

Herbert W. Roesky

Darstellung und Untersuchung von Difluorothiophosphaten

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 30. September 1966)

Durch Hydrolyse von Difluorothiophosphoryl-fluorid, SPF_3 , in Gegenwart von quartären Ammonium-, Phosphonium- oder Arsoniumsalzen werden Difluorothiophosphate gewonnen. Die Infrarotspektren und NMR-Daten werden diskutiert.

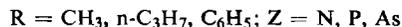
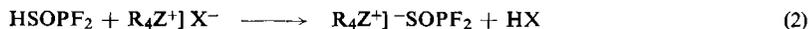
Bei der Hydrolyse von Difluorothiophosphoryl-fluorid (Thiophosphorsäure-trifluorid), SPF_3 , in saurer Lösung erhielten *Lange* und *Askitopoulos*^{1,2)} Monothiophosphorsäure, $(\text{HO})_3\text{P}=\text{S}$. Mit Nitronacetat konnten sie das Nitronsalz der Säure HOPSF_2 isolieren. Für das Salz liegt kein Strukturbeweis vor. Es kommt sowohl die Thioisalz-Struktur (1), eine Thionsalz-Struktur (2) oder eine Hybridform in Frage.



Kürzlich berichteten *Stölzer* und *Simon*³⁾ über Difluoro-monothiophosphate. Sie konnten die Salze durch Dealkylierung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPSF}_2$ mit Aminen oder Thioharnstoff gewinnen. Nach Infrarot-Untersuchungen von *Stölzer*⁴⁾ erfolgt die Salzbildung über den Schwefel.

Im folgenden wird über die Herstellung von Difluorothiophosphaten aus Difluorothiophosphoryl-fluorid durch alkalische Hydrolyse in Gegenwart von quartären Ammonium-, Phosphonium- oder Arsoniumsalzen berichtet.

Ausgehend von Difluorothiophosphoryl-fluorid wurden entsprechend den Gleichungen



das Tetrapropylammonium-, Methyltriphenylphosphonium-, Tetraphenylphosphonium- und das Tetraphenylarsoniumsalz hergestellt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

1) *W. Lange* und *K. Askitopoulos*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 801 (1938).

2) *W. Lange*, Dtsch. Reichs-Pat. 669384 (1938), C. A. **33**, 26605 (1939); vgl. auch *R. Schmutzler*, Advances in Fluorine Chemistry, Bd. 5, S. 194, Butterworths, London 1965.

3) *C. Stölzer* und *A. Simon*, Chem. Ber. **96**, 453 (1963).

4) *C. Stölzer* und *A. Simon*, Z. anorg. Chem. **339**, 38 (1965).

Tab. 1. Dargestellte Difluorothiophosphate $R_3R'Z^+ \left] -S-\overset{\overset{F}{\parallel}}{P}\overset{\underset{F}{\parallel}}{O} \right]$

R	R'	Z	Ausb. (%)	Schmp.
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	N	65	161°
C ₆ H ₅	CH ₃	P	80	147°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	P	95	> 332°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	As	98	320°

In Tab. 2 sind die Frequenzen der interessierenden IR-Banden im NaCl- und KBr-Bereich angegeben*). Als Vergleichssubstanzen werden die von *Stölzer* und *Simon*⁴⁾ diskutierten Salze herangezogen.

 Tab. 2. Zuordnungen der IR-Banden (cm⁻¹) von Difluorothiophosphaten

Salz	$\nu(\text{PO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PF})$	$\nu_{\text{s}}(\text{PF})$	$\nu(\text{PS})$	Deformationsschwingungen
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\overset{\overset{+}{\parallel}}{\text{P}}\text{F}_2\text{P}^--\text{S}^-$	1247	822	805	643	427, 438
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3\overset{\overset{+}{\parallel}}{\text{P}}\text{F}_2\text{P}^--\text{S}^-$	1242	818	807	642	428, 438
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\overset{\overset{+}{\parallel}}{\text{P}}\text{F}_2\text{P}^--\text{S}^-$	1240	816	803	645	429, 440
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\overset{\overset{+}{\parallel}}{\text{P}}\text{F}_2\text{P}^--\text{S}^-$	1245	814	797	645	427, 438
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\overset{\overset{+}{\parallel}}{\text{P}}\text{F}_2\text{P}^--\text{S}^-$ 4)	1218			658	
$\text{K}^+\overset{\overset{+}{\parallel}}{\text{P}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{P}(\text{F})-\text{S}^-$ 4)	1180			618	

Aus der Lage der P—O-Valenzfrequenzen kann man erkennen, daß die Salzbildung am Schwefel erfolgt. Es tritt jedoch keine reine PS-Einfachbindung auf. Die PS-Banden sind nach höheren Frequenzen verschoben. Dies läßt sich durch das Vorhandensein von zwei Fluoratomen am Phosphor erklären. Die Ergebnisse stimmen mit den Befunden von *Stölzer* und *Simon*⁴⁾ überein.

Als erstes Hydrolyseprodukt von SPF_3 muß man deshalb die Thiolsalz-Struktur **1** formulieren.

*) Das IR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{SPOF}_2$ soll in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

Alle Salze lösen sich gut in Methanol, Äthanol und Aceton. Salze mit kleineren Kationen sind wasserlöslich.

Die Säure HSPOF_2 , ihre Salze NaSPOF_2 und KSPOF_2 wurden durch Ionenaustauscher hergestellt. Sie konnten jedoch nicht in reiner Form isoliert werden. Eine wäßrige Lösung von HSPOF_2 riecht stark nach H_2S und bildet mit Ag^+ -Ionen sofort Ag_2S . Die Destillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur führt nur zu Zersetzungsprodukten wie H_2S , SiF_6^{2-} und H_3PO_4 . Aus wäßriger Lösung konnte die Säure nur durch Zusatz quartärer Salze isoliert werden.

Die Alkalisalze sind außerordentlich hygroskopisch und waren verunreinigt mit Alkalifluoriden.

Tab. 3 gibt die gemessenen ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten wieder. Wegen zu geringer Löslichkeit konnten die Salze mit größeren Kationen nicht vermessen werden. Zum Vergleich der Meßergebnisse werden die Daten von HOPOF_2 herangezogen.

Tab. 3. NMR-Daten zweier Difluorothiophosphate (Standard CCl_3F)

Verbindung	$J_{\text{P-F}}$ (Hz)	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)	Inten- sität	$J_{\text{P-F}}$ (Hz)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Inten- sität
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{F}_2\text{P}(=\text{O})\text{S}^-$	1096	+34.1	1 : 1	1094	-46.5	1 : 2 : 1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{F}_2\text{P}(=\text{O})\text{S}^-$	1098	+34.15	1 : 1			
$\text{HOPOF}_2^{5)}$	978	+85.6	1 : 1	984	+21.0 ⁵⁾	1 : 2 : 1

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von Difluorothiophosphaten, bei Raumtemperatur gemessen, besteht aus einem einfachen Dublett. Die Dublett-Aufspaltung ist von erster Ordnung durch Spin-Spin-Kopplung der Fluorkerne mit dem Phosphorkern. Während aus dem Fluor-Spektrum hervorgeht, daß nur ein Phosphoratom in dem Molekül vorhanden ist, zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum die Anwesenheit zweier äquivalenter Fluoratome, die am Phosphor gebunden sind.

Sowohl das Fluor- als auch das Phosphorsignal ist in den Difluorothiophosphaten, verglichen mit den Difluorophosphaten, nach höheren Feldstärken verschoben. Daraus folgt quantitativ, daß die Abschirmung am Phosphor wie am Fluor in den Difluorothiophosphaten zunimmt.

Eine ausführliche Diskussion ist an dieser Stelle nicht möglich, da weiteres Vergleichsmaterial fehlt.

Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

⁵⁾ H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, J. chem. Physics **21**, 279 (1953).

Beschreibung der Versuche

Difluorothiophosphoryl-fluorid, SPF_3 , wird aus NaF (bei 250° getrocknet) und *Dichlorthiophosphoryl-chlorid* („Thiophosphortrichlorid“, Farbenfabriken Bayer) nach der Methode von *Tullock* und *Coffmann*⁶⁾ hergestellt.

Difluorothiophosphate $R_4Z]SPOF_2$: Zu einer etwa 5-proz. wäßr. Lösung von *Tetrapropylammonium-*, *Methyltriphenylphosphonium-*, *Tetraphenylphosphonium-* bzw. *Tetraphenylarsonium-chlorid* gibt man so viel verd. *Natronlauge*, daß noch keine Hydroxide ausfallen. Die alkalische Lösung wird im Kolben im Hochvak. kurz evakuiert, um sie von Sauerstoff zu befreien. Anschließend läßt man eine gewogene Menge SPF_3 in den evakuierten Kolben einströmen. Unter schnellem Rühren setzt sich SPF_3 unter leichter Erwärmung um. Den Verlauf der Reaktion beobachtet man über ein Quecksilbermanometer. Sobald sämtliches SPF_3 verbraucht ist, wird belüftet, der Niederschlag scharf abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Für die Analyse (Tab. 4) werden die Salze aus Methanol/Wasser (1 : 2) umkristallisiert.

Tab. 4. Analysen der dargestellten Difluorothiophosphate

-difluoro- monothiophosphat	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse						
		C	H	F	N	P	S	
Tetrapropyl- ammonium-	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}]SPOF_2$ (303.0)	Ber.	47.3	9.2	12.5	4.6	10.2	10.6
		Gef.	46.5	8.9	12.0	4.8	10.2	11.0
Methyltriphenyl- phosphonium-	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{P}]SPOF_2$ (394.0)	Ber.	58.0	4.5	9.6		15.7	8.1
		Gef.	57.7	4.5	9.7		15.6	8.1
Tetraphenyl- phosphonium-	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]SPOF_2$ (456.0)	Ber.	63.2	4.4	8.3		13.6	7.0
		Gef.	63.4	4.4	8.4		13.7	7.2
Tetraphenyl- arsonium-	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{As}]SPOF_2$ (500.0)	Ber.	57.6	4.0	7.6		6.2	6.4
		Gef.	57.5	3.8	7.7		6.5	6.5

Für die Messung der ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurde das Spektrometer A 56/60 der Fa. Varian und das Gerät KJS 125 der Fa. Trüb Täuber verwendet. Die Salze wurden in Methanol vermessen. Für die ^{31}P -Spektren wurde 85-proz. Phosphorsäure als innerer Standard verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät 072 vermessen. Die Proben wurden sowohl in Nujol als auch in KBr und CsBr aufgenommen. Unterschiede konnten nicht festgestellt werden.

⁶⁾ C. W. Tullock und D. D. Coffmann, J. org. Chemistry 25, 2016 (1960).