

## Darstellung von (Trifluormethylseleno)phosphoryl-dichlorid und Thiocarbonyl-bromid-fluorid

Alois Haas\* und Jerzy Mikolajczak<sup>1)</sup>

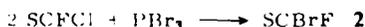
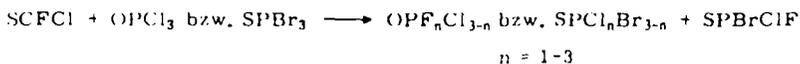
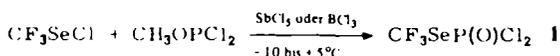
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 7. August 1980

### Syntheses of (Trifluoromethylseleno)phosphoryl Dichloride and Thiocarbonyl Bromide Fluoride

In the presence of  $SbCl_5$  or  $BCl_3$   $CF_3SeCl$  reacts with  $CH_3OPCl_2$  to form  $CF_3SeP(O)Cl_2$  (1). Halogen exchange reactions of  $SCFCl$  occur with  $OPCl_3$  or  $SPBr_3$  to give  $OPF_nCl_{3-n}$  or  $SPCl_nBr_{3-n}$  ( $n = 1-3$ ) as well as  $SPBrClF$ . The reaction of  $SCFCl$  with  $PBr_3$  leads to  $SCBrF$  (2).

Umsetzungen von  $CF_nCl_{3-n}SeCl$  mit  $ROPCl_2$  ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) führen zu  $CF_nCl_{3-n}SP(O)Cl_2$  ( $n = 0-3$ ) und einer Reihe von Nebenprodukten. Die Thermolyse von  $CF_nCl_{3-n}SP(O)Cl_2$  liefert  $P(O)Cl_3$ ,  $SCF_nCl_{2-n}$  ( $n = 1, 2$ ) sowie  $P(O)F_3$ . Letzteres entsteht vermutlich durch Fluorierung von  $OPCl_3$  durch  $SCF_nCl_{2-n}$ . Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Umsetzungen auf  $CF_3SeCl$  zu übertragen und die Fluorierungseigenschaften von  $SCF_nCl_{2-n}$  gegenüber Phosphorhalogeniden zu studieren.



Mit  $CH_3OPCl_2$  reagieren  $CF_3SeCl$  bzw.  $CF_3SeBr$  bei 100 bzw. 20°C nur in untergeordnetem Maße zu  $CF_3SeP(O)Cl_2$ ; Hauptprodukt ist  $CF_3SeSeCF_3$ . Setzt man aber stöchiometrische Mengen  $SbCl_5$  oder  $BCl_3$  zu, dann wird bei -30 bis -10°C hauptsächlich  $CF_3SeP(O)Cl_2$  (1) gebildet. Das farblose, hydrolyseempfindliche, flüssige  $CF_3SeP(O)Cl_2$  zersetzt sich bei 20°C langsam zu  $CF_3SeCl$  und nicht näher untersuchten Phosphorylverbindungen. Die am Beispiel der Umsetzung von  $SCFCl$  mit  $OPCl_3$  bzw.  $SPCl_3$  bzw.  $SPBr_3$  studierten Umhalogenierungen haben gezeigt, daß mit  $OPCl_3$  ein Fluor-Chlor-Austausch zu  $OPF_nCl_{3-n}$  erfolgt. Werden molare Mengen bei 150°C umgesetzt, so nimmt die Ausbeute mit steigendem  $n$  ab. Mit  $SPBr_3$  dagegen tritt unter den gleichen Reaktionsbedingungen hauptsächlich ein Chlor-Brom-Austausch ein und in geringem Maße entsteht  $SPBrClF$ . Der Umsatz beträgt für  $OPCl_3$  etwa 30 und für  $SPBr_3$  etwa 50%. Durch Umhalogenierung von  $SCFCl$  mit  $PBr_3$  im Molverhältnis 2:1 gelingt es, die noch fehlende Verbindung  $SCBrF$  (2) der Reihe  $SCFX$  ( $X = F, Cl, Br$ ) zu synthetisieren. Die bei 20°C sich rasch zersetzende Substanz ist in 90proz. Reinheit isoliert und <sup>19</sup>F-NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert worden.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen CsI-Platten; Gasspektren in einer 10 cm langen Gasküvette mit KBr-Fenstern): Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 125. Schwache

Banden und Schultern werden nicht angegeben. – NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer.  $^{19}\text{F}$ : Innerer Standard  $\text{C}_6\text{F}_6$  (Werte auf  $\text{CFCl}_3$  umgerechnet);  $^{31}\text{P}$ : Äußerer Standard 95proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $^{77}\text{Se}$ : Äußerer Standard  $\text{SeOCl}_2$ . Negatives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Varian MAT-Massenspektrometer Modell CH 7, 70 eV, 100  $\mu\text{A}$ . Bei allen Bruchstücken mit isotopen Nucleiden oder deren Kombinationen beschreibt der Wert  $m/e$  jeweils die Isotopenspitze.

(Trifluormethylseleno)phosphoryl-dichlorid (1): In einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr, werden zu einer Lösung von 18.4 g (100 mmol)  $\text{CF}_3\text{SeCl}$  in 50 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren (Magnetrührer) 11.8 g (100 mmol)  $\text{BCl}_3$  einkondensiert. Hierzu werden 13.3 g (100 mmol)  $\text{CH}_3\text{OPCl}_2$ , gelöst in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bei  $-10$  bis  $+5^\circ\text{C}$  zugetropft. Anschließend wird auf  $15^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 h weitergerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand bei 0.005 Torr fraktionierend kondensiert. In einer auf 10 bis  $12^\circ\text{C}$  gekühlten Falle kondensieren 25.1 g (94%) farbloses 1. Sdp.  $5-10^\circ\text{C}/0.005$  Torr, Schmp.  $-78$  bis  $-76^\circ\text{C}$ .

IR ( $-196^\circ\text{C}$ ): 1250 (vs), 1160 (vs, br), 1085 (vs), 1074 (vs), 764 (s), 742 (s), 620 (m), 572 (vs), 538 (vs), 416 (m). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 27.4$  (d,  $J = 8$  Hz;  $\text{CF}_3$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -12.5$ . –  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 715.0$ . – MS:  $m/e = 266$ ,  $\text{M}^+$  (13%); 231,  $\text{M}^+ - \text{Cl}$  (1.8); 200,  $\text{M}^+ - \text{PCl}$  (7.6); 181,  $\text{CF}_2\text{SeOCl}^+$  (6.4); 165,  $\text{CF}_3\text{SeO}^+$  (32); 162,  $\text{CFSeOCl}^+$  (8.4); 149,  $\text{CF}_3\text{Se}^+$  (19.2); 130,  $\text{SePF}^+$  oder  $\text{SeCF}_2^+$  (40.4); 117,  $\text{POCl}_2^+$  (69.3); 115,  $\text{SeCl}^+$  (9.1); 111,  $\text{PSe}^+$  oder  $\text{FCSe}^+$  (9); 101,  $\text{PCl}_2^+$  (8.7); 85,  $\text{CF}_2\text{Cl}^+$  (16.4); 80,  $\text{Se}^+$  (40.4); 69,  $\text{CF}_3^+$  (100); 66,  $\text{PCl}^+$  (6.5); 50,  $\text{CF}_2^+$  (5.6); 47,  $\text{PO}^+$  (24.6).

$\text{CCl}_2\text{F}_3\text{OPSe}$  (265.2) Ber. C 4.51 P 11.65 Gef. C 4.96 P 10.17

Umsetzungen von  $\text{CF}_3\text{SeX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{CH}_3\text{OPCl}_2$ : In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer, werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Argon-Atmosphäre) 10 bis 20 mmol  $\text{CH}_3\text{OPCl}_2$  mit 10 mmol  $\text{CF}_3\text{SeX}$  unter Rühren umgesetzt.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopisch werden im Reaktionsgemisch die ungefähren Anteile an  $\text{CF}_3\text{SeP}(\text{O})\text{Cl}_2$  (1) und  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  ermittelt. In nachfolgender Tabelle werden Menge der eingesetzten Reaktionspartner, Produkte, Reaktionstemperatur und -zeit angegeben.

Tab.: Umsetzungen von  $\text{CF}_3\text{SeX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{CH}_3\text{OPCl}_2$

$\text{CF}_3\text{SeX}$ , X g (mmol)	$\text{CH}_3\text{OPCl}_2$ g (mmol)	Temp., $^\circ\text{C}$ (Zeit, h)	$\text{CF}_3\text{SeP}(\text{O})\text{Cl}_2^{\text{f}}$ %	$(\text{CF}_3\text{Se})_2^{\text{f}}$ %	zusätzliche Produkte
$\text{Cl}^{\text{a}}$ 1.83 (10)	2.7 (20)	$-30$ (3)	64	36	$\text{POCl}_3^{\text{d}}$ , $\text{CH}_3\text{Cl}^{\text{e}}$ , $\text{CH}_3\text{OPCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$
$\text{Br}^{\text{a}}$ 2.29 (10)	2.7 (20)	$-30$ (3)	90	10	$\text{POCl}_3^{\text{d}}$ , $\text{CH}_3\text{Br}^{\text{e}}$ , $\text{CH}_3\text{OPCl}_2 \cdot \text{SbCl}_5$
$\text{Cl}^{\text{b}}$ 0.55 (3)	0.41 (3)	100 (3)	17	83	$\text{POCl}_3^{\text{d}}$ , $\text{CH}_3\text{Cl}^{\text{e}}$
$\text{Br}^{\text{b}}$ 0.69 (3)	0.41 (3)	20 (3–4)	34	66	$\text{POCl}_3^{\text{d}}$ , $\text{CH}_3\text{Br}^{\text{e}}$
$\text{Cl}^{\text{b,c}}$ 0.55 (3)	0.41 (3)	$-10$ (3)	100	–	$\text{CH}_3\text{Cl}^{\text{e}}$

$^{\text{a}}$ ) Zugabe von 3.0 g (10 mmol)  $\text{SbCl}_5$ . –  $^{\text{b}}$ ) Reaktion in einem abgeschmolzenen NMR-Proberöhrchen in  $\text{C}_6\text{F}_6$  durchgeführt. –  $^{\text{c}}$ ) Zugabe von 0.35 g (3 mmol)  $\text{BCl}_3$ . –  $^{\text{d}}$ )  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopisch charakterisiert. –  $^{\text{e}}$ ) IR-Spektroskopisch nachgewiesen. –  $^{\text{f}}$ )  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopisch ermittelt.

*Umsetzungen von SCFCl mit OPCl<sub>3</sub> bzw. SPBr<sub>3</sub>*: In einer starkwandigen Glasbombe (Außendurchmesser 6 mm, Länge ca. 20 cm) werden 0.307 g (2 mmol) OPCl<sub>3</sub> und 0.197 g (2 mmol) SCFCl bei -196 °C zusammenkondensiert. Die Probe wird entgast und so abgeschmolzen, daß ein Reaktionsraum von 6 bis 7 cm verbleibt. Anschließend wird in einem Ölbad auf 150 °C (20 h) erhitzt. Das rotbraun gefärbte Reaktionsgemisch wird <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnten nachfolgende Produkte nachgewiesen werden. OPCl<sub>2</sub>F [ $\delta = -0.5$  (d,  $J = 1191$  Hz) ( $\approx 22.4\%$ )], OPClF<sub>2</sub> [ $\delta = 12.7$  (t,  $J = 1145$ ) ( $\approx 6.5\%$ )], OPF<sub>3</sub> [ $\delta = 34.8$  (q,  $J = 1072$ ) ( $\approx 1.2\%$ )], OPCl<sub>3</sub> [ $\delta = -2.21$  ( $\approx 69.9\%$ )].

Die mit SPBr<sub>3</sub> analog durchgeführte Umsetzung liefert ein braun-schwarz gefärbtes Reaktionsgemisch mit nachfolgender Produktzusammensetzung: 10% SPBr<sub>3</sub> ( $\delta = 99.6$ ),  $\approx 10\%$  SPBr<sub>2</sub>Cl ( $\delta = 60.2$ ),  $\approx 10\%$  SPBrCl<sub>2</sub> ( $\delta = 12.9$ ),  $\approx 50\%$  SPCl<sub>3</sub> ( $\delta = -30.5$ ),  $\approx 15\%$  SPBrClF ( $\delta = -5.4$  d,  $J = 950$  Hz). - <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = 62.4$  d.

*Thiocarbonyl-bromid-fluorid (2)*: In einem Cariusrohr (Außendurchmesser 35 mm, Länge 40 cm) werden 13.6 g (50 mmol) PBr<sub>3</sub> und 9.85 g (100 mmol) SCFCl bei -196 °C einkondensiert. Es wird auf 125 bis 130 °C (26 h) erhitzt und anschließend das Reaktionsgemisch in eine auf -90 °C gekühlte Falle i. Vak. kondensiert. Das Kondensat wird mittels einer Drehbandkolonne fraktioniert, wobei 4.8 g (34%) SCBrF (2) bei 4 bis 8 °C/100 Torr überdestillieren. Es ist in der Gas- und Flüssigphase gelbgefärbt. Das sich bei 20 °C rasch zersetzende Produkt konnte lediglich <sup>19</sup>F-NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert werden. Die untersuchte Probe war etwa 90% <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -119.2$  (s, F). - MS:  $m/e = 142$  (M<sup>+</sup>), 123 (M<sup>+</sup> - F), 91 (CBr<sup>+</sup>), 63 (M<sup>+</sup> - Br). Aus dem Massenspektrum kann geschlossen werden, daß SCFCl, (S - CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und PCl<sub>3</sub> die Hauptverunreinigungen sind.

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Boczna 5, 90-362 Lodz/Polen.

<sup>2)</sup> A. Haas und D. Winkler, Z. Anorg. Allg. Chem., i. Druck.