

Herbert W. Roesky

Reaktionen an Thiophosphoryl- und Phosphoryldihalogenid-amiden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 6. Oktober 1969)

Thiophosphoryldihalogenid-amide, $S=PX_2NH_2$ ($X = F$ und/oder Cl) reagieren mit CH_3PCl_4 oder CCl_3PCl_4 unter HCl -Abspaltung zu $SPF_2NPCl_2CH_3$, $SPFCINPCl_2CH_3$, $SPCl_2NPCl_2CH_3$, $SPF_2NPCl_2CCl_3$ und $SPFCINPCl_2CCl_3$ (1–5). Phosphoryldihalogenid-amide, $O=PX_2NH_2$ ($X = F$ und/oder Cl) lassen sich analog mit CH_3PCl_4 und CCl_3PCl_4 zu $OPFCINPCl_2CH_3$, $OPF_2NPCl_2CCl_3$, $OPFCINPCl_2CCl_3$ und $OPCl_2NPCl_2CCl_3$ (6–9) umsetzen. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen sind die Verbindungen in Benzol monomer. Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert, charakteristische Banden versuchsweise zugeordnet und Substituenteneinflüsse untersucht. Analysen, 1H - und ^{19}F -NMR-Daten sowie Brechungsindizes werden mitgeteilt.

Reactions of Thiophosphoryl- and Phosphoryldihalide Amides¹⁾

Thiophosphoryldihalide amides, $S=PX_2NH_2$ ($X = F$ and/or Cl) react with CH_3PCl_4 or CCl_3PCl_4 under HCl -evolution to give $SPF_2NPCl_2CH_3$, $SPFCINPCl_2CH_3$, $SPCl_2NPCl_2CH_3$, $SPF_2NPCl_2CCl_3$, and $SPFCINPCl_2CCl_3$ (1–5). Phosphoryldihalide amides, $O=PX_2NH_2$ ($X = F$ and/or Cl) similarly react with CH_3PCl_4 and CCl_3PCl_4 to yield the compounds $OPFCINPCl_2CH_3$, $OPF_2NPCl_2CCl_3$, $OPFCINPCl_2CCl_3$, and $OPCl_2NPCl_2CCl_3$ (6–9). Cryoscopic molecular weight determinations showed that the compounds in benzene are monomeric. The i.r. spectra are discussed, characteristic bands are tentatively assigned and the influence of substituents is determined. Analytical results, 1H - and ^{19}F -n.m.r. data and refractive indices are reported.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Phosphor-Stickstoff-Fluor-Verbindungen berichteten wir verschiedentlich über die Darstellung von $X-N=PF_3$ - und $X-N=PF_2Cl$ -Verbindungen^{2–5)}. Dazu ließen wir Amide mit PF_3Cl_2 reagieren, z. B.



Mit überschüssigem PF_3Cl_2 setzen sich die $XN=PF_3$ -Verbindungen unter Fluor-Chlor-Austausch zu den $XN=PF_2Cl$ -Verbindungen um. Dagegen führte die Fluorierung von $X-N=PCl_3$ -Derivaten nicht zu den gewünschten teil- oder perfluorierten

¹⁾ Phosphorverbindungen, 46. Mitteil. – 45. Mitteil.: *H. W. Roesky*, Inorg. nuclear Chem., im Druck.

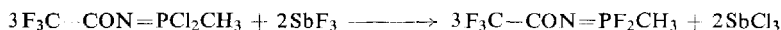
²⁾ *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Chem. Ber. **102**, 2319 (1969).

³⁾ *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 13 (1969); *M. Lustig*, Inorg. Chem. **8**, 443 (1969).

⁴⁾ *H. W. Roesky* und *W. Grosse Böwing*, Inorg. nuclear Chem. Letters **5**, 597 (1969).

⁵⁾ *H. W. Roesky* und *W. Grosse Böwing*, Z. Naturforsch. **24b**, 1250 (1969).

Verbindungen. Nach einem russischen Patent⁶⁾ lassen sich jedoch teilalkylierte Chlorverbindungen mit Antimontrifluorid in die entsprechenden Fluorverbindungen überführen, z. B.



Es war deshalb naheliegend, zunächst einmal Thiophosphoryl- und Phosphoryl-amide mit CH_3PCl_4 und CCl_3PCl_4 umzusetzen, z. B.



Dargestellte Thiophosphoryl- und Phosphorylverbindungen

Verbindung	Ausb. (%)	Sdp./Torr (Schmp.)	n_D^{20}	d_4^{20}
1 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	69	58.5–59.5°/0.02	1.4948	1.5984
2 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	75	73.5–74.5°/0.03	1.5404	1.6049
3 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	12	110–112°/0.03 (49–51°)		
4 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	16	77–80°/0.03 (76–78°)		
5 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	50	82–84°/0.02 (38–40°)		
6 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	28	76–78°/0.02 (23–24°)		
7 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	13	72–74°/0.03	1.4960	1.8277
8 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	23	78–79°/0.03	1.5223	1.8415
9 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{CCl}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	39	100–102°/0.03 (40–42°)		

Die entstandenen Alkylchlorphosphorverbindungen 1–9 (Tab.) sind destillierbare Verbindungen, die wesentlich weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind als die entsprechenden Ausgangsverbindungen.

Die Massenspektren von $\text{XN}=\text{PF}_3$ und $\text{XN}=\text{PF}_2\text{Cl}$ ergaben, daß diese Verbindungen als Monomere vorliegen. Nach *Kirsanov*⁷⁾ hängt das Entstehen monomerer oder dimerer Moleküle im wesentlichen von der Elektronegativität des Substituenten

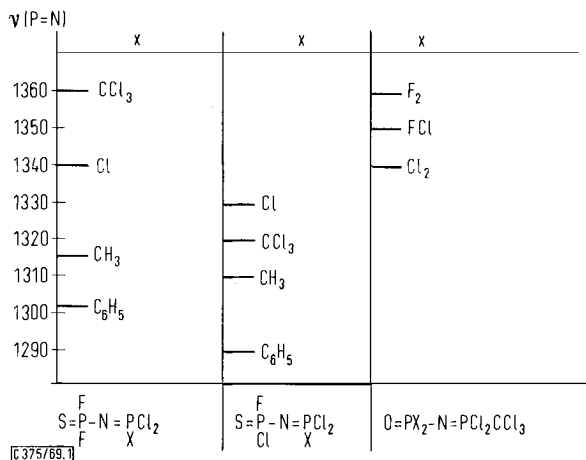
⁶⁾ S. Z. Ivin, K. V. Karavanov und V. V. Lysenko, Russ. Pat. 188967 (1965), C. A. 67, 63859r (1967).

⁷⁾ G. J. Derkach, J. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, V. J. Shevchenko und A. S. Shtepanek, Phosphazo-Verbindungen, Izdatelstvo Naukova Dumka Kiew 1965; M. Becke-Goehring, Fortschr. chem. Forsch. 10, 207 (1968).

X ab. Mit Substituenten, die die Basizität des Stickstoffs erhöhen, entstehen Phosphor-Stickstoff-Vierringe, z. B. $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2$ ⁸⁾ und $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ ⁹⁻¹¹⁾. Die besondere Stabilisierung des viergliedrigen Ringsystems verhindert offenbar die Ausbildung der Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung. Befinden sich am Stickstoff Gruppen mit Doppelbindung, z. B. $\text{S}=\text{PF}_2-$, $\text{O}=\text{PF}_2-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-$, so kann eine Stabilisierung der Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung durch Konjugationseffekte möglich werden. Nach *Schmutzler*⁹⁾ ist jedoch $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}=\text{NCH}_3$ monomer. Es hat keine konjugationsfähige Doppelbindung am Stickstoffatom und bildet somit eine Ausnahme. Auffallend ist beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}=\text{NCH}_3$ der hohe Schmelzpunkt und die niedrige P—F-Kopplungskonstante. Diese Daten sprechen mehr für einen Vierring. Weiterhin geplante Untersuchungen sollen zeigen, ob geeignete Substituenten am Stickstoff und Phosphor die Ausbildung des Vierrings oder die P=N-Doppelbindung begünstigen.

IR-Spektren

Aufgrund früherer Untersuchungen^{2,12)} an Verbindungen mit P=N-Doppelbindung bereitet die Zuordnung der sehr intensiven P=N-Bande bei den Verbindungen 1—9 keine Schwierigkeiten. Am einfachsten ist die Festlegung in den Spektren der Thiophosphorylverbindungen 4 und 5, weil dort zwischen 1360 und 1320/cm nur eine starke Bande auftritt. In den Thiophosphorylverbindungen 1—3 ist sie die beherrschende Bande, alle anderen Absorptionen in diesem Gebiet sind schwächer. In den Phosphorylderivaten 6—9 sind P=O- und P=N-Banden von ähnlicher Intensität, jedoch unterscheidet sich letztere deutlich von $\nu(\text{P}=\text{O})$ durch ihre breite Kontur.



P=N-Valenzschwingungsfrequenzen der dargestellten Thiophosphoryl- und Phosphoryldihalogenid-amide

8) A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock und H. T. Searle, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1825.

9) R. Schmutzler, Chem. Commun. **1965**, 19.

10) G. C. Dimitras, R. A. Kent und A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. **1964**, 1712.

11) R. Schmutzler, Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 5, S. 31, Butterworth's, London 1965.

12) W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).

Kürzlich zeigten wir²⁾, daß der Fluor-Chlor-Austausch in der Thiophosphorylgruppe einen geringeren frequenzerniedrigenden Effekt auf die P=N-Valenzschwingung ausübt als die entsprechende Substitution an der N=PF₃-Gruppe. Um den Einfluß der phosphorständigen Substituenten¹²⁾ näher zu untersuchen, haben wir in der Abbild. die P=N-Valenzschwingungsfrequenzen in Abhängigkeit der Substituenten aufgetragen. In den ersten beiden Spalten werden die Liganden am Stickstoff nicht geändert. Stark elektronenziehende Reste am Phosphor verstärken danach die P=N-Doppelbindung, daneben spielen jedoch Massen-Effekte und sterische Anordnungen eine wichtige Rolle. Beim sukzessiven Ersatz von Fluor gegen Chlor in der 3. Spalte der Abbild. beobachtet man die erwartete Frequenzerniedrigung.

Herrn Dr. E. Niecke danke ich für die Messung von ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch einen Trockenturm mit P₄O₁₀ geleitet. Die verwendeten Glas- bzw. Quarzgeräte wurden heiß zusammengesetzt. Die ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56/60 von Varian (äußerer Standard CFCl₃ bzw. (CH₃)₄Si), die IR-Spektren der Festkörper mit Nujol als Einbettungsmittel und Flüssigkeiten als kapillare Filme zwischen KBr-Platten (Spektrophotometer von Leitz) aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–9: In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 0.1 Mol *Alkylphosphorhalogenid* und 0.1 Mol *Thiophosphoryl-* oder *Phosphoryl-dihalogenid-amid* unter Rühren erhitzt. Nach beendetet HCl-Entwicklung (1–3 Stdn.) wird das Lösungsmittel erst im Wasserstrahlvak. und der noch verbleibende Rest i. Ölpumpenvak. abgezogen. Das entstandene Produkt wird fraktioniert destilliert. Ausbeuten und Kenndaten s. Tab.

N-Methyldichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (1): Aus CH₃PCl₄ und SPF₂NH₂.

CH₃Cl₂F₂NP₂S (231.9) Ber. C 5.18 H 1.30 Cl 30.57 F 16.38 N 6.04 P 26.71 S 13.82
Gef. C 5.1 H 1.3 Cl 31.2 F 16.2 N 6.1 P 26.2 S 13.6
Mol.-Gew. 237 (kryoskop. in Benzol)

¹⁹F-NMR: δ_F = 33.4 ppm (*J*_{AX} + *J*_{BX} = 1058 Hz).

¹H-NMR: δ_H = -2.95 ppm (*J*_{HP_B} = 16, *J*_{HP_A} = 1.6 Hz).

IR: ≈ 3000 s, ≈ 2910 s, 1398 m, 1315 sst, 1290 sst, 932 m, 885 sst (sh), 828 st, 773 st, 623 st, 557 sst, 503 s, 483 s, 452/cm m.

N-Methyldichlorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (2): Aus CH₃PCl₄ und SPFCINH₂.

CH₃Cl₃FNP₂S (248.4) Ber. C 4.83 H 1.22 Cl 42.82 F 7.65 N 5.64 P 24.94 S 12.90
Gef. C 4.6 H 1.2 Cl 41.7 F 7.9 N 5.5 P 23.4 S 13.1
Mol.-Gew. 249 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 3.05$ ppm ($J_{\text{FP}_A} = 1102$, $J_{\text{FP}_B} = 20.5$ Hz).

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -3.06$ ppm ($J_{\text{HP}_B} = 16.2$, $J_{\text{HP}_A} = 1.9$ Hz).

IR: ≈ 3020 s, ≈ 2930 s, 1400 m, 1310 sst, 1280 sst, 930 m, 900 st, 865 sst, 835 m, 822 m, 770 sst, 652 sst, 555 sst, 505 sst, 473 m, 413/cm m.

N-Methyldichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (3): Aus CH_3PCl_4 und SPCl_2NH_2 .

$\text{CH}_3\text{Cl}_4\text{NP}_2\text{S}$ (264.9) Ber. C 4.53 H 1.14 Cl 53.56 N 5.29 P 23.38 S 12.10

Gef. C 4.8 H 1.2 Cl 53.2 N 5.1 P 22.7 S 13.6

Mol.-Gew. 278 (kryoskop. in Benzol)

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -3.13$ ppm ($J_{\text{HP}_B} = 16$, $J_{\text{HP}_A} = 2$ Hz).

IR: ≈ 3000 s, ≈ 2910 s, 1398 st, 1280 sst, 926 st, 895 st, 812 st, 755 sst, 655 sst (sh), 560 sst, 510 sst, 478 sst, 453/cm m.

N-Trichlormethyldichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (4): Aus CCl_3PCl_4 und SPF_2NH_2 .

$\text{CCl}_5\text{F}_2\text{NP}_2\text{S}$ (335.3) Ber. C 3.58 Cl 52.87 F 11.23 N 4.18 P 18.48 S 9.56

Gef. C 4.2 Cl 51.6 F 11.2 N 4.3 P 18.8 S 9.7

Mol.-Gew. 334 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 32.75$ ppm ($|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 1070$ Hz).

IR: 1360 sst, 875 sst, 840 m, 780 sst, 740 m, 632 m, 600 sst, 525 st, 466 s, 423/cm sst.

N-Trichlormethyldichlorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (5): Aus CCl_3PCl_4 und SPFCINH_2 .

$\text{CCl}_6\text{FNP}_2\text{S}$ (351.8) Ber. C 3.41 Cl 60.48 F 5.40 N 3.98 P 17.60 S 9.12

Gef. C 3.4 Cl 59.7 F 5.7 N 4.0 P 17.7 S 9.3

Mol.-Gew. 324 (kryoskop. in Benzol)

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 2.66$ ppm ($J_{\text{FP}_A} = 1102$, $J_{\text{FP}_B} = 16$ Hz).

IR: 1320 sst, 925 s, 860 sst, 820 sst, 782 sst, 665 sst, 600 sst, 533 sst, 493 sst, 460—445/cm m.

N-Methyldichlorphosphoranyliden-phosphorylchloridfluorid-amid (6): Aus CH_3PCl_4 und OPFCINH_2 .

$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{FNOP}_2$ (232.4) Ber. C 5.17 H 1.30 Cl 45.77 F 8.18 N 6.03 P 26.66

Gef. C 4.9 H 1.3 Cl 44.3 F 8.8 N 6.1 P 25.9

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 30.25$ ppm ($J_{\text{FP}_A} = 1033$, $J_{\text{FP}_B} = 21.5$ Hz).

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -3.1$ ppm ($J_{\text{HP}_B} = 14.6$, $J_{\text{HP}_A} = 2.1$ Hz).

IR: ≈ 3220 m, ≈ 3100 s, ≈ 3000 m, ≈ 2920 m, 1360—1260 sst, 990 st, 930 st, 900—870 sst, 803 st, 740 sst, 580—550 sst, 485 s, 468/cm s.

N-Trichlormethyldichlorphosphoranyliden-phosphoryldifluorid-amid (7): Aus CCl_3PCl_4 und OPF_2NH_2 .

$\text{CCl}_5\text{F}_2\text{NOP}_2$ (319.2) Ber. C 3.76 Cl 55.53 F 11.90 N 4.39 P 19.41

Gef. C 3.9 Cl 57.9 F 11.1 N 4.1 P 18.6

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 69.0$ ppm ($|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 955$ Hz).

IR: 1360 sst, 1320 sst, 910 sst, 855 s, 785 sst, 610 sst, 540 sst, 475 m, 460/cm st.

N-Trichlormethylchlorphosphoranyliden-phosphorylchloridfluorid-amid (8): Aus CCl_3PCl_4 und $OPFCINH_2$.

CCl_6FNOP_2 (335.7) Ber. C 3.58 Cl 63.37 F 5.66 N 4.17 P 18.45
Gef. C 3.6 Cl 62.0 F 6.1 N 4.3 P 18.5

^{19}F -NMR: $\delta_F = 29.2$ ppm ($J_{FP_A} = 1041$, $J_{FP_B} = 19.5$ Hz).

IR: 1345 sst, 1285 st, 895 st, 775 st, 612 sst, 572 sst, 530 sst, 437/cm sst.

N-Trichlormethylchlorphosphoranyliden-phosphoryldichlorid-amid (9): Aus CCl_3PCl_4 und $OPCl_2NH_2$.

CCl_7NOP_2 (352.0) Ber. C 3.41 Cl 70.48 N 3.98 P 17.59
Gef. C 3.5 Cl 68.4 N 4.0 P 18.3

IR: 1335 sst, 1265 st, 1030 s, 970 s, 855 s, 785 sst, 610 sst, 665 sst, 535 sst, 502 sst, 448/cm s.

[375/69