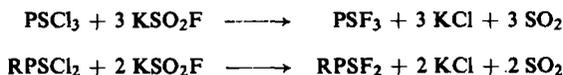


FRITZ SEEL ^{*}), KURT BALLREICH und REINHARD SCHMUTZLER Darstellung von Säurefluoriden der Thiophosphorsäuren mittels Kaliumfluorsulfins

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 29. Juni 1961)

Nach einer bereits mehrfach beschriebenen Methode^{1,2)} wurden aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch Umsetzung mit *Kaliumfluorsulfins* die folgenden Fluorderivate der Thiophosphorsäure erhalten: *Thiophosphorsäuretrifluorid*, *Difluorothiophosphorsäure-äthylester*, *Methyl-* und *Phenylthiophosphorsäuredifluorid*.

Im Zusammenhang mit der Aufklärung des Ablaufes der Umsetzung von *Phenylphosphordichlorid* mit *Kaliumfluorsulfins*, die unerwarteterweise *Phenylphosphorsäuredifluorid* und *Phenylthiophosphorsäuredifluorid*²⁾ ergeben hatte, interessierte uns das reine Phenylthiophosphorsäuredifluorid. Die gewünschte Verbindung ließ sich ebenso wie einige andere Fluorderivate der Thiophosphorsäuren und auch das Trifluorid der Thiophosphorsäure selbst mittels *Kaliumfluorsulfins* leicht aus den entsprechenden Chlorverbindungen durch Chlor-Fluor-Substitution herstellen. Die im Versuchsbeispiel beschriebenen Umsetzungen von Thiophosphorsäuretrichlorid, Dichlorothiophosphorsäure-äthylester sowie Methyl- und Phenylthiophosphorsäuredichlorid verliefen glatt nach den Gleichungen



Ein Zusatz von inerten Verdünnungsmitteln geeigneten Siedepunktes ist bei ungünstigem Mengenverhältnis von flüssiger und fester Substanz vorteilhaft. (Auch bereits vorhandenes flüssiges Fluorid kann als Verdünnungsmittel für die Fluorierung weiterer Chlorverbindungen verwendet werden.)

Abgesehen vom Thiophosphorsäuredifluorid³⁾ sind die erhaltenen Verbindungen bisher nicht bzw. kaum in der Literatur beschrieben worden⁴⁾. Die Stoffe besitzen

^{*} Jetzige Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

¹⁾ F. SEEL und L. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 [1955]; F. SEEL und J. LANGER, ebenda **295**, 316 [1958]; Chem. Ber. **91**, 2553 [1958]; F. SEEL und K. BALLREICH, ebenda **92**, 434 [1959].

²⁾ F. SEEL, K. BALLREICH und R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **94**, 1173 [1961].

³⁾ T. E. THORPE und J. W. RODGER, J. chem. Soc. [London] **53**, 766 [1888], **55**, 306 [1889]; D. P. STEVENSON und H. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3264 [1939].

⁴⁾ Nach Abschluß unserer Untersuchungen ist uns eine russische Arbeit zugänglich geworden, in der über die Darstellung des Phenylthiophosphorsäuredifluorids aus dem Dichlorid mit Zink- bzw. Antimon(III)-fluorid und aus dem Phenylphosphorsäuredifluorid mittels Phosphor(V)-sulfids berichtet wird. (L. M. YAGUPOL'SKII und Zh. M. IVANOVA, J. Gen. Chemistry USSR [Englische Übersetzung] **30**, 1310 [1960]). Vgl. auch C. W. TULLOCK und D. D. COFFMAN, J. org. Chemistry **25**, 2016 [1960].

einen charakteristischen Geruch. Während *Phenylphosphonsäuredifluorid*⁵⁾ unerträglich scharf riecht und zu Tränen reizt, ist der ozonähnliche Geruch von *Methyl-* und *Phenylthiophosphonsäuredifluorid* nicht so unangenehm. Besonders bei der Methylverbindung, nicht so sehr bei dem weniger flüchtigen Phenylderivat wurden ausgesprochene physiologische Wirkungen festgestellt, wie sie teilweise auch B. C. SAUNDERS⁶⁻⁸⁾ bei den „Alkylphosphorfluoridaten“, $(RR'CHO)_2POF$, beschrieben hat.

Einige der nach SAUNDERS⁷⁾ speziell von „diisopropyl phosphoro-fluoridate“ (DFP) verursachten Symptome wurden auch im Falle von Methylthiophosphonsäuredifluorid beobachtet, z. B. leichte Miosis, verbunden mit verringerter Akkommodationsfähigkeit des Auges, erhöhte Sekretion der Schweißdrüsen und Anzeichen von Bradykardie. Besonders ausgeprägt waren zentrale Effekte, wie übermäßiges Träumen, Halluzinationen, Kopfschmerzen, Schlaflosigkeit und depressive Zustände. Die erwähnten Symptome stellten sich im Normalfall erst einige Stunden nach der Einwirkung der betreffenden Verbindung ein und klangen zumeist innerhalb von zwei Tagen wieder ab. Nachhaltige Giftwirkungen bzw. dauernde gesundheitliche Schädigungen konnten — allerdings bei vorsichtiger Handhabung der Substanzen — nicht festgestellt werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Arbeit, den FARBENFABRIKEN BAYER für die Lieferung von Thiophosphorsäuretrichlorid und Herrn Dr. F. W. HOFFMANN, Army Chemical Center, Maryland, USA, für die Lieferung von Methylphosphordichlorid.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen wurden unter trockenem Stickstoff in einer Glasapparatur durchgeführt, die aus einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, einem Tropftrichter-KPG-Rührer und einem Rückflußkühler (Wasserkühlung) mit angeschlossener Intensivkühlfalle (Trockeneiskühlung) zusammengestellt war.

*Thiophosphorsäuretrifluorid*⁹⁾: Bei diesem Versuch wurden in dem Rundkolben 110 g 80-proz. *Kaliumfluorsulfinat* (0.72 Mol) innerhalb von 1/2 Stde. mit 35 g (0.21 Mol) *Thiophosphorsäuretrichlorid* (Sdp. 125°) umgesetzt. In der Intensivkühlfalle kondensierten das leicht flüchtige Fluorierungsprodukt und Schwefeldioxyd. Bei kurzer Wegnahme des Kältebades konnte eine deutliche Trennung in zwei Schichten beobachtet werden: eine kleinere obere, die außer dem Trifluorid auf Grund des positiven Chlortestes auch geringe Anteile Thiophosphorsäurechloriddifluorid (Sdp. 6.3°) in wechselnder Menge enthalten mußte, und eine größere untere, bestehend aus Schwefeldioxyd. Zur vollständigen Umsetzung des chlorhaltigen Produktes wurden die kondensierten Gase schließlich durch ein 25 cm langes und 2 cm weites Glasrohr geleitet, das mit Kaliumfluorsulfinat beschickt und mittels eines elektrischen Ofens auf 90° geheizt war.

Schließlich wurden das Trifluorid und das Schwefeldioxyd durch Destillation bei Normaldruck voneinander getrennt. Hierzu diente die in der Abbildung dargestellte Gasdestillationskolonne aus Jenaer Glas mit Raschig-Ringen, die sich sowohl durch gute Trennwirkung als

⁵⁾ Phenylphosphonsäuredifluorid läßt sich nach der Fluorsulfinat-Methode ebenfalls mit guter Ausbeute aus dem Dichlorid gewinnen. Über die Darstellung der Verbindung mittels Natriumfluosilikats berichteten neuerdings V. GUTMANN, P. HEILMAYER und K. UTVARY (Mh. Chem. **92**, 196 [1961]).

⁶⁾ The Royal Institute of Chemistry Lectures, Monographs and Reports 1953, Nr. 1.

⁷⁾ Chem. Soc. Spec. Publications **8**, 165 [1957].

⁸⁾ Endeavour **19**, 36 [1960].

⁹⁾ Bearbeitet von K. BALLREICH (Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart, 1957).

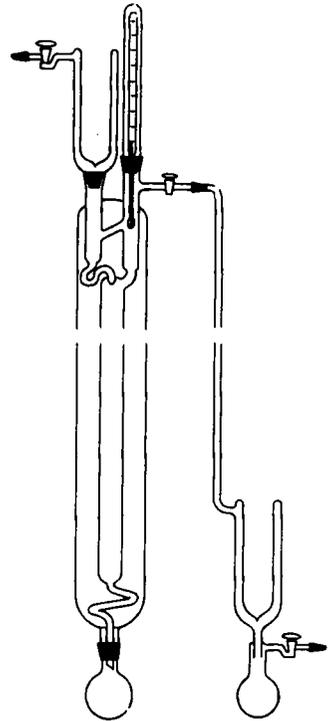
auch durch einfache Konstruktionsmerkmale auszeichnet. Nach vorherigem vollständigen Evakuieren wurde das zu trennende verflüssigte Gasgemisch unter seinem eigenen Dampfdruck in den Siedekolben einkondensiert (Kühlmittel: flüss. Luft). Hierauf wurde über die Außenhähne mit einer Anlage für Reinststickstoff verbunden und ein dem Außendruck (745 Torr) entsprechender Stickstoffdruck eingestellt. Endlich wurden noch vor Beginn der Destillation die Kühlfinger des Dephlegmators und der Vorlage mit Trockeneis beschickt. Die Kolonne trat in wirksame Funktion, wenn die Außentemperatur des Destillationskolbens mittels eines geeigneten Kältebades auf -40 bis -20° eingestellt wurde. Nachdem das Thermometer eine konstante Siedetemperatur anzeigte, wurde der Hahn zwischen Kolonne und Vorlage geöffnet, so daß das schwere Gas in die Vorlage (Trockeneiskühlung) sinken konnte. Nach Beginn der Kondensation am Kühler über der Vorlage wurde der Zwischenhahn so eingestellt, daß die Tropfenzahl 10 mal kleiner war als am Dephlegmator. Insgesamt wurden 12 ccm, d. h. etwa 15 g (= 55% des Erwartungswertes) isoliert. (Nach Beendigung der Destillation wurden die Inhalte von Siedekolben – vorwiegend Schwefeldioxyd – und Vorlage mit flüss. Luft zuerst eingefroren und hierauf nach dem Evakuieren der Anlage durch Umkondensieren entfernt.)

Das erhaltene *Thiophosphorsäuretrifluorid* zeigte die in der Literatur beschriebenen Merkmale, so die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit. Die Verhältnisanalyse einer mittels Natronlauge hydrolysierten Gasprobe ergab das Atomverhältnis P:S:F = 1.00:0.97:2.95.

*Difluorothiophosphorsäure-äthylester*⁹⁾: In dem Reaktionskolben befanden sich 65 g 80-proz. *Kaliumfluorsulfinat* (0.43 Mol), in dem Tropftrichter 36 g (0.2 Mol) *Dichlorothiophosphorsäure-äthylester* vom Sdp. $56.6-56.9^\circ/12$ Torr, der durch Umsetzen von Thiophosphorsäuretrichlorid mit absol. Äthanol¹⁰⁾ hergestellt worden war. Nach sorgfältigem Spülen mit Stickstoff (der auch während der Umsetzung langsam durchgeleitet wurde), ließ man die Phosphor-Chlor-Verbindung im Verlauf von 1 Stde. auf das Fluorsulfinat tropfen und erwärmte das Reaktionsgefäß gleichzeitig auf 50° (Ölbadtemperatur). Nach beendeter Umsetzung hatte sich im Kondensationsgefäß reichlich Schwefeldioxyd verflüssigt. Nach dessen Abdampfen verblieben etwa 2 ccm der im Gasstrom verflüchtigten Phosphor-Fluor-Verbindung. Die Hauptmenge des gewünschten Produktes konnte nach Entfernung der nicht mehr benötigten Apparateile (Tropftrichter, Rückflußkühler) und Aufsetzen eines absteigenden Kühlers bei etwa 100 Torr Unterdruck und einer Badtemperatur von $50-60^\circ$ in eine mit Trockeneis gekühlte Vorlage destilliert werden. Das Destillat wurde schließlich nach Zugabe einiger g KSO_2F über eine Widmer-Spirale bei Normaldruck unter Stickstoff rektifiziert. Die Ausbeute an chlorfreiem *Thiophosphorsäure-äthylester-difluorid* vom Sdp. 77.5 bis $77.7^\circ/741$ Torr betrug 13 g, d. h. 45% des Erwartungswertes. Zur Analyse wurde eine Probe mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd zu Sulfat und Phosphat zersetzt.

$C_2H_5OPSF_2$ (146.2) Ber. P 21.20 S 21.95 Gef. P 21.05 S 21.70

¹⁰⁾ P. S. ПИШОНИМУКА, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3854 [1908].



Fraktionierkolonne
zur Destillation verflüssigter Gase

*Methylthiophosphonsäuredifluorid*¹¹⁾: In der bereits beschriebenen Apparatur wurden 29.8 g (21.1 ccm, entspr. 0.2 Mol) *Methylthiophosphonsäuredichlorid*¹²⁾ mit einer Suspension von 60 g KSO_2F in 100 ccm trockenem Xylol (Isomerenmisch vom Sdp. 134–140°) umgesetzt. Bereits bei 50° Badtemperatur begann eine allmählich stärker werdende Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei 110° Badtemperatur war der Rückfluß eines niedriger siedenden Produktes zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde noch 90 Min. auf 120° und weitere 90 Min. auf 80° erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde unter Atmosphärendruck vom festen Rückstand abdestilliert. Zwischen 58 und 61° ging hierbei eine Flüssigkeit über, die durch zweimalige Fraktionierung reines chlorfreies *Methylthiophosphonsäuredifluorid* vom Sdp. 59–60°/760 Torr ergab. Ausb. 14.1 g (60.7% d. Th., bez. auf CH_3PSCl_2).

Mit noch besserer Ausbeute und in bequemerer Weise konnte CH_3PSF_2 nach der Benzoylfluoridmethode¹³⁾ aus der Chlorverbindung dargestellt werden, wenn Antimon(V)-chlorid als Katalysator zugesetzt wurde: In einem 100-ccm-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler wurden im Stickstoffgegenstrom 17.7 g = 12.5 ccm (0.119 Mol) *Methylthiophosphonsäuredichlorid* und 36 g (0.29 Mol) *Benzoylfluorid* eingefüllt und schließlich noch einige Tropfen Antimon(V)-chlorid zugesetzt. Bereits bei 130–140° Badtemperatur konnte starker Rückfluß einer farblosen Flüssigkeit beobachtet werden (*Benzoylfluorid* siedet bei 170°). Nach 2 Stdn. wurde bis zum Aufhören des Siedens abgekühlt, ein absteigender Kühler mit Thermometerzwischenstück aufgesetzt und destilliert. Das bei 58–65° übergehende Destillat ergab nach nochmaliger Fraktionierung 10.5 g CH_3PSF_2 , entspr. 77% Ausbeute.

CH_3PSF_2 (116.1) Ber. C 10.33 H 2.58 F 32.73 S 27.60

Gef. C 10.66 H 2.61 F 32.30 S 27.72

Phenylthiophosphonsäuredifluorid: In den Reaktionskolben wurden nach dem Spülen mit Stickstoff nacheinander 31.6 g = 23 ccm (0.15 Mol) *Phenylthiophosphonsäuredichlorid* (s. u.), 60 ccm absol. Benzol und 45 g *Kaliumfluorsulfinat* eingefüllt. Das Gemisch erwärmte sich bereits beim Rühren bei Raumtemperatur. Im Ölbad setzte bei 70° eine allmählich stärker werdende Gasentwicklung ein. Nach 4stdg. Erwärmen auf 100° wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und der Rückstand mehrfach mit heißem Benzol ausgewaschen. Die Erstdestillation des Filtrates ergab ein flüchtiges Produkt vom Siedebereich 68–75°/13 Torr (n_D^{21} 1.5129). Durch Fraktionierung konnten 15.3 g (entspr. 50% Ausbeute) *Phenylthiophosphonsäuredifluorid* als farblose charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 70°/13 Torr (n_D^{21} 1.5140) gewonnen werden.

$C_6H_5PSF_2$ (178.2) Ber. C 40.45 H 2.82 F 21.32 Gef. C 40.46 H 2.83 F 20.65, 20.82

Phenylthiophosphonsäuredichlorid konnte nicht nur nach Literaturangaben¹⁴⁾ mit 80% Ausbeute durch Umsetzung von Phenylphosphordichlorid mit Thiophosphorsäuretrichlorid erhalten werden, sondern auch durch Einwirkung von Schwefel auf *Phenylphosphordichlorid* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (vgl. die entspr. Synthese der Methylverbindung¹²⁾). In 18 g (0.1 Mol) Phenylphosphordichlorid¹⁵⁾ wurden unter leichtem Erwärmen 4 g Schwefel und 0.5 g Aluminiumchlorid aufgelöst. Nach einigen Stunden wurde die klare gelbe Lösung i. Vak. destilliert, wobei die Flüssigkeit zunehmend dunkelbraun wurde. Als einziges flüchtiges Produkt wurde eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 130–135°/13 Torr erhalten, deren Brechungsindex, n_D^{21} 1.6225, mit der Literaturangabe für $C_6H_5PSCl_2$ (n_D^{20} 1.6230) übereinstimmte.

¹¹⁾ Bearbeitet von R. SCHMUTZLER (Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart, 1960).

¹²⁾ *Methylthiophosphonsäuredichlorid* wurde nach F. W. HOFFMANN, D. H. WADSWORTH und H. D. WEISS (J. Amer. chem. Soc. 80, 3945 [1958]) aus *Methylphosphordichlorid* und Schwefel bei Gegenwart von Aluminiumchlorid hergestellt.

¹³⁾ Vgl. F. SEEL, K. BALLREICH und W. PETERS, Chem. Ber. 92, 2117 [1959].

¹⁴⁾ H. B. GOTTLIEB, J. Amer. chem. Soc. 54, 748 [1932].

¹⁵⁾ B. BUCHNER und L. B. LOCKHART, J. Amer. chem. Soc. 73, 755 [1951].