

# NEUERE UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENIDEN UND CHALKOGENIDEN DES PHOSPHORS

HERBERT W. ROESKY

*Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt, GDR*

## ABSTRACT

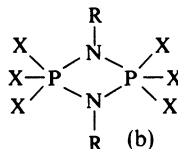
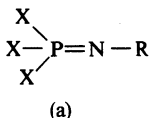
The article reviews the formation and reactions of sulphur-containing halogenphosphazenes. The emphasis rests on solvolysis reactions with alcohols and different acids. The mechanisms of these reactions are discussed. Different rearrangement reactions are described, where *S*-alkyl or *N*-alkyl compounds are formed. If  $P_3N_3F_5$  is used as a substituent unstable compounds are stabilized and new inorganic ring systems are formed. In addition to sulphur compounds some routes are described for the preparation of selenium derivatives.

## 1. EINLEITUNG

Der vorliegende Beitrag befaßt sich mit den Darstellungen und Reaktionen von Halogeniden und Chalkogeniden des Phosphors mit der Koordinationszahl vier. Das Schwergewicht wird dabei auf  $X_3P=N$ -Verbindungen ( $X = \text{Halogen}$ ) gelegt. Obwohl diese Verbindungsklasse seit vielen Jahrzehnten bekannt ist, sind systematische Untersuchungen erst in neuerer Zeit angestellt worden<sup>1</sup>.

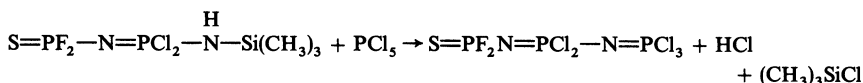
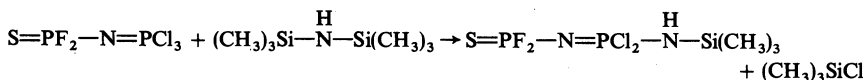
## 2. DARSTELLUNG VON PHOSPHORSÄURETRIHALOGENIDEN

Verbindungen mit der Struktureinheit  $X_3P \rightarrow N$  können in monomerer oder dimerer Form auftreten<sup>2</sup>.



Die Bildungstendenz für (a) ist nicht immer ausgeprägt. Viele Reaktionen, bei denen die Form (a) entstehen sollte, weichen unter Bildung von (b) aus. In vielen Fällen beobachtet man darüberhinaus die Eliminierung von  $RX$  und das Entstehen höher kondensierter  $NPX_2$ -Ringverbindungen.  $C_6H_5N=PCl_3$  entsteht nach Gilpin<sup>3</sup> bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Anilinhydrochlorid. Eine Reihe von Verbindungen mit einer  $N=PCl_3$ -Gruppe wurde hauptsächlich von Kirsanov und Mitarbeitern beschrieben<sup>4</sup>.

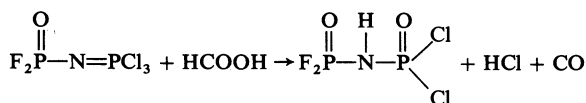
Für die Synthese haben wir<sup>5, 6</sup> Hexamethyldisilazan anstelle von Ammoniak eingesetzt, weil die Reaktionen kontrollierbarer sind, ohne Lösungsmittel ausgeführt und leichter aufgearbeitet werden können. Dies sei an folgendem Beispiel demonstriert:



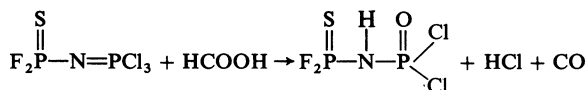
Entsprechende Fluorverbindungen werden mit  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  hergestellt. Die Chlorverbindungen lassen sich mit den verschiedensten Fluorierungsmitteln nicht ohne Zersetzung in Fluorderivate überführen.

### 3. ZUR REAKTIVITÄT DER $\text{N}=\text{PX}_3$ -GRUPPE

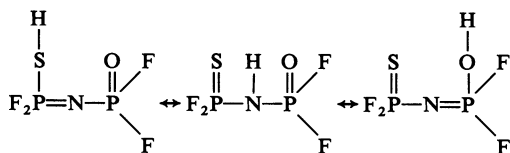
In der Regel reagieren  $-\text{N}=\text{PCl}_3$ -Derivate mit Wasser oder wasserfreier Ameisensäure zur Phosphorylverbindung unter  $\text{HCl}$ - und  $\text{CO}$ -Abspaltung<sup>7</sup>.



Analoges Verhalten zeigen Thiophosphorylverbindungen, wenn man sie mit Ameisensäure umsetzt<sup>8</sup>.

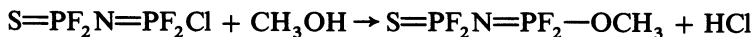


Ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen



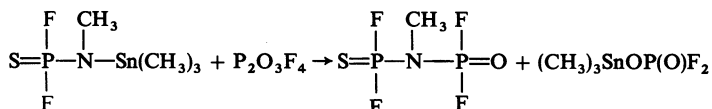
konnten wir bei Raumtemperatur nicht beobachten.

Völlig anders verhalten sich Alkohole, so reagiert beispielsweise Methanol unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung<sup>9, 10</sup>



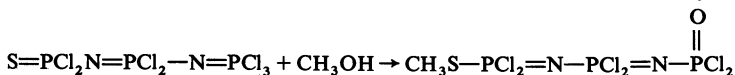
und es bildet sich der *S*-Methylester in nahezu quantitativer Ausbeute. Eine intramolekulare Wanderung der Methylgruppe über den Stickstoff können wir ausschließen.

Die isomere Verbindung läßt sich nach folgender Reaktion herstellen<sup>11</sup>



Aus dieser Verbindung kann der *S*-Methylester durch Umlagerung nicht gewonnen werden.

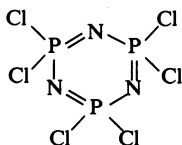
Unabhängig von der Länge der Phosphazenen-Kette reagieren Thiophosphorylhalogenide unter Ausbildung des *S*-Alkylesters<sup>12</sup>, so daß ein cyclischer



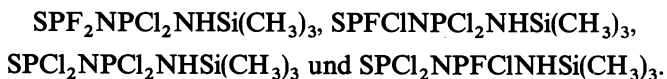
intramolekularer Reaktionsablauf wahrscheinlich ist. Dabei wandert die Methylgruppe nicht über den Stickstoff.



Gestützt wird dieser Mechanismus durch die vergleichbare Struktur des trimeren cyclischen Phosphazens und durch die Raumkopplung zwischen

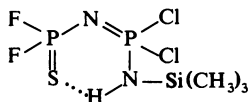


dem Aminproton und dem Thiophosphorylphosphor in folgenden Verbindungen:



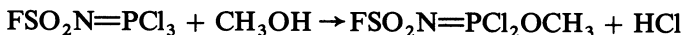
Hier liegt die Kopplungskonstante  $J_{\text{P}(\text{S})-\text{H}(\text{N})}$  zwischen 5,5 und 7,5 Hz.

Sie kann durch folgende Struktur erklärt werden<sup>6</sup>. Erfahrungsgemäß ist



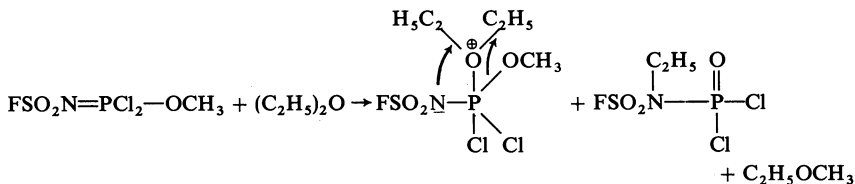
die Kopplungskonstante zwischen Doppelbindungssystemen stets größer als bei vergleichbaren Einfachbindungen, so daß die oben angegebene Struktur sehr wahrscheinlich ist<sup>8</sup>.

Verbindungen, die anstelle einer Thiophosphorylgruppe einen Chlor- oder Fluorsulfonylrest enthalten, können als *O*-Alkylester isoliert werden.



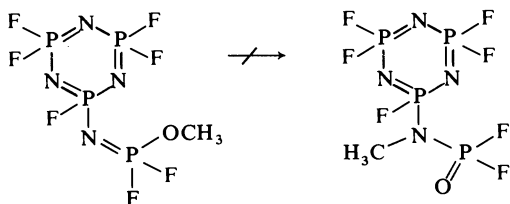
In Gegenwart von Diäthyläther oder Dioxan lagern sie zu den *N*-Alkylderiva-

ten um. Geht man von den Methylverbindungen aus, so entsteht als Nebenprodukt in Anwesenheit von Diäthyläther das *N*-Äthylderivat<sup>13-15</sup>. Die

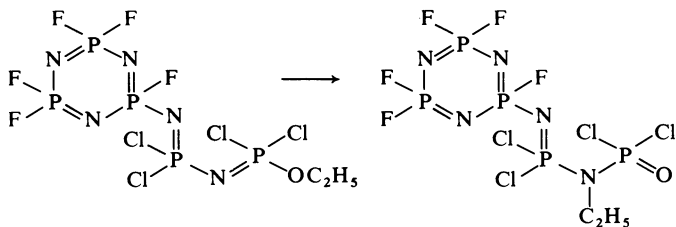


Menge der Äthylverbindung ist abhängig von der Kochzeit und von der eingesetzten Äthermenge. Wahrscheinlich ist der Äther komplexartig am Phosphor gebunden.

Verwendet man jedoch als Rest einen trimeren fluorierten Phosphazenenring, so beobachtet man eine starke Abnahme der Reaktivität. Die Untersuchungen ergaben, daß die kinetische Stabilität der Phosphazenseitenkette oder anderer reaktiver Gruppen beträchtlich erhöht wird. Beim  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PF}_2\text{OCH}_3$  gelingt es weder thermisch<sup>13</sup>



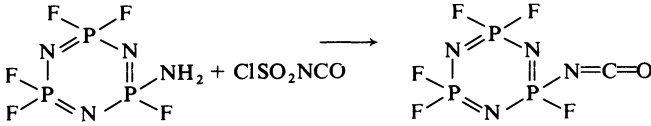
noch in Gegenwart von Äther, eine Umlagerung durchzuführen.  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  läßt sich mit Äther nicht umlagern, jedoch beim Erhitzen auf 150°C entsteht quantitativ die *N*-Äthylverbindung



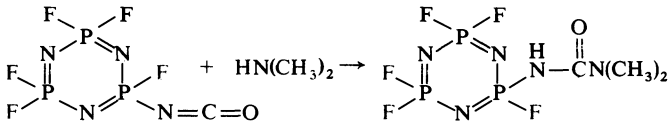
Der Grund für die außergewöhnlich hohe Stabilität dieser Verbindungen ist darin zu suchen, daß sich Dreizentrenbindungen PNP mit der Seitenkette und dem Ring ausbilden können. Der Phosphor stellt für die Elektronen eine Barriere dar, so daß eine Konjugation der Seitenkette mit dem Ring wahrscheinlich nicht stattfindet. Der Energiegewinn, der bei der Ausbildung der Phosphorylgruppe entsteht und der als Triebkraft für die Umlagerungen angenommen werden kann, ist in diesen Systemen erheblich geringer.

Es war deshalb naheliegend, zu untersuchen, ob andere reaktive Gruppen oder instabile Zwischenprodukte durch den fluorierten Phosphazenenring

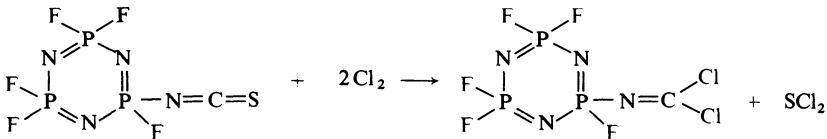
stabilisiert werden.  $P_3N_3F_5NCO$  entsteht aus  $P_3N_3F_5NSO$  und Oxalylchlorid in geringer Ausbeute<sup>16</sup>. Wesentlich einfacher ist die Verbindung zugänglich, wenn man das Amid mit Chlorsulfonylisocyanat umsetzt<sup>17</sup>.



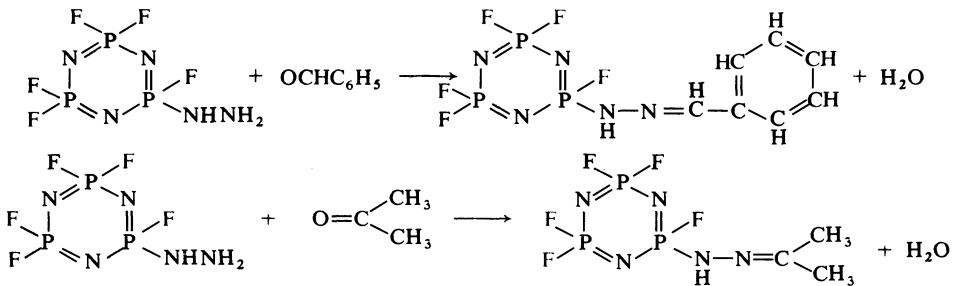
Die Isocyanate und Isothiocyanate der tri- und tetrameren Ringe sind sehr stabile Verbindungen und gegen Hydrolyse wenig empfindlich. Versetzt man eine ätherische Lösung von  $P_3N_3F_5NCO$  mit Dimethylamin, so verläuft die Reaktion entsprechend folgender Gleichung:



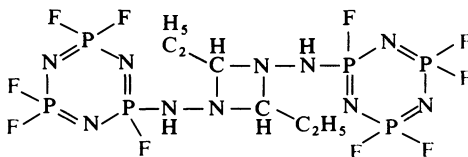
Das Isothiocyanat reagiert mit elementarem Chlor nur unter UV-Bestrahlung zum Isocyaniddichlorid.



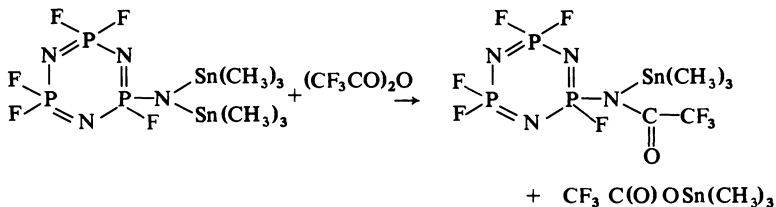
In Gegenwart von  $P_4O_{10}$  als wasserabspaltendes Mittel reagieren Aldehyde oder Ketone mit der Hydrazinverbindung zu Isocyanidverbindungen<sup>18</sup>.



Überraschenderweise stellten wir fest, daß das Umsetzungsprodukt mit Propionaldehyd nach längerem Stehenlassen dimerisiert. Anhand von Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen ließ sich die dimere Struktur nachweisen.

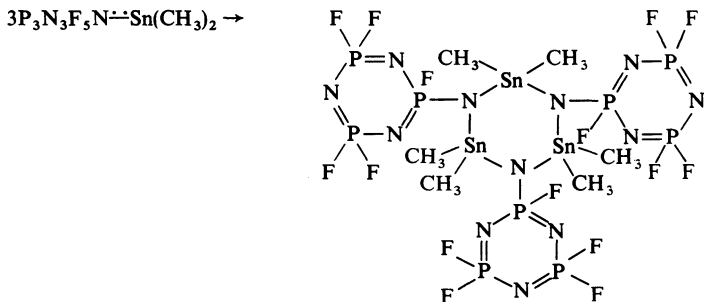


Bisher konnten wir kein weiteres dimeres Produkt isolieren und auch die Ursache dieser Kondensation ist nicht aufgeklärt. Der stabilisierende Einfluß der  $P_3N_3F_5$ -Gruppe kann eindrucksvoll an folgendem Beispiel demonstriert werden<sup>19</sup>.  $P_3N_3F_5N[Sn(CH_3)_3]_2$  dargestellt aus  $P_3N_3F_6$  und  $[(CH_3)_3Sn]_3N$  reagiert mit dem Anhydrid der Trifluoressigsäure zu folgendem Zwischenprodukt:

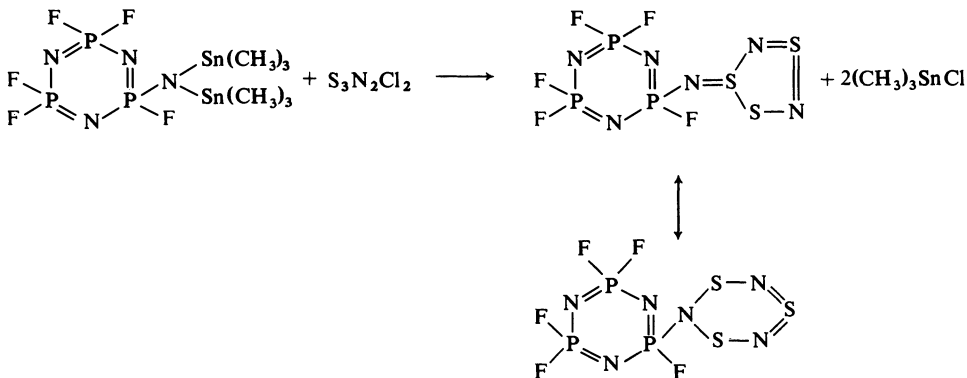


Beim Erwärmen wird  $\text{CF}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$  abgespalten.  $P_3N_3F_5N^{\leftarrow}Sn(CH_3)_2$  ist

monomer nicht stabil und daraus entsteht ein trimeres Cyclostannazan.

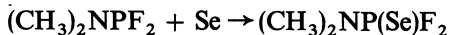


Die Verbindung ist ohne Zersetzung im Vakuum flüchtig und bildet aus Diäthyläther große farblose Kristalle. Geht man von der gleichen Verbindung aus und setzt sie mit  $S_3N_2Cl_2$  um, so entsteht das erste Ringsystem, das aus einem Phosphazen und einem Schwefelstickstoff-Ring besteht<sup>20</sup>.





Eine Oxidation fluorierter Phosphorverbindungen mit Selen ist möglich, wenn am Phosphoratom eine Aminogruppe gebunden ist



Beim Dimethyl- und Diäthylaminderivat werden Ausbeuten von etwa 60 Prozent erreicht. Diese Reaktion ist deshalb überraschend, weil eine Oxidation entsprechender Verbindungen mit Schwefel nicht bekannt ist. Bei der Darstellung wird trockenes amorphes Selen langsam zu einem Überschuß des Fluorphosphins gegeben. Die Temperatur der Mischung soll nicht wesentlich über Raumtemperatur steigen, da sich das noch nicht reagierte Selen bevorzugt in die schwarze Modifikation umwandelt.

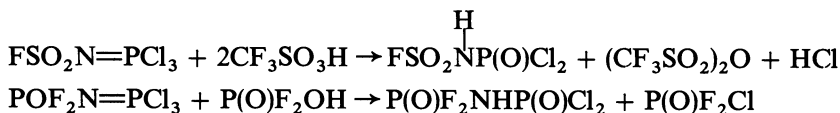
Die Verbindungen können leicht anhand von NMR-Untersuchungen<sup>24</sup> charakterisiert werden. Ähnlich wie in den Reihen die Kopplungskonstante

|                            | $J_{\text{F-P}}$ |                            | $J_{\text{F-P}}$ |
|----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| (S) $\text{PF}_2\text{F}$  | 1180 Hz          | (O) $\text{PF}_2\text{F}$  | 1080 Hz          |
| (S) $\text{PF}_2\text{Cl}$ | 1220 Hz          | (O) $\text{PF}_2\text{Cl}$ | 1145 Hz          |
| (S) $\text{PF}_2\text{Br}$ | 1252 Hz          | (O) $\text{PF}_2\text{Br}$ | 1203 Hz          |

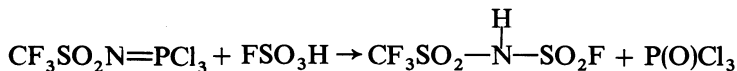
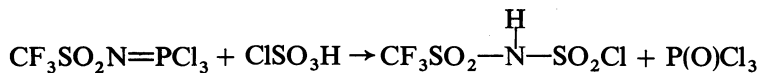
mit dem Atomgewicht zunimmt, beobachtet man eine Zunahme der gleichen Spin-Spin Wechselwirkung, wenn man von den Sauerstoff- über die Schwefel- zu den Selenverbindungen geht

|  | $J_{\text{F-P}}$ |
|--|------------------|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{O})\text{F}_2$  | 1000 Hz          |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{S})\text{F}_2$  | 1083 Hz          |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NP}(\text{Se})\text{F}_2$ | 1122 Hz          |

Die Solvolyse von  $\text{—N}=\text{PCl}_3$ -Verbindungen mit Säuren ist nicht einheitlich. Bei der Ameisensäure hatten wir oben kennengelernt, daß die  $\text{P—Cl}$ -Bindung gespalten wird und eine Phosphorylgruppe entsteht. Ähnlich verhält sich Trifluormethansulfonsäure oder Difluorphosphorsäure bei folgenden Reaktionen<sup>7, 15</sup>



Die erste Reaktion verläuft unter Wasserabspaltung und Bildung des Anhydrids, während im zweiten Beispiel es zum Austausch einer Hydroxylgruppe gegen ein Chloratom kommt. Nach diesen Untersuchungen sollte man annehmen, daß sich Chlor- und Fluorsulfonsäure analog verhalten. Hierbei wird stets eine vollständige Spaltung der  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung beobachtet und es bildet sich  $\text{POCl}_3$ . Dies sei an folgenden Beispielen gezeigt:



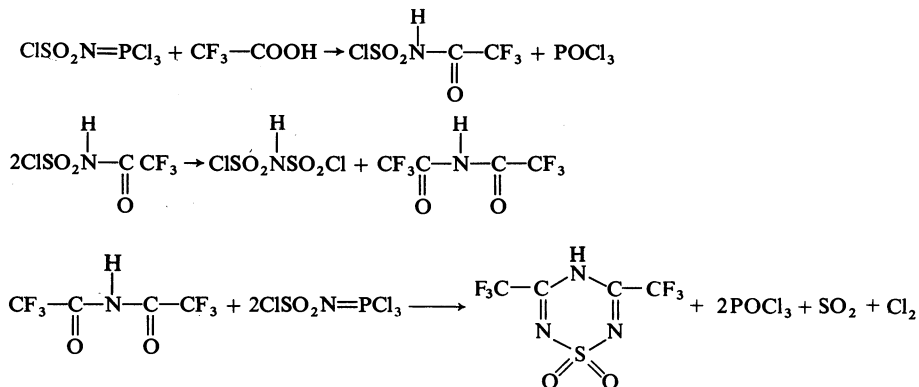
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{F}$  reagiert mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  unter Wasserabspaltung zum Silber-



## NEUERE UNTERSUCHUNGEN AN HALOGENIDEN

salz. Aus dem mit  $\text{CH}_3\text{J}$  die *N*-Methylverbindung zugänglich ist<sup>25</sup>.

Interessant ist die Reaktion des  $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$  mit Trifluoressigsäure<sup>26</sup>.



Die cyclische Verbindung konnte anhand des IR- und Massenspektrums charakterisiert werden.

### LITERATUR

- <sup>1</sup> H. W. Roesky, *Chemiker Ztg*, **96**, 487 (1972).
- <sup>2</sup> Houben-Weyl-Müller: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. XII 1, 2. Thieme-Verlag: Stuttgart (1963).
- <sup>3</sup> J. E. Gilpin, *Amer. Chem. J.* **19**, 352 (1897).
- <sup>4</sup> A. V. Kirsanov, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 426 (1950); *Chem. Abstr.* **45**, 1503 (1951).
- <sup>5</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, *Angew. Chem.* **82**, 255 (1970).
- <sup>6</sup> H. W. Roesky, L. F. Grimm und E. Niecke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 102 (1971).
- <sup>7</sup> O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 179 (1968).
- <sup>8</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, *Chem. Ber.* **103**, 3114 (1970).
- <sup>9</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, *Chem. Commun.* 998 (1971).
- <sup>10</sup> H. W. Roesky, B. H. Kuhtz und L. F. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **389**, 167 (1972).
- <sup>11</sup> H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* **104**, 2258 (1971).
- <sup>12</sup> H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **27b**, 1569 (1972).
- <sup>13</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 191 (1971).
- <sup>14</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, *Angew. Chem.* **83**, 365 (1971).
- <sup>15</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, *Chem. Ber.* **104**, 3104 (1971).
- <sup>16</sup> H. W. Roesky und E. Janßen, *Z. Naturforsch.* **26b**, 679 (1971).
- <sup>17</sup> H. W. Roesky und E. Janßen, *Z. Naturforsch.* **29b**, 174 (1974).
- <sup>18</sup> H. W. Roesky und E. Janßen, *Z. Naturforsch.* **29b**, 177 (1974).
- <sup>19</sup> H. W. Roesky und H. Weizer, *Chem. Ber.* **107**, 1153 (1974).
- <sup>20</sup> H. W. Roesky und E. Janßen, *Chemiker Ztg*, **98**, 260 (1974).
- <sup>21</sup> A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 81 (1952); *Chem. Abstr.* **46**, 6894b (1952).
- <sup>22</sup> H. W. Roesky und S. Tutkunkardes, *Chem. Ber.* **107**, 508 (1974).
- <sup>23</sup> H. W. Roesky und W. Kloker, *Z. Naturforsch.* **28b**, 697 (1973).
- <sup>24</sup> E. Fluck und G. Heckmann, *Z. Naturforsch.* **24b**, 953 (1969).
- <sup>25</sup> H. W. Roesky und H. H. Giere, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 171 (1971).
- <sup>26</sup> H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **81**, 493 (1969).