

Umsetzungen von CF_3XXCF_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit Phosphorigsäureestern

Alois Haas* und Andrzej Łopusiński¹⁾

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

Eingegangen am 7. April 1981

Reactions of CF_3XXCF_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) with the Esters of Phosphoric Acid

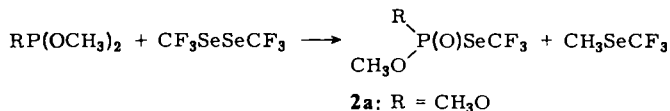
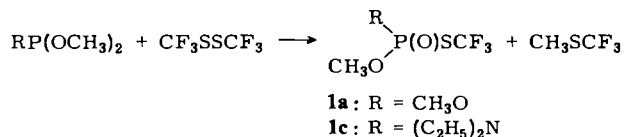
Reactions of CF_3SSCF_3 with $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PR}$ give $\text{CF}_3\text{SP}(\text{O})(\text{OCH}_3)\text{R}$ [**1a**: $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$, **1c**: $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$]. Similarly $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ reacts with $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ to form the corresponding $\text{CF}_3\text{SeP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (**2a**). If CF_3SSCF_3 is combined with $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ good yields of $\text{CF}_3\text{SP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (**1b**) are obtained. On heating **1b** decomposes to $\text{FP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. IR and ^{19}F NMR data of the newly prepared substances are presented.

Das einzige bisher bekannte CF_3S -Derivat eines Phosphorsäureesters wurde 1970 durch Umsetzung von CF_3SCl mit $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ bei -65°C erhalten²⁾:

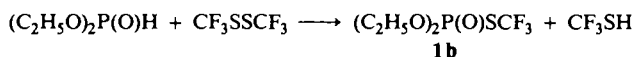


Diese im Sinne einer Arbusov-Reaktion ablaufende Umsetzung ist generell anwendbar, wie *Michalski* und Mitarbeiter zeigen konnten. Aufgrund eingehender Untersuchungen der Reaktionen von organischen (RSCl) und Oxophosphoranosulfonylchloriden [$\text{>P}(\text{O})\text{SCl}$] mit $\text{R}'_3\text{P}$ konnte der Reaktionsablauf erklärt und das Entstehen der einzelnen Produkte verstanden werden^{3–5)}. Eine zusätzliche Methode zur Synthese von $\text{CF}_3\text{SP}(\text{O})(\text{OR})_2$ ist die Alkohololyse von $\text{CF}_3\text{SP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ⁶⁾ mit Alkoholen, wie z. B. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

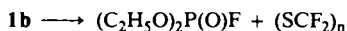
Die bekannte starke Nucleophilie von PR'_3 gegenüber Disulfanen, Diselenen, Thiosulfonsäureestern, Bunte Salze, Thiocyanate usw.^{7,8)} veranlaßte uns, Phosphorigsäureester mit CF_3SSCF_3 bzw. $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ umzusetzen. Die Reaktionen verlaufen in CH_2Cl_2 bei -80°C in guten Ausbeuten.



Ähnlich reagiert CF_3SSCF_3 mit $\text{R}^1\text{R}^2\text{P}(\text{O})\text{H}$ ohne Lösungsmittel bei 10 bis 20°C zu **1b**.



Die mit 70 bis 80% anfallenden Ester sind farblose Flüssigkeiten, die thermisch nicht sehr stabil sind. Beim Aufbewahren bei 20°C bzw. rascher beim Erwärmen zersetzen sie sich zu entsprechenden Fluorphosphorsäureestern, z. B.:

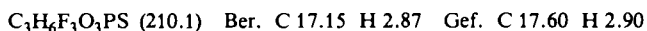


Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (Flüssigkeiten als Kapillarfilm): Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325, schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – NMR-Spektren: Bruker HX 60/5 Spektrometer. – ^{19}F (innerer Standard CFCl_3): Bruker WM 250. – ^{31}P (äußerer Standard 95proz. H_3PO_4): positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung.

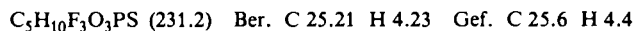
Dimethyl-S-(trifluormethyl)thiophosphat (1a): 6.2 g (4.9 mmol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$, gelöst in 5 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 , werden langsam unter Rühren bei -75°C zu 10.1 g (5.0 mmol) CF_3SSCF_3 , gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , zugetropft und anschließend während ca. 50 min auf 20°C erwärmt. Nach weiterem Rühren bei 20°C wird das Reaktionsgemisch i. Vak. fraktioniert. Ausb. 8.3 g (80%), Sdp. $26-28^\circ\text{C}/2$ Torr (Lit.²⁾ Sdp. $46-47^\circ\text{C}/10$ Torr. – IR: 2980 (m), 1460 (m), 1285 (vs), 1160 (vs), 1150 (vs), 1030 (vs), 843 (m), 795 (s), 755 (s), 575 (m), 540 (s), 425 (m). – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SCF}_3) = +33.0$ (d). – ^{31}P -NMR: $\delta = +16.37$ (qu), $^3J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 7.44$ Hz.



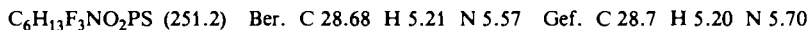
Im Vorlauf konnte CF_3SCH_3 ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SCF}_3) = +42.8$ (qu), $^4J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 0.5$ Hz (Lit.⁹⁾ $\delta(\text{SCF}_3) = +45.0$.

Diethyl-S-(trifluormethyl)thiophosphat (1b): In magnetisch gerührte 12.12 g (6.0 mmol) CF_3SSCF_3 werden bei -20°C 6.9 g (5.0 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ eingetropft. Die Temp. wird innerhalb von 20 min auf 15°C erhöht, wobei unter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion einsetzt. Mit einem Kühlbad wird die Temp. auf 18 bis 20°C gehalten. Das während der Reaktion sich bildende Gas wurde in einer Kühlfalle gesammelt und ^{19}F -NMR-spektroskopisch als CF_3SH identifiziert. $\delta(\text{SCF}_3) = +30.4$ (CH_2Cl_2) (Lit.¹⁰) $\delta(\text{SCF}_3) = +31.9$.

Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei $18-20^\circ\text{C}$ weitergerührt und fraktioniert. Ausb. 8.49 g (71%), Sdp. $32^\circ\text{C}/0.05$ Torr. – IR: 2980 (m), 1475 (m), 1443 (m), 1390 (s), 1370 (s), 1270 (vs), 1155 (vs), 1110 (vs), 885 (m), 795 (s), 760 (s), 755 (s), 555 (s), 575 (s), 540 (m). – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SCF}_3) = +32.81$ (d). – ^{31}P -NMR: $\delta = +13.35$ (qu), $^3J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 7.47$ Hz.



(Diethylamido)methyl-S-(trifluormethyl)thiophosphat (1c): 8.0 g (4.8 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{OCH}_3)_2$ und 9.9 g (4.9 mmol) CF_3SSCF_3 wurden, wie vorstehend angegeben, bei -80°C zu **1c** umgesetzt. Ausb. 9.0 g (74%), Sdp. $48-50^\circ\text{C}/0.2$ Torr. – IR: 2980 (m), 1468 (m), 1385 (s), 1220 (vs), 1210 (s), 1145 (vs), 1110 (vs), 1028 (vs), 958 (m), 805 (m), 790 (m), 708 (m), 580 (s). – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SCF}_3) = +32.16$ (d). – ^{31}P -NMR: $\delta = +21.6$ (qu), $^3J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 6.1$ Hz.



Dimethyl-Se-(trifluormethyl)selenophosphat (2a): Wie bei **1a** angegeben, werden 0.9 g (0.72 mmol) $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ mit 2.16 g (0.73 mmol) $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ in 10 ml CH_2Cl_2 zu **2a** umgesetzt. Ausb. 1.28 g (69%), Sdp. $18-20^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – IR: 2960 (m), 1450 (s), 1270 (vs), 1145 (vs), 1100 (vs), 1135 (vs), 850 (s), 735 (s), 758 (s), 520 (m). – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SeCF}_3) = +28.65$ (d). – ^{31}P -NMR: $\delta = +15.5$ (qu), $^3J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 5.8$ Hz, $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 412.2$ Hz.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_3\text{PSe}$ (257.0) Ber. C 14.02 H 2.35 Gef. C 15.30 H 2.90

Im Vorlauf konnte Methyl(trifluormethyl)selenid nachgewiesen werden. ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SeCF}_3) = +35.16$ (g), $^4J(^{19}\text{F}-^1\text{H}) = 0.5$ Hz.

Thermische Zersetzung von 1b: Destilliert man **1b** bei $32-35^\circ\text{C}/0.05$ Torr, so erfolgt keinerlei Zersetzung. Steigert man aber die Temp. auf 65 bis $71^\circ\text{C}/15$ Torr, so erfolgt teilweiser Zerfall zu $\text{FP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wobei das zusätzlich anfallende SCF_2 abgesaugt wird. Während eines Destillationsprozesses bildet sich $\text{FP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das im Destillat NMR-spektroskopisch bis zu etwa 20% nachgewiesen wurde. – ^{19}F -NMR: $\delta(\text{F}) = +76.8$ (d). – ^{31}P -NMR: $\delta = -8.01$, $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 971.2$ Hz (Lit.¹¹) $\delta(^{19}\text{F}) = +77.5$; $\delta(^{31}\text{P}) = -11.0$, $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 977$ Hz.

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

²) Y. O. El. Nigumi und H. J. Emeléus, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 3213 (1970).

³) J. Ormelańczuk, P. Kielbasinski, J. Michalski, J. Mikolajczak, M. Mikolajczyk und A. Skowrońska, Tetrahedron **31**, 2809 (1975), und dort zitierte Literatur.

⁴) A. Skowrońska, J. Mikolajczak und J. Michalski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 791.

⁵) A. Haas und D. Winkler, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 68 (1980).

⁶) A. Haas und W. Kortmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁷) J. Michalski und J. Wiczorkowski, Bull. Acad. Pol. Sci. Cl 3 **4**, 279 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 4266 (1957)]; Bull. Acad. Pol. Sci. Cl 3 **5**, 917 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 6157 (1958)]; J. Chem. Soc. **1960**, 885; J. Michalski, J. Wiczorkowski und T. Modro, Roczn. Chem. **32**, 1409 (1958) [Chem. Abstr. **53**, 15951 (1959)]; J. Chem. Soc. **1960**, 1665.

⁸) D. N. Harpp, D. K. Ash und R. A. Smith, J. Org. Chem. **45**, 5155 (1980), und dort zitierte Literatur.

⁹) Shin-Liang Yu, D. T. Sauer und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **13** (2), 484 (1974).

¹⁰) N. R. Zack und J. M. Shreeve, Synth. Commun. **4** (4), 233 (1974).

¹¹) R. Schmutzler, J. Chem. Soc. 4551 (1964).