅ (450,9)

Ber. C 7,99 H 2,01 F 29,49 N 15,53 P 34,34,
Gef. C 8,1 H 2,0 F 29,5 N 15,5 P 34,5.

2.4.4.6.6.8.8-Heptafluor-N-(triphenylphosphoranyliden)-1.3.5.7.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵.8λ⁵-tetraazatetraphosphorocin-2-amin (**5d**)

Eine Lösung von **4** in Ether wird zu einer äquimolaren Lösung von P(C₆H₅)₃ in Ether getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der farblose, feste Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Schmp. 104 °C, Ausbeute 87%. – MS: *m/e* = 589 (M⁺, 100%). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 7,60. – ¹⁹F-NMR (CH₂Cl₂): δ = –69,0 (PF₂), –42,8 (PF), *J*_{P,F}(PF₂) = 850, *J*_{(P,F)PF} = 810 Hz.

C₁₈H₁₅F₇N₅P₅ (589,2)

Ber. C 36,69 H 2,57 N 11,88 P 26,28,
Gef. C 37,0 H 2,6 N 11,8 P 26,0.

Darstellung der Verbindung 6 und 7

Zu einer Suspension von KCN in Aceton wird die Lösung der äquimolaren Menge des Chlorids **1** oder **2** in Aceton getropft und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile i. Ölpumpenvak. in eine Kühlfalle gezogen. Vom Fallinhalt wird das Lösungsmittel bei Normaldruck langsam über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand bei reduziertem Druck (200 Torr) und Raumtemp. sublimiert.

2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2λ⁵.4λ⁵.6λ⁵-triazatriphosphorin-2-carbonitril (**6**)

Farblose Kristalle, Schmp. 65 °C, Ausbeute 20%. – IR (Nujol): ν_{CN} 2230, ν(P–N–P) 1280 cm⁻¹. –

Raman (CH_2Cl_2): $\nu\text{CN} = 2230 \text{ cm}^{-1}$. – MS: $m/e = 256$ (M^+ , 100%). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -68,7$ (PF_2)
 $-46,3$ (PF), $J_{\text{P,F}}(\text{PF}_2) = 910$, $J_{\text{P,F}}(\text{PF}) = 910 \text{ Hz}$.

$\text{CF}_5\text{N}_4\text{P}_3$ (255,9)

Ber. C 4,69 F 37,11 N 21,89,
 Gef. C 4,7 F 36,8 N 21,9.

*2.4.4.6.6.8.8-Heptafluor-1.3.5.7.2 λ^5 .4 λ^5 .6 λ^5 .8 λ^5 -
 tetraazatetrachosphorocin-2-carbonitril (7)*

Farblose Kristalle, Schmp. 43°C , Ausbeute 55%.
 – IR (Nujol): $\nu\text{CN} 2220$, $\nu(\text{P-N-P}) 1425 \text{ cm}^{-1}$. –

MS: $m/e = 339$ (M^+ , 100%). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2):
 $\delta = -69,7$ (PF_2), $-48,7$ (PF), $J_{\text{P,F}}(\text{PF}_2) = 850$,
 $J_{\text{P,F}}(\text{PF}) = 880 \text{ Hz}$.

$\text{CF}_7\text{N}_5\text{P}_4$ (338,9)

Ber. C 3,54 F 39,24 N 20,66,
 Gef. C 3,5 F 39,6 N 20,7.

Der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, danken wir für Chemikalienspenden, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung. Herrn Dr. J. Zehnder danken wir für die Aufnahme der Raman-Spektren.

[1] H. W. Roesky und E. Janßen, Z. Naturforsch. **26b**, 679 (1971).

[2] H. W. Roesky und E. Janßen, Chem. Ber. **108**, 2531 (1975).

[3] H. W. Roesky und M. Banek, Chemiker-Ztg. **102**, 155 (1978).

[4] H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta **2**, 635 (1919); H. Staudinger und E. Hauser, *ibid.* **4**, 861 (1921).