

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

Alois Haas* und Jerzy Mikolajczak¹⁾

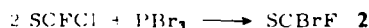
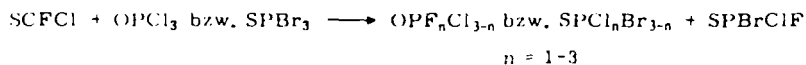
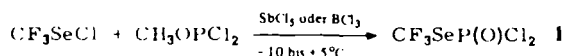
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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 ¹⁹F-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}F : Innerer Standard C_6F_6 (Werte auf CFCl_3 umgerechnet); ^{31}P : Äußerer Standard 95proz. H_3PO_4 ; ^{77}Se : Äußerer Standard SeOCl_2 . Negatives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Varian MAT-Massenspektrometer Modell CH 7, 70 eV, 100 μA . 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) CF_3SeCl in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 unter Rühren (Magnetrührer) 11.8 g (100 mmol) BCl_3 einkondensiert. Hierzu werden 13.3 g (100 mmol) CH_3OPCl_2 , gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , bei -10 bis $+5^\circ\text{C}$ zugetropft. Anschließend wird auf 15°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°C gekühlten Falle kondensieren 25.1 g (94%) farbloses 1. Sdp. $5-10^\circ\text{C}/0.005$ Torr, Schmp. -78 bis -76°C .

IR (-196°C): 1250 (vs), 1160 (vs, br), 1085 (vs), 1074 (vs), 764 (s), 742 (s), 620 (m), 572 (vs), 538 (vs), 416 (m). – ^{19}F -NMR: $\delta = 27.4$ (d, $J = 8$ Hz; CF_3). – ^{31}P -NMR: $\delta = -12.5$. – ^{77}Se -NMR: $\delta = 715.0$. – MS: $m/e = 266$, 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, CF_3SeO^+ (32); 162, CFSeOCl^+ (8.4); 149, CF_3Se^+ (19.2); 130, SePF^+ oder SeCF_2^+ (40.4); 117, POCl_2^+ (69.3); 115, SeCl^+ (9.1); 111, PSe^+ oder FCSe^+ (9); 101, PCl_2^+ (8.7); 85, CF_2Cl^+ (16.4); 80, Se^+ (40.4); 69, CF_3^+ (100); 66, PCl^+ (6.5); 50, CF_2^+ (5.6); 47, 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 CF_3SeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit CH_3OPCl_2 : In einem 100-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Innenthermometer und Magnetrührer, werden in 20 ml CH_2Cl_2 (Argon-Atmosphäre) 10 bis 20 mmol CH_3OPCl_2 mit 10 mmol CF_3SeX unter Rühren umgesetzt. ^{19}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 CF_3SeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit CH_3OPCl_2

CF_3SeX , X g (mmol)	CH_3OPCl_2 g (mmol)	Temp., $^\circ\text{C}$ (Zeit, h)	$\text{CF}_3\text{SeP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ¹⁾ %	$(\text{CF}_3\text{Se})_2$ ²⁾ %	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	–	$\text{CH}_3\text{Cl}^{\text{e)}$

^{a)} Zugabe von 3.0 g (10 mmol) SbCl_5 . – ^{b)} Reaktion in einem abgeschmolzenen NMR-Proberöhrchen in C_6F_6 durchgeführt. – ^{c)} Zugabe von 0.35 g (3 mmol) BCl_3 . – ^{d)} ^{31}P -NMR-Spektroskopisch charakterisiert. – ^{e)} IR-Spektroskopisch nachgewiesen. – ¹⁾ ^{19}F -NMR-Spektroskopisch ermittelt.

Umsetzungen von SCFCl mit OPCl₃ bzw. SPBr₃: In einer starkwandigen Glasbombe (Außendurchmesser 6 mm, Länge ca. 20 cm) werden 0.307 g (2 mmol) OPCl₃ 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 ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnten nachfolgende Produkte nachgewiesen werden. OPCl₂F [$\delta = -0.5$ (d, $J = 1191$ Hz) ($\approx 22.4\%$)], OPClF₂ [$\delta = 12.7$ (t, $J = 1145$) ($\approx 6.5\%$)], OPF₃ [$\delta = 34.8$ (q, $J = 1072$) ($\approx 1.2\%$)], OPCl₃ [$\delta = -2.21$ ($\approx 69.9\%$)].

Die mit SPBr₃ analog durchgeführte Umsetzung liefert ein braun-schwarz gefärbtes Reaktionsgemisch mit nachfolgender Produktzusammensetzung: 10% SPBr₃ ($\delta = 99.6$), $\approx 10\%$ SPBr₂Cl ($\delta = 60.2$), $\approx 10\%$ SPBrCl₂ ($\delta = 12.9$), $\approx 50\%$ SPCl₃ ($\delta = -30.5$), $\approx 15\%$ SPBrClF ($\delta = -5.4$ d, $J = 950$ Hz). - ¹⁹F-NMR: $\delta = 62.4$ d.

Thiocarbonyl-bromid-fluorid (2): In einem Cariusrohr (Außendurchmesser 35 mm, Länge 40 cm) werden 13.6 g (50 mmol) PBr₃ 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 ¹⁹F-NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert werden. Die untersuchte Probe war etwa 90% z. - ¹⁹F-NMR: $\delta = -119.2$ (s, F). - MS: $m/e = 142$ (M⁺), 123 (M⁺ - F), 91 (CBr⁺), 63 (M⁺ - Br). Aus dem Massenspektrum kann geschlossen werden, daß SCFCl, (S - CF₂)₂ und PCl₃ die Hauptverunreinigungen sind.

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

²⁾ A. Haas und D. Winkler, Z. Anorg. Allg. Chem., i. Druck.