

Herbert W. Roesky

## Über die Darstellung von Phosphorfluoridisothiocyanaten

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

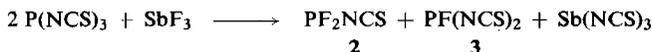
(Eingegangen am 17. Januar 1967)

PF<sub>2</sub>NCS, PF(NCS)<sub>2</sub>, SPF<sub>2</sub>NCS, SPF(NCS)<sub>2</sub>, OPF<sub>2</sub>NCS und OPF(NCS)<sub>2</sub> werden dargestellt. Die charakteristischen IR-Banden werden zugeordnet und NMR-Daten angegeben.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Phosphorfluoridisothiocyanate<sup>1,2)</sup> stellten wir fest, daß das Thiophosphoryldifluorid-isothiocyanat (1) die gleichen Eigenschaften besitzt wie sie von *Anderson*<sup>3)</sup> für das Phosphordifluorid-isothiocyanat (2) beschrieben wurden. Unter den Versuchsbedingungen von *Anderson* erhielten wir stets 1.



Durch Zutropfen von Phosphortriisothiocyanat bei 2 Torr zu überschüssigem Antimontrifluorid bei 90–95° erhält man neben 1 und Thiophosphorylfluorid-diisothiocyanat (4) hauptsächlich 2 und Phosphorfluorid-diisothiocyanat (3). Der Anteil an Thiophosphorylverbindung geht stark zurück, wenn frische Proben von Phosphortriisothiocyanat eingesetzt werden<sup>4)</sup>.



Die Thiophosphorylverbindungen 1 und 4 konnten unter reduziertem Druck durch Fluorierung aus Thiophosphoryl-triisothiocyanat hergestellt werden:



In geschlossenen Glasgefäßen zeigt sich auch nach längerer Zeit keine Veränderung. Dagegen lagern sich die Isothiocyanate des dreiwertigen Phosphors schon nach einem Tag teilweise in Thiophosphorylfluorid-isothiocyanate unter Abscheidung eines polymeren Festkörpers um. Diese Umlagerung ist aber selbst nach mehreren Wochen nie vollständig. Nach IR- und NMR-Messungen verschiedener Proben nimmt der Anteil der Thiophosphorylkomponente nach einer Woche nicht mehr zu. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Thiophosphorylfluorid- und Phosphorfluorid-Komponente aus.

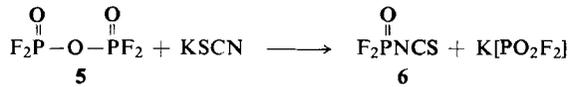
1) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **79**, 61 (1967).

2) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **79**, 61 (1967).

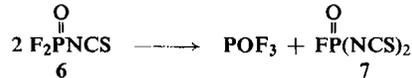
3) H. H. Anderson, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2495 (1947).

4) D. B. Sowerby, *J. inorg. nuclear Chem.* **22**, 205 (1961).

Phosphoryldifluorid-isothiocyanat (6) wurde durch Umsetzen von Pyrophosphoryl-tetrafluorid (5) mit überschüssigem Kaliumrhodanid bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel erhalten.



6 ist eine wasserklare Flüssigkeit, die unter reduziertem Druck schon bei Raumtemperatur langsam  $\text{POF}_3$  abspaltet. Bei 760 Torr und  $65^\circ$  ist die Abspaltung von  $\text{POF}_3$  innerhalb einer Stunde vollständig; es bildet sich Phosphorylfuorid-diisothiocyanat (7).



Die Ausbeuten und Siedepunkte der Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Dargestellte Phosphorfluoridisothiocyanate

Substanz	Sdp./Torr	% Ausb.
$\text{PF}_2\text{NCS}$ (2)	$54-55^\circ/760$	15
$\text{PF}(\text{NCS})_2$ (3)	$51^\circ/1.5$	12
$\text{SPF}_2\text{NCS}$ (1)	$89.5-90^\circ/760$	18
$\text{SPF}(\text{NCS})_2$ (4)	$66-67^\circ/1.5$	45
$\text{OPF}_2\text{NCS}$ (6)	$35-36^\circ/87$	50
$\text{OPF}(\text{NCS})_2$ (7)	$64-65^\circ/3.5$	40

Tab. 2 zeigt eine Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften von  $\text{SPF}_2\text{NCS}$  (1) mit der von *Anderson*<sup>3)</sup> als  $\text{PF}_2\text{NCS}$  formulierten Verbindung.

Tab. 2. Eigenschaften von  $\text{SPF}_2\text{NCS}$  (1) und  $\text{PF}_2\text{NCS}$  (?) nach *Anderson*<sup>3)</sup>

	$\text{SPF}_2\text{NCS}$	$\text{PF}_2\text{NCS}$ ? <sup>3)</sup>
Sdp.	$90.1 \pm 0.5$	$90.3 \pm 0.3$
Verdampfungswärme	8.049 kcal/Mol	8.080 kcal/Mol
Trouton-Konstante	22.2 cal/Grad	22.2 cal/Grad
Konstanten in $\log p = A - B/T$	$A = 7.7150$ $B = 1756.3$	$A = 7.7045$ $B = 1752.9$
Molekulargewicht	159.1 (Regnault) 160.0 (kryoskop. in Benzol)	160 und 152 (Dumas)

In Tab. 3 werden die interessierenden IR-Banden der dargestellten Verbindungen zugeordnet. Eine ausführliche Arbeit über die IR-Spektren erfolgt in Kürze.

Tab. 3. IR-Daten der dargestellten Phosphorfluoridisothiocyanate

Substanz.	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{SC})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu_{\text{as}}\text{PF}$	$\nu_{\text{s}}\text{PF}$	$\nu(\text{PS})$
$\text{PF}_2\text{NCS}$ (2)	$\sim 1980$ sst	1022 st		850 st ?	825 st ?	
$\text{PF}(\text{NCS})_2$ (3)	$\sim 1960$ sst	1011 m		$\nu(\text{PF})$ :	813 st	
$\text{SPF}_2\text{NCS}$ (1)	$\sim 1970$ sst	1080 st		932 st	910 st	730 st
$\text{SPF}(\text{NCS})_2$ (4)	$\sim 1950$ sst	1065 st		$\nu(\text{PF})$ :	900 st	750 st
$\text{OPF}_2\text{NCS}$ (6)	$\sim 1995$ sst	1100 st	1355 st	955 st	886 st	
$\text{OPF}(\text{NCS})_2$ (7)	$\sim 1930$ sst	1075 st	1308 st	$\nu(\text{PF})$ :	890 st	

In Tab. 4 sind die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten angegeben.

Tab. 4. NMR-Daten der dargestellten Phosphorfluoridisothiocyanate. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf  $\text{CCl}_3\text{F}$  bzw. auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure, die als äußere Standards verwendet wurden

		$^{19}\text{F}$ -NMR			$^{31}\text{P}$ -NMR		
		$J_{\text{F-P}}$ [Hz]	$\delta_{\text{F}}$ [ppm]	Intensität	$J_{\text{P-F}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P}}$ [ppm]	Intensität
$\text{PF}_2\text{NCS}$	(2)	1336	54.2	1:1	1345 *)	-132.0	1:2:1
$\text{PF}(\text{NCS})_2$	(3)	1252	80.3	1:1	1290	-126.5	1:1
$\text{SPF}_2\text{NCS}$	(1)	1123	36.6	1:1	1132	+28.6	1:2:1
$\text{SPF}(\text{NCS})_2$	(4)	1061	27.4	1:1	1060	-12.2	1:1
$\text{OPF}_2\text{NCS}$	(6)	1012	71.6	1:1	1016	+36.4	1:2:1
$\text{OPF}(\text{NCS})_2$	(7)	957	55.0	1:1	940	+47.7	1:1

\*)  $J_{\text{P-N}}$  60.0 Hz.

Sämtliche Verbindungen wurden als Isothiocyanate formuliert, denn die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzlinien waren infolge des Quadrupolmoments der  $^{14}\text{N}$ -Kerne beträchtlich breit. Im Falle von  $\text{PF}_2\text{NCS}$  (2) konnte eine Kopplungskonstante  $J_{\text{P-N}}$  von 60 Hz beobachtet werden.

Herrn Dr. H. Marsmann danke ich für die Messung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Für die Messung der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde das Spektrometer A 56/60 der Fa. Varian und das Gerät KIS 125 der Fa. Trüb Täuber verwendet.

Die IR-Spektren (Flüssigkeitsfilme) wurden mit einem Leitz-Gerät vermessen.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{P}(\text{NCS})_3$  und  $\text{SP}(\text{NCS})_3$  wurden nach *Green, Sowerby* und *Wihsne*<sup>5)</sup> und  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  nach *Robinson*<sup>6)</sup> hergestellt.

*Phosphordifluorid-isothiocyanat*,  $\text{PF}_2\text{NCS}$  (2), und *Phosphorfluorid-diisothiocyanat*,  $\text{PF}(\text{NCS})_2$  (3): In einem 500-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und aufgesetzter Destilliereinrichtung erhitzt man 0.2 Mol *Antimontrifluorid* im Ölbad auf 90–95°, evakuiert auf 2 Torr und läßt langsam 0.1 Mol *Phosphortriisothiocyanat* zutropfen. 3 sammelt sich neben  $\text{SPF}(\text{NCS})_2$  (4) im Destillationskolben, während die gleichzeitig entstehenden Fluoride 2 und  $\text{SPF}_2\text{NCS}$  (1) in einer nachgeschalteten, mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle aufgefangen werden. Daneben bildet sich ein schwarzbraunes Polymerisat im Reaktionskolben.

Wegen der geringen Ausbeute wurden die Reaktionsprodukte aus 3 Ansätzen vereinigt und über eine 20-cm-Kolonnen mit Raschig-Ringen fraktioniert. Die Fraktion in der Kühlfalle ergab für 2 Sdp.<sub>760</sub> 54–55°, Ausb. 0.96 g (15%), daneben 1 mit Sdp. 90°, Ausb. 2 g, und 3, Sdp.<sub>1.5</sub> 51°, Ausb. 1 g (12%).

$\text{PF}_2\text{NCS}$  (2) (127.0) Ber. C 9.5 F 29.9 N 11.0 P 24.4 S 25.2  
Gef. C 9.1 F 28.1 N 10.7 P 23.0 S 27.0  
Mol.-Gew. 125 (kryoskop. in Benzol)

$\text{PF}(\text{NCS})_2$  (3) (166.0) Ber. C 14.5 F 11.4 N 16.9 P 18.7 S 38.5  
Gef. C 13.5 F 11.1 N 16.2 P 18.6 S 38.9  
Mol.-Gew. 176 (kryoskop. in Benzol)

*Thiophosphoryldifluorid-isothiocyanat*,  $\text{SPF}_2\text{NCS}$  (1), und *Thiophosphorylfluorid-diisothiocyanat*,  $\text{SPF}(\text{NCS})_2$  (4): In der gleichen Versuchsanordnung wie vorstehend wird *Thiophosphoryl-triisothiocyanat* mit  $\text{SbF}_3$  im Molverhältnis 1:1.5 bei 100° umgesetzt. 1: Sdp.<sub>760</sub> 89.5–90°, Ausb. 18%; 4: Sdp.<sub>1.5</sub> 66–67°, Ausb. 45%.

$\text{SPF}_2\text{NCS}$  (1) (159.0) Ber. C 7.5 F 23.9 N 8.8 P 19.5 S 40.3  
Gef. C 8.2 F 23.6 N 9.2 P 19.2 S 40.6  
Mol.-Gew. 159.1 (Regnault), 160 (kryoskop. in Benzol)

$\text{SPF}(\text{NCS})_2$  (4) (198.0) Ber. C 12.2 F 9.6 N 14.2 P 15.6 S 48.4  
Gef. C 12.4 F 10.0 N 14.3 P 15.9 S 48.1  
Mol.-Gew. 199 (kryoskop. in Benzol)

*Phosphoryldifluorid-isothiocyanat*,  $\text{OPF}_2\text{NCS}$  (6), und *Phosphorylfluorid-diisothiocyanat*,  $\text{OPF}(\text{NCS})_2$  (7): *Pyrophosphoryltetrafluorid* (5) wird mit *Kaliumrhodanid* (4 Tage i. Hochvak. getrocknet) im Molverhältnis 1:1.2 in einem verschlossenen Rundkolben kräftig mit einem Magnetstab bei Raumtemp. 12 Stdn. gerührt. Dabei färbt sich der Festkörper leicht gelb, und es bildet sich ein geringer Überdruck durch  $\text{POF}_3$  aus. Anschließend werden die flüchtigen Reaktionsprodukte i. Vak. abgesaugt und mit flüssiger Luft ausgefroren. Man erwärmt auf Raumtemp., leitet trockenen Stickstoff zu und fraktioniert unter reduziertem Druck. Ausb. 50% 6, Sdp.<sub>87</sub> 35–36°.

<sup>5)</sup> B. S. Green, D. B. Sowerby und K. J. Wihsne, Chem. and Ind. 1960, 1306.

<sup>6)</sup> E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 40, 1725 (1962); vgl. U. Wannagat und J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 289, 66 (1957).

Nebenprodukte sind  $(\text{NCS})_2$  und  $(\text{NCS})_x$  (Nachweis durch das IR-Spektrum). Der feste Rückstand besteht aus  $K[\text{PO}_2\text{F}_2]$ , nicht umgesetztem KSCN und  $(\text{NCS})_x$ . **6** ist eine sehr instabile Verbindung, die sich unter Normaldruck nicht destillieren läßt. Sie ist nur in äußerst trockenen Glasgefäßen längere Zeit haltbar, jedoch tritt auch hier eine Zersetzung unter  $\text{POF}_3$ -Abspaltung und Bildung von  $(\text{NCS})_x$  ein.

Erhitzt man **6** unter trockenem Stickstoff bei  $65^\circ$  etwa 1 Stde., so bildet sich gasförmiges  $\text{POF}_3$  und **7**, Sdp.<sub>3,5</sub>  $64-65^\circ$ , Ausb. 40%.

**7** ist eine wasserklare Flüssigkeit und in sehr trockenen Glasgefäßen längere Zeit haltbar. In Gegenwart geringster Spuren von Feuchtigkeit tritt sofort Gelb- bis Braunfärbung auf. Alle Verbindungen reagieren sehr heftig mit Wasser und Alkoholen.

$\text{OPF}_2\text{NCS}$  (**6**) (143.0) Ber. C 8.4 F 26.6 N 9.8 P 21.7 S 22.5

Gef. C 8.3 F 26.4 N 9.8 P 21.2 S 22.9

Mol.-Gew. 140 (Regnault); 168 (kryoskop. in Benzol)

$\text{OPF}(\text{NCS})_2$  (**7**) (182.0) Ber. C 13.2 F 10.4 N 15.4 P 17.0 S 35.1

Gef. C 12.6 F 10.2 N 15.2 P 17.4 S 35.2

Mol.-Gew. 203 (kryoskop. in Benzol)

[28/67]