Synthese von Phosphor-oxy-Halogeniden

Von W. Haubold und E. Fluck

Inhaltsübersicht. Es wird eine allgemeine Methode zur Darstellung von Phosphor-oxy-Halogeniden aus Thiophosphorsäureestern beschrieben.

Synthesis of phosphorus oxy halides

Abstract. A general method for the preparation of phosphorus oxy halides from thiophosphoric esters is described.

Bei der Chlorierung von $(C_2H_5O)P(S)F(NCS)$ erhielten Derkach et al. $ClP(O)F(NCCl_2)$[1]. Die Umsetzung verläuft nach den beiden Teilgleichungen (1a) und (1b), die die Überführung des Thiophosphorsäureesters in ein Phosphorsäurechlorid bzw. die Umwandlung der Isothiocyanatgruppe in die Isocyaniddichloridgruppe[2]) beschreiben.

$$\underset{\text{I}}{(C_2H_5O)P(S)F(NCS)} + 2\,Cl_2 \rightarrow \underset{\text{II}}{ClP(O)F(NCS)} + SCl_2 + C_2H_5Cl \qquad (1a)$$

$$\underset{\text{II}}{ClP(O)F(NCS)} + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{III}}{ClP(O)F(NCCl_2)} + SCl_2. \qquad (1b)$$

Es ist jedoch nicht möglich, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß das Zwischenprodukt II isoliert werden kann. Der Reaktionsverlauf bei der Chlorierung läßt sich mit Hilfe der ^{31}P-NMR-Spektroskopie leicht verfolgen, da die chemischen Verschiebungen von I und III bekannt sind und die chemische Verschiebung des postulierten, bislang unbekannten Zwischenprodukts II abgeschätzt werden kann[3]). Bei einem Versuch, unter milden Bedingungen und unter Verwendung einer genau eingestellten Lösung von Chlor in CCl_4 Phosphoryl-chlorid-fluorid-isothiocyanat (II) darzustellen, wurde beobachtet, daß auch unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen aus I lediglich III in meßbaren Konzentrationen gebildet wird. Bei Anwendung eines Unterschusses an Chlor liegt im Reaktionsgemisch III neben unverändertem I vor.

[1]) Zh. M. Ivanova, E. A. Stukalo u. G. I. Derkach, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **37**, 1144 (1967); C. A. **68**, 2664x (1968); vgl. auch G. I. Derkach u. Zh. M. Ivanova, Z. Chem. **9**, 369 (1969).

[2]) E. Fluck u. F. L. Goldmann, Z. anorg. allg. Chem. **356**, 307 (1968).

[3]) E. Fluck, Z. Naturforsch. **19b**, 869 (1964).

Die durch Teilgleichung (1a) beschriebene Überführung einer P=S-Gruppe in eine P=O-Gruppe und die gleichzeitige Substitution der Estergruppe durch Chlor kann nach Gl. (2) auf zahlreiche andere Thiophosphorsäureester übertragen und zur Synthese von Phosphor-oxy-Halogeniden verwendet werden. Der Reaktionsweg bietet besonders bei der Darstellung einer Reihe von Phosphor-oxy-chloridfluoriden Vorteile gegenüber anderen Verfahren zu deren Synthese, da die nach Gl. (2) als Ausgangsverbindungen benötigten Thiophosphorsäureester stabiler und in besseren Ausbeuten zugänglich sind als die sonst einzusetzenden Phosphorsäurederivate[4])[5]). Tab. 1 verzeichnet die Ausbeuten und die Eigenschaften der nach Gl. (2) dargestellten Phosphor-oxy-Halogenide (V), Tab. 2 die Eigenschaften der als Ausgangsmaterialien verwendeten Thiophosphorsäureester (IV).

Tabelle 1
Darstellung und Eigenschaften von Phosphoroxy-Halogeniden

$$\underset{\text{IV}}{(RO)P(S)R'R''} + 2\,Cl_2 \rightarrow \underset{\text{V}}{ClP(O)R'R''} + SCl_2 + RCl \qquad (2)$$

(ist R' = NCS, wird die Gruppe bei der Chlorierung in $-NCCl_2$ übergeführt)

Ausgangsmaterial IV	Produkt V	Ausbeute	Siedepunkt °C (Torr)	Chem. Verschiebung $\delta^{31}P$ [ppm] 85% H_3PO_4 als Standard	Chem. Verschiebung $\delta^{19}F$ [ppm] CF_3COOH als Standard	Kopplungskonstante J_{PF}[Hz]
n-PrOP(S)F_2	OPF_2Cl	40%	extrapoliert aus Dampfdruckkurve 3–5 °C	+13,5	−33,2	1140
$(EtO)_2P(S)F$	EtOP(O)FCl	90%	27° (12)	+4,2	−34,8	1082
$C_6H_5P(S)F(OEt)$	$C_6H_5P(O)FCl$	80%	95–98° (15)	−29,0	−41,7	1130
$C_6H_5NHP(S)F(OEt)$	$C_6H_5NHP(O)FCl$	30%	125–127° (1)	−2,4	−47,0	1064
EtOP(S)F(NCS)	$ClP(O)F(NCCl_2)$	70%	60–65° (18)	+8,0	−42,5	1060
$(EtO)_2P(S)NCS$	$EtOP(O)Cl(NCCl_2)$	50%	89–96° (5)	+3,8	–	–
$(EtO)_3PS$	$(EtO)_2POCl$	50%	63–67° (12)	−4,1	–	–
$C_6H_5P(S)(OEt)NCS$	$C_6H_5P(O)Cl(NCCl_2)$, daneben $C_6H_5P(O)Cl_2$			−18,0 −34,0	– –	– –

Arbeitsvorschrift

Eine Mischung des Thiophosphorsäureesters(IV) mit dem gleichen Volumen CCl_4 wird auf 0–5 °C gekühlt. Unter Rühren wird zunächst Chlor über, dann in die Lösung eingeleitet. Ein größerer Chlorüberschuß sollte vermieden werden. Nach Beendigung der Umsetzung

[4]) Zh. M. Ivanova u. A. V. Kirsanov, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **35**, 1974 (1965); C. A. **64**, 6680e (1966).

[5]) H. S. Booth and F. B. Dutton, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2937 (1939); C. Stölzer u. A. Simon, Chem. Ber. **93**, 1323 (1960).

Tabelle 2
Ausgangsmaterialien und deren Vorstufen zur Synthese von Phosphor-oxy-Halogeniden nach Gl.(2)

Verbindung	Siedepunkt °C (Torr)	Chem. Verschiebung $\delta^{31}P$ [ppm] 85% H_3PO_4 als Stand.	Chem. Verschiebung $\delta^{19}F$ [ppm] CF_3COOH als Stand.	Kopplungskonstante J_{PF} [Hz]
$MeOP(S)F_2$[a]	kondensiert bei 20 Torr in −80° Kühlfalle	−52,8	−30,0	1120
$EtOP(S)F_2$	kondensiert bei 60 Torr in −80° Kühlfalle	−50,0	−32,0	1120
n-$PrOP(S)F_2$	95−105° (400)	−50,6	−32,2	1130
n-$PrOP(S)Cl_2$	als Rohöl verwendet	−57,0	–	–
$(EtO)_2P(S)F$	48−50° (10) 60−62° (14)	−62,0	−33,6	1072
EtOP(S)FCl	55−58° (60−65)	−59,3	−63,5	1150
EtOP(S)F(NCS)	62−66° (16)	−40,0	−43,3	1065
$(EtO)_2P(S)NCS$	59−63° (5)	−46,0	–	–
$C_6H_5P(S)(OEt)Cl$	80−92° (0,2)	−87,5	–	–
$C_6H_5P(S)F(OEt)$	79−80° (0,1)	−90,0	−33,4	1075
$C_6H_5P(S)(OEt)NCS$	88−92° (0,001)	−62,3	–	–
$C_6H_5NHP(S)F(OEt)$	90−95 (0,01)	−64,0	−32,7	1048

[a] Kopplungskonstante J_{POCH} 14 Hz.

wird die Lösung bei Zimmertemperatur eine Stunde sich selbst überlassen und schließlich fraktioniert destilliert. Reaktionsverlauf sowie die Reinheit der Destillationsprodukte können mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektren und der in Tab.1 und 2 angegebenen chemischen Verschiebungen leicht überprüft werden. Schwierigkeiten bei der Isolierung der Reaktionsprodukte (V) treten auf, wenn sich deren Siedepunkte nicht genügend von denen anderer Komponenten des Reaktionsgemisches unterscheiden. So lassen sich beispielsweise $F_2P(O)Cl$ und C_2H_5Cl nur schwierig durch fraktionierte Destillation trennen. Ebenso kann CH_3Cl nur schwer von $F_2P(O)Cl$ getrennt werden. Zur Darstellung von $F_2P(O)Cl$ geht man deshalb zweckmäßigerweise nicht von $(C_2H_5O)P(S)F_2$ oder $(CH_3O)P(S)F_2$, sondern von $(n\text{-}C_3H_7O)P(S)F_2$ aus und vermeidet einen Überschuß von Chlor bzw. beseitigt ihn vor der Destillation durch Zusatz von PCl_3.

Alle benötigten Ausgangsmaterialien wurden nach bekannten Verfahren hergestellt (Tab.2).

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1972.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. E. FLUCK u. W. HAUBOLD
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Stuttgart
BRD-7 Stuttgart-1, Schellingstraße 26