

4.5-Dimethyl-5-mercapto-capronsäure (IX): 2 g des tertiären Thiol-lactons X werden mit 30 ccm 5 n HCl unter Erwärmung geschüttelt und 24 Stdn. stehengelassen. Dann wird ausgeäthert und getrocknet. Ausb. an Rohprodukt: 90%. Bei der Destillation erfolgt wieder Ringschluß, und es wird ein Vorlauf an Thiol-lacton X erhalten. Die Mercaptosäure destilliert beim Sdp.₁₀ 145°. IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1710/\text{cm}$.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (176.2) Ber. S 18.16 Gef. S 18.24

Alkalische Spaltung

4.5-Dimethyl-4-mercapto-capronsäure (XI): 15 g XII werden in 50 ccm Methanol gelöst und 16 g NaOH in 500 ccm Wasser zugegeben. Es wird eine $1/2$ Stde. geschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Beim Abdampfen des Äthers kristallisiert die Mercaptosäure aus. Aus Petroläther schöne rhombische Kristalle vom Schmp. 51°. Die Substanz läßt sich beim Erhitzen wieder in XII überführen. Ausb. 87% d. Th. UV-Absorption: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.02$). IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1710/\text{cm}$.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (176.2) Ber. C 54.53 H 9.15 S 18.16 Gef. C 54.47 H 9.14 S 18.31

γ -Mercapto-buttersäure: 6 g γ -Thiol-butyrolacton werden in 10 ccm Methanol gelöst und 20 ccm 1 n NaOH zugegeben. Nach 2 stdg. Stehenlassen wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die γ -Mercapto-buttersäure ausgeäthert. Die jodometrische Bestimmung des Rohproduktes ergibt 98% Mercapto-Verbindung. Die Destillation liefert unter Wasserabspaltung einen Vorlauf von γ -Thiol-butyrolacton, das im UV-Spektrum nachgewiesen wurde. Die Mercaptosäure destilliert beim Sdp.₁₃ 140°. IR-Spektrum: $\nu_{\text{C=O}} = 1710/\text{cm}$.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (120.1) Ber. S 26.64 Gef. S 26.55

CLAUS STÖLZER und ARTHUR SIMON

Fluorphosphorverbindungen, III¹⁾

Symm. Diphosphoryl-difluorid-dichlorid, $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$

Aus der Forschungsstelle Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. Simon, Technische Hochschule Dresden, und aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 2. Januar 1961)

Durch Umsetzung von POFCl_2 mit P_4O_{10} wird ein Gemisch verschieden kondensierter und zusammengesetzter Phosphorylhalogenide gewonnen, aus dem sich durch Vakuumdestillation *symm.* Diphosphoryl-difluorid-dichlorid, $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$, isolieren läßt.

Die Darstellung von Diphosphoryl-tetrachlorid $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ist auf verschiedenen Wegen möglich^{2,3)}. Eines der erfolgreichsten Verfahren besteht in der Umsetzung von POCl_3 mit P_4O_{10} bei 200° im geschlossenen Rohr⁴⁾. Nach zwei kürzlich erschienenen

¹⁾ II. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 2578 [1960].

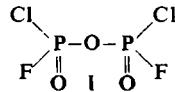
²⁾ Vgl. Literaturzusammenstellungen I. c. 4,5).

³⁾ P. C. CROFTS, J. M. DOWNIE und R. B. HESLOP, J. chem. Soc. [London] 1960, 3673.

⁴⁾ H. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 [1958]; vgl. auch G. GUSTAVSON, Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 853 [1871], und O. N. HUNTLY, J. chem. Soc. [London] 59, 202 [1891].

Mitteilungen^{5,6)} kann diese Synthese sogar auf die Verwendung von Thiophosphorylchlorid PSCl_3 anstelle von POCl_3 und auf entsprechende Umsetzungen mit P_4S_{10} ausgedehnt werden. Aus den Reaktionsprodukten wird Monothiono-diphosphoryl-tetrachlorid, $\text{P}_2\text{O}_2\text{SCL}_4$ ^{5*)}, bzw. Dithiono-diphosphoryl-tetrachlorid, $\text{P}_2\text{OS}_2\text{Cl}_4$ ⁶⁾, isoliert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Derivate von Fluoro-diphosphorsäuren haben wir das gemischte Phosphoryl-fluorid-chlorid POFCl_2 auf P_4O_{10} einwirken lassen. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnte durch fraktionierte Destillation eine Verbindung $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ erhalten werden, die auf Grund ihrer Reaktionen und physikalischen Daten als *symm.* Diphosphoryl-difluorid-dichlorid identifiziert wurde.



Unsere Ergebnisse unterstreichen somit den allgemeinen Charakter der Umsetzung zwischen (Thio-)Phosphorylhalogeniden und Phosphor(V)-chalkogeniden.

Zur Darstellung von $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ wurden starkwandige Bombenrohre mit POFCl_2 und P_4O_{10} im Molverhältnis etwa 10:1 beschickt und 48 Stdn. bei 200° gehalten. Hiernach war das erst ungelöste P_4O_{10} verschwunden, und es hatte sich ein farbloses, klares Öl gebildet. Von diesem Rohprodukt wurde unumgesetztes POFCl_2 bei Normaldruck abdestilliert. Außerdem ging ein stark nebelndes, ätzendes Gas, vermutlich höher fluoridierte Phosphorylhalogenide, über. Der Rückstand wurde i. Wasserstrahlvak. mit einer kurzen Kolonne mehrfach fraktioniert. Hierbei fielen 6.9% reines $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ (bez. auf unumgesetztes POFCl_2) an. Vorlauf (POCl_3 !), einige höhere Fraktionen und Rückstand der Vakuumdestillation zeigten relativ hohe Chlorgehalte. — Die geringe Ausbeute des gesuchten Produktes, die Bildung niedrigflüchtiger Verbindungen und der hohe Chlorgehalt einiger Fraktionen beweisen den uneinheitlichen Charakter des Rohproduktes. Außerdem ist sicher auch mit thermischen Umlagerungs- und Zerfallsvorgängen noch während der Destillation zu rechnen. — Vorstellungen über die Bildung und allgemeine Zusammensetzung der bei der Reaktion von (Thio-)Phosphorylhalogeniden mit Phosphor(V)-chalkogeniden entstehenden Reaktionsgemische wurden von GRUNZE⁴⁾, ROTHER⁵⁾ und VAN WAZER und Mitarbb.⁶⁾ entwickelt.

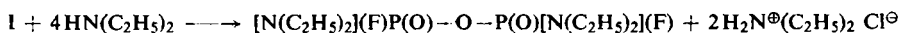
Symm. Diphosphoryl-difluorid-dichlorid (I) ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Öl. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es löslich, in solchen mit aktivem Wasserstoff unter Erwärmung und Zersetzung. Mit Wasser erfolgt unter Zischen heftige Reaktion. Filterpapier wird unter Schwarzfärbung zersetzt. — Die Analysenwerte entsprechen der angenommenen Formel. Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol erweisen das Vorliegen in der monomeren Form, liegen auf Grund der Hygroskopizität der Substanz jedoch im allgemeinen etwas zu hoch (vgl. hierzu l. c.¹⁾). — Die Konstitution I geht zunächst aus dem IR-Spektrum hervor. Es wurden charakteristische Banden für die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung (im $1360/\text{cm}$ -Gebiet), die *asymm.* $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Kettenschwingung (im $1020/\text{cm}$ -Gebiet), die $\text{P}-\text{F}$ -Valenzschwingung (im $930/\text{cm}$ -Gebiet) und die $\text{P}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung (im $600/\text{cm}$ -Gebiet) gefunden.

*) Daneben wurde ein höherkondensiertes Produkt isoliert.

5) E. ROTHER, Chem. Ber. **93**, 2217 [1960].

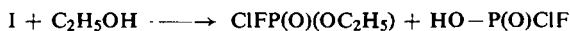
6) L. C. D. GROENWEGHE, J. R. PAYNE und J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5305 [1960].

Einzelheiten über die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung werden gesondert mitgeteilt^{*)}. — Ein weiterer Konstitutionsbeweis ist die Überführung von I in das bereits auf anderem Wege⁸⁾ dargestellte Bis-diäthylamid der *symm.* Difluorodiphosphorsäure (II):



II

Auf ähnliche Weise war $P_2O_3Cl_4$ von M. GOEHRING und K. NIEDENZU⁹⁾ zu Diphosphorsäure-tetrakis-dimethylamid umgesetzt worden. Mit aliphatischen Alkoholen reagiert $P_2O_3F_2Cl_2$ analog $P_2O_3Cl_4$ ¹⁰⁾ unter Spaltung der P—O—P-Brücke. Z. B.:



III

Die Alkylester (z. B. III) können aus dem Reaktionsgemisch durch Vakuumdestillation isoliert werden. Sie sind mit den nach l. c.¹¹⁾ auf andere Weise dargestellten Verbindungen identisch.

Der eine von uns (St.) dankt der Firma Isis-CHEMIE, Zwickau, für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Dr. GUTBIER vom Mikrochemischen Labor der Techn. Hochschule Dresden sind wir für die Ausführung der Stickstoffbestimmungen ebenfalls zu Dank verpflichtet.

^{*)} *Anm. b. d. Korr.:* Auch von J. R. VAN WAZER aufgenommene Kernresonanzspektren der Verbindung $P_2O_3F_2Cl_2$ entsprechen, zumindest in ihren größeren Aspekten, der Konstitution I. Zur Deutung der Spektren wurde uns von Herrn VAN WAZER folgendes mitgeteilt⁷⁾: Es werden zwei größere Maxima bei -4.0 und $+42.0$ ppm des magnetischen Feldes gefunden; (³¹P-Spektrum, untersucht mit einer Frequenz von 24.3 MHz bei einem Feld von angenähert 14100 Gauß, bezogen auf 85-proz. Phosphorsäure als Nullpunkt). „Diese zwei Maxima entsprechen etwa 99% des gesamten vorhandenen Phosphors. Der Rest erscheint als 1:2:1-Triplett mit Resonanzen bei -25.7 , $+23.3$ und $+66.8$ ppm. — Das Auftreten zweier getrennter Maxima ist für eine Kopplung zwischen Phosphor und Fluor (1120 Hz) zu erwarten und kann, bezogen auf die empirische Formel $P_2O_3F_2Cl_2$, nur mit der *symm.* Struktur (I) in Verbindung gebracht werden: Beide Phosphoratome sind mit je einem Fluoratom verbunden und chemisch identisch“. — Die wie oben synthetisierte und isolierte Verbindung I enthielt nach Aussage des Kernresonanzspektrums nur Spuren von Reorganisationsprodukten. Ligandenaustausch war erst nach mehrtägigem Erwärmen auf 50° nachzuweisen: Das oben erwähnte Triplett vergrößerte sich zu Lasten der beiden Hauptmaxima auf etwa 25% des Gesamtphosphors. — Es ist jedoch zu bemerken, daß bei der Auswertung der Feinstrukturuntersuchungen eine Quadruplettaufspaltung der beiden Hauptmaxima noch nicht gedeutet werden konnte, und auch die Untersuchung einer reorganisierten Probe der Verbindung I lieferte ein von der Erwartung abweichendes Kernresonanzspektrum. —

Herr J. R. VAN WAZER, Monsanto Chemical Company, USA, dem die Ergebnisse der hier dargestellten Untersuchungen an der Verbindung $P_2O_3F_2Cl_2$ bereits zugänglich gemacht wurden, erbot sich freundlicherweise, Kernresonanzspektren anzufertigen. Die Spektren interessierten besonders hinsichtlich einer möglichen, (u. U. bereits während der Isolierung und Lagerung stattfindenden) stärkeren Reorganisation der Verbindung, als deren Produkt nach Ansicht VAN WAZERS vornehmlich das *unsymm.* Isomere $F_2P(O)-O-P(O)Cl_2$ der Verbindung I auftreten sollte. — Weitere kernresonanzspektroskopische Studien an der Verbindung I sind zur Zeit bei Herrn VAN WAZER im Gange. — Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

7) J. R. VAN WAZER, Privatmitteilung.

8) C. STÖLZER und A. SIMON, *Naturwissenschaften* **46**, 377 [1959].

9) *Angew. Chem.* **68**, 704 [1956].

10) H. GRUNZE, *Angew. Chem.* **71**, 70 [1959]; *Chem. Ber.* **92**, 850 [1959].

11) C. STÖLZER und A. SIMON, *Chem. Ber.* **93**, 1323 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei allen Operationen ist für guten Feuchtigkeitsausschluß Sorge zu tragen. — Die Analysen wurden entsprechend den Angaben in unserer I. Mitteil.¹¹⁾ ausgeführt. Dort finden sich auch Hinweise über die Herstellung des Ausgangshalogenids POFCl_2 .

Umsetzung von POFCl_2 mit P_4O_{10} : 4 Bombenrohre werden mit je 75 g POFCl_2 und 15 g P_4O_{10} beschickt und 48 Stdn. auf 200° erhitzt. Es entsteht eine homogene ölige Flüssigkeit. Mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute wird der Inhalt aller Bombenrohre gemeinsam weiter verarbeitet. Man destilliert zunächst unter Benutzung einer 30-cm-Widmer-Kolonnen gasförmige Anteile und unumgesetztes POFCl_2 (etwa 65 g) ab. Der Rückstand wird, ebenfalls mit Kolonne, i. Wasserstrahlvak. sorgfältig fraktioniert. Man gewinnt 26.0 g reines $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ (I) (6.9% d. Th., bez. auf umgesetztes POFCl_2). Sdp.₁₂ 36° , n_D^{20} 1.3860, d_{20}^{20} 1.7918.

$\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (218.9) Ber. Cl 32.40 F 17.36 O 21.93 P 28.31
Gef. Cl 32.02, 32.19 F 17.6, 17.8 O*) 22.0 P 28.46, 28.01

Cl : F : O : P = 1.98 : 2.04 : 3.01 : 1.99 Mol.-Gew. 227, 236 (kryoskop. in Benzol)

*) Aus der Differenz.

Bis-diäthylamid der symm. Difluoro-diphosphorsäure (II): 6.7 g $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, gelöst in 150 ccm absol. Äther, werden in einem mit KPG-Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Trockenrohr versehenen Dreihalskolben vorgelegt. Man kühlt mittels Trockeneis/Alkohol auf -70° und läßt dann unter Rühren sehr langsam 5.0 g $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ zutropfen. Unter starker Wärmetönung scheidet sich Diäthylamin-hydrochlorid ab. Die Temperatur soll -60° nicht übersteigen. — Nach Ende der Umsetzung entfernt man das Kältebad und rührt das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Schließlich filtriert man vom ausgeschiedenen Aminhydrochlorid ab, wäscht mit etwas absol. Äther, befreit das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel und fraktioniert den Rückstand i. Hochvak. Es werden 2.5 g reines II (37.5% d. Th.) erhalten. Sdp._{0.001} $95-100^\circ$, n_D^{20} 1.4194⁸⁾.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (292.2) Ber. F 13.00 N 9.59 P 21.20
Gef. F 12.9, 12.8 N 9.52, 9.54 P 21.05, 21.07

Mol.-Gew. 276, 285 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzung von $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ mit Äthanol: 5.6 g $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}_2$ werden mit Eis/Salz-Mischung auf -20° abgekühlt und unter Rühren mit 1.18 g absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tropfenweise versetzt. Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches werden bei etwa 50 Torr abdestilliert und dann fraktioniert. Man gewinnt 3.0 g $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{FCl}$ (III) (80.0% d. Th.). Sdp.₅₅ $53-55^\circ$, n_D^{20} 1.3760¹¹⁾.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ClFO}_2\text{P}$ (146.5) Ber. Cl 24.20 F 12.97 P 21.15
Gef. Cl 24.34, 24.24 F 12.7, 12.6 P 21.42, 21.27