

Isocyanate und Isothiocyanate von cyclischen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Isocyanates and Isothiocyanates of Cyclic Phosphorus Nitrogen Compounds

HERBERT W. ROESKY und ENNO JANSSEN

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

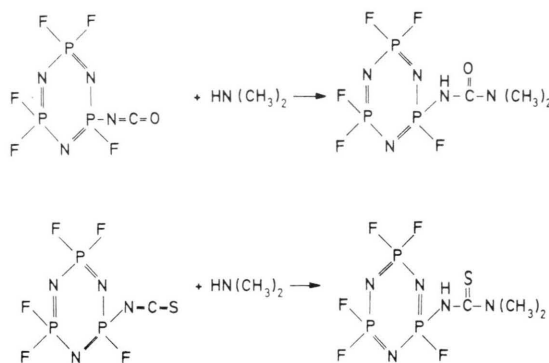
(Z. Naturforsch. **29b**, 174–176 [1974]; eingegangen am 1./23. Oktober 1973)

Isocyanate, isothiocyanate, phosphorus

By substitution of a halogen atom in cyclic phosphazenes by isocyanate or isothiocyanate new members of this class of compounds are synthesized. These compounds are fairly stable against hydrolysis. Reaction of the new compounds with amines yields $P_3N_3F_5NHC(O)N(CH_3)_2$ and $P_3N_3F_5NHC(S)N(CH_3)_2$. With elemental chlorine $P_3N_3F_5N = CCl_2$ is formed. Numerous IR, NMR and mass spectra data of the new compounds are reported.

In früheren Arbeiten befaßten wir uns eingehend mit dem Verhalten von cyclischen Phosphazenen mit Phosphazenseitenketten^{1,2}. Die Untersuchungen hatten ergeben, daß die kinetische Stabilität der Kette durch den Phosphazenenring beträchtlich erhöht wird. Während lineare Phosphazene teilweise explosionsartig mit Wasser oder Alkoholen reagieren^{3–5}, stellten wir bei den Derivaten mit cyclischen Endgliedern keine oder nur eine geringe Reaktivität fest. Es war deshalb naheliegend, ob andere reaktive Gruppen sich ähnlich verhalten. Wir konnten zeigen, daß $P_3N_3F_5NCO$ aus $P_3N_3F_5NSO$ und Oxalylchlorid in geringer Ausbeute entsteht⁶. Um das Verhalten dieser Verbindung zu studieren, suchten wir nach einer besseren Synthesemöglichkeit. Die Amide des tri- und tetrameren Ringes lassen sich mit Chlorsulfonylisocyanat in 30–40proz. Ausbeute zu den Isocyanaten umsetzen. Die homologen Isothiocyanate waren ebenfalls nicht bekannt. Wir fanden, daß $P_3N_3F_6$ und $P_3N_3F_5Cl$ mit NH_4SCN in Acetonitril nicht reagieren und auch die Reaktion von $P_3N_3F_5Cl$ mit $AgSCN$ ergibt nur geringe Ausbeuten an $P_3N_3F_5NCS$. Im Gegensatz dazu reagiert das Monochlorid des tetrameren Ringes mit $AgSCN$ in einer Ausbeute von 36% zum $P_4N_4F_7NCS$. Wendet man anstelle des Chlorids das $P_3N_3F_5Br$ an, so läßt sich die Isothiocyanatverbindung in entspre-

chender Menge isolieren. Die Isocyanate und Isothiocyanate sind sehr stabile Verbindungen und gegen Hydrolyse wenig empfindlich. Sie zeichnen sich durch einen stechenden Geruch aus. Versetzt man eine ätherische Lösung von $P_3N_3F_5NCO$ oder $P_3N_3F_5NCS$ mit Dimethylamin im Molverhältnis 1:1, so verlaufen die Reaktionen entsprechend folgenden Gleichungen:



Das abweichende Verhalten zeigt sich besonders bei den Reaktionen mit HgF_2 , PCl_5 und Chlor · $P_3N_3F_5NCS$ läßt sich nur mit Chlor unter UV-Bestrahlung zur Reaktion bringen, während HgF_2 und PCl_5 nicht reagieren. Das bei der Umsetzung mit elementarem Chlor entstehende $P_3N_3F_5N = CCl_2$ ist ebenfalls eine sehr beständige Verbindung. Die Tab. I gibt einen Überblick der synthetisierten Verbindungen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, D-6000 Frankfurt a.M., Robert-Mayer-Str. 7–9.

Tab. I. Isocyanate, Isothiocyanate und einige Derivate.

	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Sdp. [°C/Torr]
P ₃ N ₃ F ₅ NCO (1)	40		108/760
P ₃ N ₃ F ₅ NCS (2)	34		37/12
P ₄ N ₄ F ₇ NCO (3)	34		131/760
P ₄ N ₄ F ₇ NCS (4)	36		60/12
P ₃ N ₃ F ₅ NH(CO)N(CH ₃) ₂ (5)	75	171	
P ₃ N ₃ F ₅ NHC(S)N(CH ₃) ₂ (6)	85	155	
P ₃ N ₃ F ₅ N=CCl ₂ (7)	72		54–55/12

IR-Spektren

Charakteristisch für alle Verbindungen ist die sehr intensive Ringschwingungsbande ν_{as} (PNP), die in den trimeren Phosphazenen bei etwa 1275 cm⁻¹ erscheint, während sie in den tetrameren Derivaten bei etwa 1400 cm⁻¹ beobachtet wird. Die P-F-Valenzschwingungen liegen zwischen 850 und 950 Wellenzahlen. Die starken ν_{as} (NCO) und ν_{as} (NCS) Schwingungen treten bei 2295 und 1965 cm⁻¹ in den trimeren Ringverbindungen und bei 2280 und 1990 cm⁻¹ in den tetrameren Ringverbindungen auf.

Die entsprechenden symmetrischen Schwingungen fallen mit den Schwingungen des Ringes zusammen. Bei der Verbindung P₃N₃F₅N=CCl₂ wird die sehr starke Bande bei 1665 cm⁻¹ der N=C-Schwingung und bei 900 cm⁻¹ der C-Cl-Schwingung zugeordnet.

Kernresonanzspektren

Die ¹⁹F-KMR-Spektren ergeben einen PF₂-Teil und einen PF-Teil, die von komplexer Struktur sind. Vergleicht man die Protonenresonanzsignale in den Verbindungen P₃N₃F₅NHC(S)N(CH₃)₂ und P₃N₃F₅NHC(O)N(CH₃)₂, so stellt man fest, daß das NH-Signal in der Sauerstoffverbindung nach niederen Feldstärken verschoben ist. Das Proton ist damit wesentlich acider als in der homologen Schwefelverbindung.

Massenspektren

Die Massenspektren zeigen alle die Molekülionen, allerdings mit unterschiedlicher Intensität. Eine einheitliche Fragmentierung konnte nicht beobachtet werden. Charakteristisch sind die cyclischen und acyclischen P_yN_{y-1}F_x-Bruchstücke.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 157 aufgenommen, Flüssigkeiten als kapillarer Film zwischen zwei NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Preßlinge. Für die KMR-Aufnahmen stand uns ein Varian Gerät NV 14 zur Verfügung, bei den ¹H-Spektren diente (CH₃)₄Si als innerer Standard, für die ¹⁹F-Aufnahmen CCl₃F. Die Massenspektren nahmen wir mit einem Varian Gerät CH 7 auf.

2.4.4.6.6.-Pentafluor-2-(isocyanat)-1.3.5.2.4.6.-triazatriphosph-(V)-in. (P-(isocyanato)-pentafluorocyclotriphosphazen) (P₃N₃F₅NCO) (1); 2.4.4.6.6.8.8.-Heptafluor-2-(isocyanat)-1.3.5.7.2.4.6.8-tetraza-tetraphosph-(V)-in. (P-(isocyanato)-heptafluorocyclotetraphosphazen) (P₄N₄F₇NCO) (3):

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 0,05 Mol des entsprechenden Amins mit 0,05 Mol ClSO₂NCO vermischt und etwa 3 Stdn. lang auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird das Isocyanat abgezogen und destilliert.

CF₅N₄OP₃ (271,86)

Ber. C 4,42 F 34,55 N 20,60 P 34,18,
Gef. C 4,5 F 35,0 N 20,5 P 34,0.

IR: 2295 sst, 1440 m, 1270 sst, 1018 m, 950 st, 875 st, 840 st, 760 st, 720 m

(s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

KMR: ¹⁹F δ_{PF_2} = 70,2 ppm, δ_{PF} = 49,6 ppm,
 J_{PF_2} = 880 Hz, J_{PF} = 900 Hz.

CF₇N₅OP₄ (354,81)

Ber. C 3,38 F 37,40 N 19,70 P 34,80,
Gef. C 3,5 F 37,0 N 19,5 P 34,4.

IR: 2280 st, 1415 sst, 1205 s, 1070 s, 1000 m, 960 st, 900 m, 815 m, 760 st, 725 st, 670 s.

m/e: 355 (M) 66%, 332 (P₄N₄F₈) 62%, 313 (P₄N₄F₇) 100%, 280 (P₄N₃F₆) 2% und weitere Phosphazen-abbaubrüchstücke.

KMR: ¹⁹F δ_{PF_2} = 70,1 ppm, δ_{PF} = 51,8 ppm,
 J_{PF_2} = 870 Hz, J_{PF} = 910 Hz.

2.4.4.6.6.-Pentafluor-2-(isothiocyanat)-1.3.5.2.4.6.-triazatriphosph-(V)-in. (P-(isothiocyanato)-pentafluorocyclotriphosphazen) (P₃N₃F₅NCS) (2); 2.4.4.6.6.8.8.-Heptafluor-2-(isothiocyanat)-1.3.5.7.2.4.6.8-tetraza-tetraphosph-(V)-in. (P-(isothiocyanato)-heptafluorocyclotetraphosphazen) (P₄N₄F₇NCS) (4):

0,05 Mol P₃N₃F₅Br bzw. P₄N₄F₇Cl werden mit einem Überschuß von AgSCN in 150 ml CH₃CN acht Stdn. lang gekocht. Anschließend wird filtriert und die Lösung fraktioniert destilliert.

CF₅N₄P₃S (287,93)

Ber. C 4,16 P 32,30 S 11,12,
Gef. C 4,1 P 32,0 S 10,9.

IR: 1965 sst, 1305 st, 1265 sst, 1200 m, 1125 s, 1090 m, 1020 m, 995 s, 970 st, 950 st, 905 s, 875 st, 840 st, 780 s, 740 st.

KMR: ^{19}F δ_{PF_2} = 70,2 ppm, δ_{PF} = 52,1 ppm, J_{PF_2} = 880 Hz, J_{PF} = 890 Hz.

m/e: 288 (M) 80%, 269 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{NCS}$) 20%, 256 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NC}$) 8%, 232 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{H}_2$) 7%, 231 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{H}$) 14%, 230 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$) 100%.

$\text{CF-N}_5\text{P}_4\text{S}$ (370,88)

Ber. C 3,26 F 35,85 N 18,75 P 33,40 S 8,60
Gef. C 3,2 F 35,5 N 18,7 P 33,2 S 8,1.

IR: 1990 sst, 1405 sst, 1085 m, 1000 m, 965 sst, 900 m, 790 st, 755 sst.

m/e: 371 (M) 23%, 339 ($\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_7\text{NC}$) 1%, 333 ($\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_5\text{NCS}$) 2%, 313 ($\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_7$) 100%.

KMR: ^{19}F δ_{PF_2} = 70,1 ppm, δ_{PF} = 54,9 ppm, J_{PF_2} = 870 Hz, J_{PF} = 920 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(N,N-Dimethylharnstoff)-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph-(V)-in. (P-(N,N-Dimethylharnstoff)-pentafluorecyclotriphosphazenen) ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (5);

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(N,N-Dimethylthioharnstoff) 1.3.5.2.4.6-triazatriphosph-(V)-in. (P-(N,N-Dimethylthioharnstoff)-pentafluorecyclotriphosphazenen) ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (6):

In einem 100 ml Zweihalskolben werden zu 0,05 Mol $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCO}$ bzw. $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCS}$ 0,05 Mol $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ zukondensiert. Als Lösungsmittel dienen 70 ml Äther. Anschließend wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Verbindung 5 kann aus Äther, Verbindung 6 aus CCl_4 umkristallisiert werden.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_5\text{OP}_3$ (316,88)

Ber. C 11,35 H 2,20 N 22,05 P 29,35,
Gef. C 11,5 H 2,4 N 22,0 P 28,9.

IR: 3350 m, 3090 st, 2950 m, 2850 m, 1990 s, 1645 sst, 1485 st, 1445 st, 1415 m, 1275 sst, 1180 st, 1060 s, 1045 s, 1010 m, 995 m, 935 sst, 910 st, 870 st, 840 sst, 760 s, 735 m.

¹ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Z. Naturforsch. **24b**, 1250 [1969].

² H. W. ROESKY, W. GROSSE BÖWING u. E. NIECKE, Chem. Ber. **104**, 653 [1971].

³ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Ber. **103**, 3114 [1970].

m/e: 317 (M) 17%, 273 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHC}(\text{O})$) 17%, 272 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCO}$) 48%, 246 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$) 12%, 230 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$) 100%.

KMR: ^{19}F δ_{PF_2} = 71 ppm, δ_{PF} fällt mit δ_{PF_2} zusammen, J_{PF_2} = 880 Hz, ^1H δ_{CH_3} = -2,97 ppm, δ_{NH} = -9,12 ppm.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{F}_5\text{N}_5\text{P}_3\text{S}$ (332,95)

Ber. C 10,80 H 2,10 N 21,00 S 9,60 F 28,60,
Gef. C 10,8 H 2,2 N 21,1 S 9,4 F 28,7.

IR: 3300 st, 2940 s, 2790 s, 1980 s, 1620 m, 1550 m, 1460 m, 1440 m, 1315 sst, 1285 sst, 1260 sst, 1195 st, 1150 m, 1120 s, 1060 s, 1005 s, 960 sst, 935 st, 880 sst, 840 sst, 740 s.

m/e: 333 (M) 33%, 314 (M-F) 1%, 300 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCN}(\text{CH}_3)_2$) 3%, 289 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHCS}$) 40%, 288 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCS}$) 27%, 231 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{H}$) 20%, 230 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$) 100%.

KMR: ^{19}F δ_{PF_2} = 70,8 ppm, δ_{PF} fällt mit δ_{PF_2} zusammen, J_{PF_2} = 880 Hz, ^1H δ_{CH_3} = -3,35 ppm, δ_{NH} = -6,98 ppm.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(isocyandichlorid)-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph-(V)-in. (P-(isocyandichlorid)-pentafluorecyclotriphosphazenen) ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{CCl}_2$) (7): In einer Quarzfallle werden 0,05 Mol $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCS}$ mit UV-Licht bestrahlt, während ein ständiger Strom von Cl_2 durch die Flüssigkeit geleitet wird. Nach etwa 30 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wird fraktioniert destilliert.

$\text{CCl}_2\text{F}_5\text{N}_4\text{P}_3$ (326,77)

Ber. Cl 21,45 N 17,20 P 28,20,
Gef. Cl 20,7 N 17,0 P 27,5.

IR: 1995 s, 1795 m, 1775 s, 1735 s, 1665 sst, 1275 sst, 1205 s, 1145 s, 1070 m, 990 m, 960 st, 915 st, 900 st, 845 sst, 785 s, 740 s, 730 s.

m/e: 328 (M ^{37}Cl) 0,3%, 326 (M ^{35}Cl) 1%, 293 (M-Cl) 17%, 291 (M-Cl) 56%, 256 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NC}$) 1,7%, 249 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$) 3%, 248 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{Cl}$) 0,5%, 246 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{Cl}$) 3%, 230 ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$) 100%.

KMR: ^{19}F δ_{PF_2} = 69,9 ppm, δ_{PF} = 56,8 ppm, J_{PF_2} = 910 Hz, J_{PF} = 920 Hz.

⁴ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Commun. **1971**, 998.

⁵ H. W. ROESKY, B. H. KUHTZ u. L. F. GRIMM, Z. anorg. allg. Chem. **389**, 167 [1972].

⁶ H. W. ROESKY u. E. JANSSEN, Z. Naturforsch. **26b**, 679 [1971].