

Herbert W. Roesky

Über Reaktionen mit Pyrophosphoryltetrafluorid

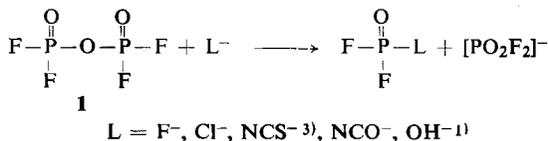
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 17. Januar 1967)

Es wird der Einfluß nucleophiler Reagenzien auf $P_2O_3F_4$ untersucht und über eine neue Methode zur Spaltung von $-Me-X-Me$ -Verbindungen ($X = O, NH$ und NCN) berichtet. Auf diese Weise wurden hergestellt: POF_3 , POF_2Cl , $HOPOF_2$, POF_2NCO , $C_2H_5OPOF_2$, $(CH_3)_3SiOPOF_2$, H_2NPOF_2 , $(C_4H_9)_3SnOPOF_2$ und $Si(OPOF_2)_4$. IR- und NMR-Daten der Verbindungen werden angegeben. Durch Reaktion von $ClSO_2NCO$ mit $HOPOF_2$ kann $P_2O_3F_4$ gewonnen werden.

Pyrophosphoryltetrafluorid (1) ist nach *Robinson*¹⁾ leicht zugänglich durch Dehydratation von Difluorophosphorsäure mit Tetraphosphor-decaoxid. Nach eigenen Untersuchungen kann man $P_2O_3F_4$ auch aus $ClSO_2NCO$ und $HOPOF_2$ in 50- bis 60-proz. Ausbeute gewinnen. Kürzlich berichteten *Kongpricha*, *Preusse* und *Schwarer*²⁾ über Reaktionen von Ammoniak und Aziridin mit Pyrophosphoryltetrafluorid.

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen von $P_2O_3F_4$ mit nucleophilen Reagenzien untersucht. Es erfolgt eine einfache Spaltung an der P—O—P-Brücke gemäß



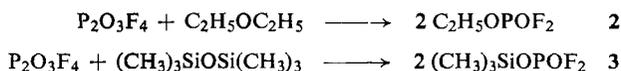
Die entstehenden flüchtigen Produkte $LPOF_2$ (POF_3 , POF_2Cl , $HOPOF_2$, POF_2NCO) konnten teilweise in guter Ausbeute isoliert werden. Im Falle von CN^- trat ein polymerer farbloser Festkörper auf, der beim Erhitzen im Vakuum als flüchtige Produkte Dicyan und POF_3 lieferte. J^- reagierte unter Abscheidung von elementarem Jod. Daneben bildete sich eine im Hochvakuum flüchtige jodhaltige Verbindung (POF_2J ?), die außerordentlich zersetzlich war und nicht charakterisiert werden konnte.

¹⁾ E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 40, 1729 (1962); vgl. U. Wannagat und J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 289, 66 (1957).

²⁾ S. Kongpricha, W. C. Preusse und R. Schwarer, ACS Meeting, Philadelphia 1964; W. C. Preusse, Amer. Pat. 3 168 514 (1965), C. A. 62, 11 782 (1965).

³⁾ Vgl. H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2142 (1967), vorstehend.

Pyrophosphoryltetrafluorid eignet sich zur Spaltung von aliphatischen Äthern, Silicium- und Zinnäthern. Während mit Diäthyläther erst beim Erhitzen Reaktion eintritt, werden Silicium- und Zinnäther schon bei Raumtemperatur quantitativ gemäß

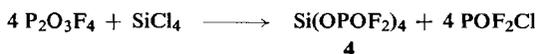


an der Si—O—Si- bzw. Sn—O—Sn-Bindung gespalten. Diese Umsetzung stellt den einfachsten Weg zur Darstellung des Trimethylsilyl-difluorophosphats (**3**) dar.

Hexamethyldisilazan reagiert mit Pyrophosphoryltetrafluorid im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemperatur exotherm zu einem polymeren Festkörper und 2 Mol **3**. Bei -60° entstehen in 38-proz. Ausbeute Amidophosphorsäure-difluorid, H_2NPOF_2 , und 2 Mol **3**. Die Bildung von $(POF_2)_2NH$ wurde nicht beobachtet.

Bis-trimethylsilyl-carbodiimid reagiert im Molverhältnis 1 : 2 mit Pyrophosphoryltetrafluorid zu 2 Mol **3** und einem farblosen Festkörper wechselnder Zusammensetzung.

Die Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid verläuft gemäß folgender Gleichung:



4 ist ein farbloser Festkörper, der im Hochvakuum nicht unzersetzt sublimierbar ist und mit Wasser heftig unter $SiO_2 \cdot aq$ -Abscheidung reagiert.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Herrn Dr. H. Marsmann danke ich für die ^{31}P -NMR-Messungen. Herrn Dozenten Dr. W. Sundermeyer danke ich für eine Probe Hexamethyldisiloxan. Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Von allen Verbindungen wurden IR-Spektren aufgenommen (Leitz-Gerät, Flüssigkeiten als kapillare Filme, Festkörper in KBr).

Für die Messung der 1H -, ^{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 Spektren wurden in Substanz vermessen, CCl_3F , 85-proz. Phosphorsäure und $Si(CH_3)_4$ dienen als äußerer Standard.

*Pyrophosphoryltetrafluorid, $P_2O_3F_4$ (**1**)¹⁾*

a) $HOPOF_2$ und P_2O_5 werden im Gewichtsverhältnis 1 : 1 umgesetzt. Die Ausbeuten liegen zwischen 60—70 %.

b) $ClSO_2NCO$ und $HOPOF_2$ werden im Molverhältnis 1 : 1 langsam bis auf 100° erhitzt und das entstehende $P_2O_3F_4$ sofort abdestilliert. Die anschließende Fraktionierung mit einer Drehbandkolonne (60 cm lang) liefert reines $P_2O_3F_4$ vom Sdp. 72.2° , Ausb. 50—60 %.

Sämtliche Reaktionen müssen unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit vollzogen werden.

Phosphoryltrifluorid, POF_3 ⁴⁾: In einen 100-ccm-Rundkolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und nachgeschalteter Kühlfalle (Aceton/Trockeneis) werden 8 g CsF gegeben. Innerhalb von 15 Min. läßt man 4.9 g **1** zutropfen, rührt $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemp. und erhitzt dann weitere 4 Stdn. auf 65° . Das POF_3 sammelt sich in der Kühlfalle. Ausb. 0.7 g (25.6%). Mit NaF ergibt sich eine Ausb. von 22%.

Mol.-Gew. Ber. 104 Gef. 103 (Regnault)

Phosphoryldifluorid-chlorid, POF_2Cl ⁴⁾: 4 g KCl und 5.0 g **1** werden 7 Stdn. auf 65° erhitzt. Das entstehende Gas wird in einer Kühlfalle aufgefangen. Ausb. 0.75 g (22%).

Mol.-Gew. Ber. 120.5 Gef. 120 (Regnault)

Phosphorsäure-difluorid, $HOPOF_2$ ^{1,5)}: Zu 18.6 g **1** werden sehr langsam unter Eiskühlung 1.8 g H_2O unter starkem Rühren getropft. Ausb. 20 g (98%), Sdp.₇₅ $42-43^\circ$, Sdp.₂₉ $24-25^\circ$.

NMR: J_{P-F} 974 Hz; δ_F 87.5 ppm; δ_H 12.84 ppm.

Phosphoryldifluorid-isocyanat, POF_2NCO ⁶⁾: 18.6 g **1** reagieren mit 9.7 g $KOCN$ (3 Tage i. Hochvak. getrocknet) bei 25° innerhalb von 12 Stdn. zu POF_2NCO , das mit einer Drehbandkolonne abgetrennt wird. Sdp. 68° . Ausb. 50%.

POF_2NCO (127.0) Ber. C 9.5 P 24.4 Gef. C 9.4 P 24.0

Phosphorsäure-äthylester-difluorid (**2**)⁷⁾: 37.2 g **1** und 16.8 g *Diäthyläther* werden 4 Stdn. unter Rückfluß und unter trockenem Stickstoff gekocht. Die Reaktionsprodukte werden mit einer Drehbandkolonne getrennt. Ausb. 38%; Sdp. $82-85^\circ$.

NMR: $d \delta_F$ 85.6 ppm, J_{P-F} 1012 Hz; $t \delta_{CH_3}$ 1.13 ppm; $qq \delta_{CH_2}$ 4.2 ppm, J_{P-CH_2} 10 Hz, $J_{CH_3-CH_2}$ 7 Hz.

Phosphorsäure-trimethylsilylester-difluorid (**3**)⁸⁾

a) Zu 0.1 Mol **1** werden langsam unter Eiskühlung 0.1 Mol *Hexamethyldisiloxan* getropft. Die Reaktion verläuft unter Selbsterwärmung. Anschließend wird noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsprodukte werden mit einer Drehbandkolonne getrennt. Ausb. 95%, Sdp. 118° .

NMR: $t \delta_P$ 28.7 ppm, J_{P-F} 1000 Hz; $d \delta_F$ +82.8 ppm, J_{F-P} 984 Hz; $s \delta_{CH_3}$ 0.13 ppm.

$(CH_3)_3SiOPOF_2$ (174.0) Ber. C 20.7 H 5.2 F 21.8 P 17.8

Gef. C 20.6 H 5.1 F 21.6 P 17.6

Mol.-Gew. 177 (kryoskop. in Benzol)

IR: 2930 s und 3000 s ν_{CH} ; 1430 s $\delta_{as}CH_3$; 1358 sst $\nu(PO)$; 1270 st $\delta_s(CH_3)$?; 1110 sst $\nu_{as}(SiOP)$; 940 sst, 910 sst $\nu_{as}PF$, ν_sPF ; 850 sst, 765 s $\delta(HCSi)$, $\nu(SiO)$; 660 st, 605 st, 500 sst, 485/cm sst Deformationsschwingungen.

4) H. S. Booth und F. B. Dutton, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2937 (1939).

5) W. Lange und R. Livingston, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1280 (1950); H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, J. chem. Physics **21**, 279 (1953).

6) H. W. Roesty, Angew. Chem., im Druck; S. J. Kuhn und G. A. Olah, Canad. J. Chem. **40**, 1951 (1962); O. Glemser und U. Biermann, Chem. Ber., im Druck.

7) B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild und J. G. E. Wilding, J. chem. Soc. [London] **1948**, 699; C. Stölzer und A. Simon, Chem. Ber. **96**, 902 (1963); A. M. Gold, J. org. Chemistry **26**, 3991 (1961); K. Mödritzer, L. Maier und L. C. D. Groenwegke, J. Chem. Engng. Data **7**, 307 (1962); J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta [London] **20**, 1835 (1964).

8) A. P. Kreshkov, V. A. Drozdov und J. Yu. Orlova, Zh. Obshch. Khim. **36** (3), 525 (1966), zit. nach C. A. **65**, 735 (1966); ebenda **36** (2), 307 (1966), C. A. **64**, 15910 (1966); vgl. M. Schmidt, H. Schmidbaur und A. Binger, Chem. Ber. **93**, 872 (1960).

b) Zu 0.1 Mol *Bis-trimethylsilyl-carbodiimid*⁹⁾ tropft man langsam unter Rühren 0.2 Mol **1** bei Raumtemp. Es scheidet sich ein farbloser Festkörper ab. Die flüssige Phase wird unter Stickstoff abgesaugt und fraktioniert. Sdp. 118°, identisch mit **3**. Ausb. 85%.

Der farblose Festkörper enthielt:

C 11 H 1.3 F 27.0 N 20.5 P 23.2

Amidophosphorsäure-difluorid, H_2NPOF_2 ²⁾: Zu 0.1 Mol *Hexamethyldisilazan* gibt man langsam bei -60° 0.2 Mol **1**. Anschließend wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 2 Stdn. weitergerührt. Das entstehende **3** wird bei 1 Torr abgesaugt, Ausb. 85%. Die Fraktion bei $76-77^\circ/1$ Torr ist *Amidophosphorsäure-difluorid*, Ausb. 38%, Schmp. 29° .

H_2NPOF_2 (101.0) Ber. H 2.0 N 13.9 P 30.7 Gef. H 2.3 N 13.2 P 30.5

NMR: $d \delta_F$ 73.6 ppm, J_{F-P} 984 Hz; δ_H 1.51 ppm; $t \delta_P$ $+6 \pm 3$ ppm, J_{P-F} 1010 ± 20 Hz.
IR: 3300 sst ν_{NH} ; 1565 sst δ_{NH_2} ; 1310 sst ν_{PO} ; 1035 sst, 915 sst, 847 st $\nu(PN)$ + $\nu_{as}PF$ + ν_sPF ; 480 sst und 460/cm st Deformationsschwingungen.

Phosphorsäure-tributylstannylester-difluorid, $(C_4H_9)_3SnOPOF_2$: 46.1 g *Hexabutyldistannoxan* werden unter Eiskühlung mit 14.3 g **1** langsam unter starkem Rühren versetzt. **1** ist im Stannoxan wenig löslich. Anschließend wird auf Raumtemp. gebracht und 6 Stdn. weitergerührt. Es bildet sich ein zähflüssiges, gelbbraunes Öl. Das Reaktionsprodukt ist nicht ohne Zersetzung i. Vak. destillierbar. Die flüchtigen Produkte werden i. Vak. abgesaugt und der Rückstand analysiert.

$(C_4H_9)_3SnOPOF_2$ (391.0) Ber. C 36.8 H 6.9 F 9.8

Gef. C 37.8 H 7.0 F 9.0 Mol.-Gew. 376 (kryoskop. in Benzol)

NMR: δ_F 82.3 ppm, J_{F-P} 966 Hz; δ_P $+25.5 \pm 0.5$ ppm.

IR: 2920 st, 2860 st, 2700 st, 1470 st, 1425 s, 1385 s, 1290 sst, 1265 sst, 1155 sst, 1082 s, 1055 ss, 1028 s, 1005 s, 975 s, 910 st, 872 st, 835 s, 770 s, 750 s, 705 s, 660 s, 698 st, 673 st, 612 s, 505 st, 495/cm st.

$Si(OPOF_2)_4$ (**4**): In einen Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler gibt man 8.5 g $SiCl_4$ und tropft 37.2 g **1** hinzu. Es wird kräftig bei Raumtemp. gerührt. Dann erwärmt man 8 Stdn. auf 50° . Es scheidet sich ein farbloser Festkörper ab. Das entweichende Gas besteht aus POF_2Cl und etwas POF_3 . Die flüssigen Produkte werden i. Vak. vom Festkörper abgesaugt. Sie bestehen aus $SiCl_4$ und $P_2O_3F_4$. Der Festkörper läßt sich i. Hochvak. nicht unzersetzt sublimieren.

$Si(OPOF_2)_4$ (432.0) Ber. F 35.2 P 28.7 Si 6.5

Gef. F 34.6, 34.2 P 27.4, 27.6 Si 6.8, 6.6

IR: 1435 sst, 1350 sst, 1300 sst, 1220 st, 1150 sst, 1070 st, 1040 st, 945 st, 900 st, 715 s, 690 sst, 635 s, 595 s, 565 sst, 525 sst, 445 sst, 420/cm st.

⁹⁾ L. Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Letters [London] 1962, 195.