

Herbert W. Roesky

Über die Darstellung von Phosphorfluoridisothiocyanaten

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

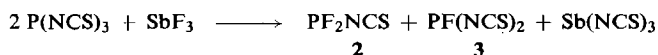
(Eingegangen am 17. Januar 1967)

PF₂NCS, PF(NCS)₂, SPF₂NCS, SPF(NCS)₂, OPF₂NCS und OPF(NCS)₂ werden dargestellt. Die charakteristischen IR-Banden werden zugeordnet und NMR-Daten angegeben.

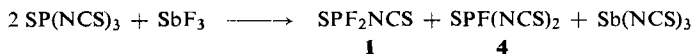
Im Rahmen unserer Arbeiten über Phosphorfluoridisothiocyanate^{1,2)} stellten wir fest, daß das Thiophosphoryldifluorid-isothiocyanat (**1**) die gleichen Eigenschaften besitzt wie sie von *Anderson*³⁾ für das Phosphordifluorid-isothiocyanat (**2**) beschrieben wurden. Unter den Versuchsbedingungen von *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 werden⁴⁾.



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.

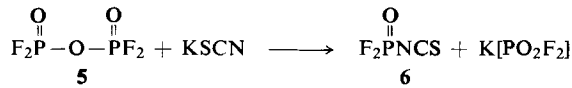
1) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **79**, 61 (1967).

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

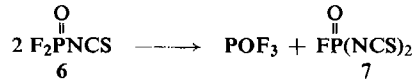
3) H. H. Anderson, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2495 (1947).

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 POF_3 abspaltet. Bei 760 Torr und 65° ist die Abspaltung von 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.
PF_2NCS (2)	$54-55^\circ/760$	15
$\text{PF}(\text{NCS})_2$ (3)	$51^\circ/1.5$	12
SPF_2NCS (1)	$89.5-90^\circ/760$	18
$\text{SPF}(\text{NCS})_2$ (4)	$66-67^\circ/1.5$	45
OPF_2NCS (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 SPF_2NCS (1) mit der von *Anderson*³⁾ als PF_2NCS formulierten Verbindung.

Tab. 2. Eigenschaften von SPF_2NCS (1) und PF_2NCS (?) nach *Anderson*³⁾

	SPF_2NCS	PF_2NCS ? ³⁾
Sdp.	90.1 ± 0.5	90.3 ± 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 Phosphorfluoridisoithiocyanate

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

In Tab. 4 sind die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Daten angegeben.

Tab. 4. NMR-Daten der dargestellten Phosphorfluoridisoithiocyanate. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf CCl₃F bzw. auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure, die als äußere Standards verwendet wurden

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

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

Sämtliche Verbindungen wurden als Isoithiocyanate formuliert, denn die ³¹P-Resonanzlinien waren infolge des Quadrupolmoments der ¹⁴N-Kerne beträchtlich breit. Im Falle von PF₂NCS (2) konnte eine Kopplungskonstante $J_{\text{P-N}}$ von 60 Hz beobachtet werden.

Herrn Dr. H. Marsmann danke ich für die Messung der ³¹P-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}F - und ^{31}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*⁵⁾ und $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ nach *Robinson*⁶⁾ hergestellt.

Phosphordifluorid-isothiocyanat, PF_2NCS (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 SPF_2NCS (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.₇₆₀ 54–55°, Ausb. 0.96 g (15%), daneben 1 mit Sdp. 90°, Ausb. 2 g, und 3, Sdp._{1.5} 51°, Ausb. 1 g (12%).

PF_2NCS (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, SPF_2NCS (1), und *Thiophosphorylfluorid-diisothiocyanat*, $\text{SPF}(\text{NCS})_2$ (4): In der gleichen Versuchsanordnung wie vorstehend wird *Thiophosphoryl-triisothiocyanat* mit SbF_3 im Molverhältnis 1:1.5 bei 100° umgesetzt. 1: Sdp.₇₆₀ 89.5–90°, Ausb. 18%; 4: Sdp._{1.5} 66–67°, Ausb. 45%.

SPF_2NCS (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, OPF_2NCS (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 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.₈₇ 35–36°.

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

⁶⁾ 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 POF_3 -Abspaltung und Bildung von $(\text{NCS})_x$ ein.

Erhitzt man **6** unter trockenem Stickstoff bei 65° etwa 1 Stde., so bildet sich gasförmiges POF_3 und **7**, Sdp._{3,5} $64-65^\circ$, 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.

OPF_2NCS (**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]