

Hans Falius

## Fluorothiophosphate, ihre Darstellung und Eigenschaften

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Eingegangen am 21. Oktober 1966)

Die beiden Fluorosäuren, die sich von der Monothiophosphorsäure ableiten, sind durch Umsetzung der entsprechenden Amidosäuren mit Flußsäure zu erhalten. Die Reindarstellung und die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen werden mitgeteilt.

Während die sich von der Orthophosphorsäure ableitenden Fluorosäuren schon seit langer Zeit bekannt und gut untersucht sind, wußte man bisher nur wenig von den analogen Verbindungen der Monothiophosphorsäure.

Einen ersten Hinweis auf ihre Existenz gaben *Lange* und *Askitopoulos*<sup>1,2)</sup>, die aus den Hydrolyseprodukten des Phosphorsulfidtrifluorids ein Nitronsalz isolierten, das sie als Salz der Difluoromonothiophosphorsäure,  $H[PO_2SF_2]$ , ansahen. Die Darstellung eines Salzes der Monofluoromonothiophosphorsäure,  $H_2[PO_2SF]$ , gelang ihnen nicht; diese wurde von ihnen lediglich als Zwischenprodukt der Totalhydrolyse angenommen. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen muß es als zweifelhaft gelten, daß *Lange* und *Askitopoulos* reine Substanzen in Händen hatten. Auf einem anderen Wege, nämlich von organischen Derivaten der Difluorothiophosphorsäure ausgehend, erhielten *Stölzer* und *Simon*<sup>3)</sup> ein Alkylammonium-difluorothiophosphat, das als Öl anfiel. Definierte einfache anorganische Salze beider Säuren sind offenbar bisher nicht dargestellt worden.

Die Amidothiophosphate<sup>4)</sup>  $NH_4[POS(NH_2)_2]$  und  $(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$  sind gegen Alkalien weitgehend beständig. Im Gegensatz dazu werden sie in saurer Lösung unter Spaltung der P–N-Bindung leicht zu Thiophosphat hydrolysiert. Diese Säureempfindlichkeit zeigt, daß der erste Hydrolyseschritt eine Protonierung der Amidogruppe ist, wodurch die Basizität dieser Gruppe abnimmt und sie leichter substituierbar wird. In wäßr. Lösung tritt dann an ihre Stelle die nucleophile HO-Gruppe, und es werden die entsprechenden höherbasigen Oxosäuren gebildet.

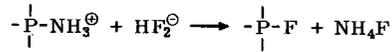
Es sollte möglich sein, mit einem anderen Nucleophil eine gleiche Reaktion zu erreichen. Da beide Salze allein in Wasser löslich sind, kam nur ein nucleophiles Reagenz in Frage, das seinerseits nicht leicht wieder von der HO-Gruppe verdrängt wird. Deshalb wurde das relativ stark basische Fluorid-Ion gewählt, dessen Größe ähnlich ist. Um auch dann einen hohen Protonierungsgrad zu erreichen und gleichzeitig die Hydroxid-Ionen-Konzentration niedrig zu halten, wurde Flußsäure verwendet. Eine Reaktion nach folgendem Schema war zu erwarten:

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

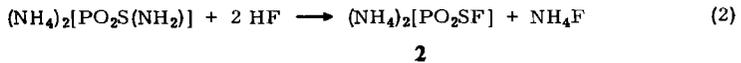
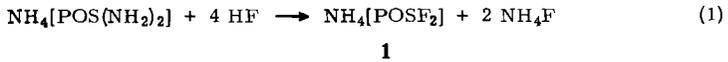
2) *Henkel und Cie* (Erf.: *W. Lange*), Dtsch. Reichs-Pat. 669384 (1938), C. 1939 I, 2267.

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

4) s. *H. Falius*, Chem. Ber. 98, 3270 (1965).



Tatsächlich reagieren die Amidothiophosphate bei der Umsetzung mit Flußsäure rasch unter Bildung von Fluorothiophosphaten. Die Amidogruppen werden vollständig durch Fluorogruppen substituiert, so daß aus dem Diamidothiophosphat das Difluorothiophosphat **1** und aus dem Monamidothiophosphat das Monofluorothiophosphat **2h** entstehen:



Die Reaktionen sind exotherm, besonders beim Diamidothiophosphat. Um die bei der Selbsterwärmung der Reaktionsgemische auftretenden Zersetzungen zu vermeiden, kam keine 40-proz. Flußsäure zur Anwendung, sondern gekühlte, verdünntere Lösungen. Ein größerer Überschuß an Flußsäure schadet zwar kaum, die erhaltenen Resultate waren nämlich nicht viel schlechter, doch stört er bei der Verarbeitung.

Große Schwierigkeiten bereitete es, einen Weg zur Isolierung der Fluorothiophosphate zu finden. Die Reaktionen verlaufen nicht völlig nach den oben angeführten Gleichungen, so daß, wie stets in der Phosphatchemie, Gemische einander in den Eigenschaften außerordentlich ähnlicher Verbindungen erhalten werden. Im vorliegenden Fall waren dies Fluorothiophosphate, Amidothiophosphate, Fluoroamidothiophosphate, Monothiophosphat und Orthophosphat. Fast alle Phosphate sind nur in Wasser löslich, und man ist auf die Ausnutzung geringster Löslichkeitsunterschiede angewiesen. Bei Trennoperationen muß unter schonenden Bedingungen eine Hydrolyse weitestgehend vermieden werden. Eine selektive Ausfällung durch Kationen ist bei der Ähnlichkeit der auftretenden Substanzen nur ganz selten möglich. Auch die präparative Chromatographie, die gute Trennergebnisse liefert, hat wegen der Belastung mit Fremd-Ionen und wegen der großen Eluationsvolumina starke Nachteile. So ist es erklärlich, daß die erhaltenen Mengen reiner Substanz oft sehr klein sind.

Im Vergleich zu den Oxo- und Amidothiophosphaten war eine Verfestigung der Phosphor-Schwefel-Bindung in den Fluorothiophosphaten durch den Eintritt des Fluors zu erwarten. Die starke Elektronegativität des letzteren sollte zu einer verstärkten  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkung führen, wie es auch beim Phosphorsulfidtrifluorid festgestellt wurde<sup>5)</sup>. Daß dies in der Tat der Fall ist, wurde erkennbar an der relativen Hydrolysebeständigkeit der Phosphor-Schwefel-Bindung und an der Reaktion mit Silbernitratlösung. Monofluorothiophosphat gibt ein weißes Silbersalz, das sich erst im Laufe von etwa 10 Min. über Gelb und Braun langsam schwarz färbt. Die Difluorverbindung zeigt gar keine Fällung. Die völlig klare Lösung färbt sich allmählich dunkel und schließlich entstehen Flocken von Silbersulfid. Im Gegensatz dazu fällt mit Monamidothiophosphat und mit Monothiophosphat sofort ein schwarzer Niederschlag, mit Diamidothiophosphat ein weißer Niederschlag, der rasch schwarz wird. Quantitative Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den Anionen der Fluorothiophosphate können erst die Ultrarot- und Raman-Spektren bringen, deren Auswertungen in Kürze veröffentlicht werden.

<sup>5)</sup> J. R. van Wazer, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5709 (1956).

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (wäßr. Lösungen) entsprechen den Erwartungen. Das Ammonium-difluorothiophosphat (1) zeigt ein 1-2-1-Triplett mit  $J = 1120 \pm 30$  Hz und  $\delta = -47.1 \pm 0.5$  ppm (bez. auf 85-proz. wäßr. Orthophosphorsäure). Die entsprechenden Werte für das Diammonium-fluorothiophosphat (2) sind: 1-1-Dublett,  $J = 980 \pm 30$  Hz,  $\delta = -43.9 \pm 0.5$  ppm.

Da die Versuche gezeigt hatten, daß Fluorid-Ionen in wäßr. Lösung bei Substitutionen am Phosphor in Konkurrenz zu den Hydroxid-Ionen treten können, wurde Phosphorsulfidtrichlorid,  $\text{PSCl}_3$ , ebenfalls diesen Reaktionen unterworfen. Die Umsetzungen mit wäßr. Alkalifluoridlösung und mit Flußsäure verlaufen aber sehr langsam; es werden jedoch neben Monothiophosphat beide Fluorothiophosphate gebildet. Auf eine Aufarbeitung der Reaktionslösungen wurde wegen der Fremdsalzmengen verzichtet.

Wie sich zeigte, war auch der Ersatz nur einer Amidogruppe im Diamidothiophosphat durch Fluor möglich, und zwar bei Reaktionen in neutraler Lösung. Eine Substitution der ersten Amidogruppe läßt sich auch durch die Azidogruppe erreichen, nicht jedoch durch die Cyanid-, Cyanat- und Thiocyanat-Gruppe. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

#### Eigenschaften des Ammonium-difluorothiophosphats

In saurer Lösung tritt bei Raumtemperatur langsame Hydrolyse zu Monofluorothiophosphat ein. Bei Siedetemperatur läuft die Hydrolyse weiter zu Thiophosphat und Orthophosphat. Mit wäßr. Ammoniaklösung zeigte sich auch beim Erhitzen keine Reaktion (auf diesem Wege sollte die Monofluoro- aus der Difluoroverbindung dargestellt werden). Die Verbindung läßt sich wie alle Thiophosphate von wäßr. Bromlösung oxydieren, doch schwankten die verbrauchten Mengen, so daß keine einheitliche Reaktion vorzuliegen scheint (z. T. Schwefelabscheidung).

Das Salz gibt mit keinem anorganischen Kation eine Fällung; mit Nitron entsteht ein weißer Niederschlag.

#### Eigenschaften des Diammonium-fluorothiophosphats

Gegenüber Mineralsäuren ist die Verbindung beständiger als das Difluorothiophosphat. In verd. Salzsäure tritt auch nach einigen Stunden bei Raumtemperatur keine nennenswerte Hydrolyse ein; in der Hitze jedoch wird das Anion, wie oben angeführt, zu Thiophosphat und Orthophosphat hydrolysiert. Bei Einwirkung von Bromlösung erfolgt Oxydation zu einem Gemisch von Fluoro- und Orthophosphat ( $\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Nur wenige Metallsalze geben mit dem Diammonium-fluorothiophosphat einen Niederschlag in wäßr. Lösung:

Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd,

Mn,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , Ni, Co,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  : keine Fällung

$\text{Pb}^{\text{II}}$  : weißer Niederschlag

Ag : weißer Niederschlag, der langsam dunkel wird (s. oben).

Mit Quecksilber(II)-salzen entsteht eine Gelbfärbung, dann ein Niederschlag, der jedoch kein Phosphat ist. Ein schwerlösliches Nitronsalz bildet die Verbindung nicht.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Herrn Dozent Dr. E. Fluck sage ich für die Aufnahme der NMR-Spektren meinen Dank.

### Beschreibung der Versuche

1. *Difluorothiophosphat* (1): 5.0 g (0.039 Mol)  $NH_4[POS(NH_2)_2]$  wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und mit 7.7 g eisgekühlter 40-proz. *Flußsäure* versetzt. Die klare Lösung wurde dann im Vakuumexsiccator über KOH und konz. Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft (7.4 g). Nach der Reaktionsgleichung



errechnet sich ein Rückstand von 7.45 g. Die zerstoßene Kristallkruste wurde mit kleineren Portionen 95-proz. Äthanol, insgesamt 50 ccm verrieben, die rasch abfiltrierte Lösung (3.6 g Salzurückstand) unter gleichen Bedingungen wieder zur Trockne gebracht (3.8 g) und dann wie oben mit 25 ccm absol. Äther (peroxidfrei!) verrieben. Der Löserückstand betrug hierbei 1.0 g. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers i. Vak. wurden 2.5 g (48%) 1 erhalten.

Die farblosen, nicht charakteristischen Blättchen sind doppelbrechend und optisch negativ zweiachsig.  $d_4^{20}$  1.833, Schmp. 111°; i. Vak. erfolgt bei etwa 140° vollständige Verflüchtigung. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton und Äther, unlöslich dagegen in Benzol, Chloroform und Petroläther.

$NH_4[POSF_2]$  (135.1) Ber. F 28.13 P 22.93 S 23.74 I  $NH_4$  13.36  
 Gef. F 28.2 P 22.7 S 23.6  $NH_4$  13.4  
 Mol.-Gew. 124 (kryoskop. in Wasser, 0.05 n,  
 Annahme vollständiger Dissoziation)

Aus dem *Ammoniumsalz* ließ sich das *Kaliumsalz* darstellen durch Umsetzung mit der ber. Menge KOH in Äthanol und Eindampfen im Vakuumexsiccator. Es ist löslich in Isopropylalkohol und Tetrahydrofuran, aber nicht in Aceton oder Äther.

2. *Monofluorothiophosphat* (2): Zu 2.7 g (0.018 Mol)  $(NH_4)_2[PO_2S(NH_2)]$  in 6 ccm Wasser wurden 3.0 g 40-proz. *Flußsäure* gegeben. Die Mischung blieb 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen, wurde dann mit Wasser verdünnt und mit halbkonz. Ammoniak auf pH 8 gebracht. Fluorid-Ionen fällte man mit überschüss. Calciumnitratlösung. Eine Klärung der schlecht zu zentrifugierenden Lösungen erfolgte durch Zugabe von etwas  $NaNH_4HPO_4$ -Lösung. Das ausfallende Calciumphosphat schlug das kalt gefällte, sehr feine Calciumfluorid nieder. Nach dem Zentrifugieren wurde mit verd. Salpetersäure pH 6 eingestellt und vorsichtig mit *Bleinitrat*-Lösung gefällt. Die ersten dunklen Anteile des Niederschlags wurden verworfen, während das reinweiße *Bleisalz* abzentrifugiert und mehrmals mit Wasser, dann mit Äthanol gewaschen wurde. Durch Suspendieren des Bleisalzes in 30 ccm Äthanol und 4 ccm 25-proz. *Ammoniak* und Umsetzen mit  $H_2S$  erfolgte die Überführung ins *Ammoniumsalz*. Die Lösung wurde i. Wasserstrahlvak. bei 30° völlig eingedampft, und die Kristallkrusten wurden in 20 ccm Äthanol und gerade so viel Wasser, daß fast alles in Lösung ging, gelöst. Nach Filtrieren dampfte man endgültig im Vakuumexsiccator ein. Um letzte Reste von Ammoniumnitrat, die sich nie ganz vermeiden ließen, zu beseitigen, wurde das völlig trockene Salz zweimal mit Äthanol verrieben und anschließend getrocknet. Ausb. 0.6 g (22%) 2 als weißes Pulver.

$(NH_4)_2[PO_2SF]$  (150.1) Ber. F 12.66 P 20.63 S 21.36 2  $NH_4$  24.03  
 Gef. F 12.8 P 20.5 S 21.2  $NH_4$  24.0  
 Mol.-Gew. 180 (kryoskop. in Wasser, 0.05 n,  
 Annahme vollständiger Dissoziation)

Eine erneute Umkristallisation aus Wasser erbrachte keine besseren Kristalle. Farblose, nadelige Kristalle, die optisch positiv zweiachsig sind, wurden jedoch unter großem Substanzverlust durch Lösen in Wasser, Zugabe von Äthanol bis zur starken Trübung und Stehenlassen im Kühlschrank erhalten.  $d_4^{20}$  1.603. In Wasser ist das Salz leichtlöslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die Darstellung des Natriumsalzes aus dem Bleisalz mit Natriumsulfid gelang nicht; es trat dabei starke Hydrolyse auf. Das *Kaliumsalz* läßt sich durch Umsetzung des *Ammoniumsalzes* in wenig Wasser mit alkohol. *Kaliumhydroxid* darstellen, doch tritt auch hierbei geringe Hydrolyse zu Thiophosphat ein.

### 3. Analysenmethoden

a) Ammonium-Ionen: Titration mit alkohol. Natronlauge gegen Thymolphthalein nach *Leithe*<sup>6)</sup>.

b) Phosphor: Totalhydrolyse und Abrauchen mit Salpetersäure, Fälln als  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ; Bestimmung als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

c) Schwefel: Aufschluß mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , Fällung und Bestimmung als  $\text{BaSO}_4$ . Beim  $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{SF}]$  außerdem Oxydation mit 0.1 n  $\text{Br}_2$  in schwefelsaurer Lösung mit jodometrischer Bestimmung.

d) Fluor: Destillation als  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  mit  $\text{SiO}_2$  und 85-proz. Phosphorsäure nach *Seel*<sup>7)</sup> in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{O}$ , um freiwerdendes  $\text{H}_2\text{S}$  zu binden, Hydrolyse von  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Titration nach *Volhard*.

### 4. Papierchromatographie

Die benutzte Methode und die verwendeten Fließmittel sind früher beschrieben worden<sup>4)</sup>.

$R_F$ -Werte:  $[\text{POSF}_2]^-$ : ammoniakalisch 0.85, sauer 0.79

$[\text{PO}_2\text{SF}]^{2-}$ : ammoniakalisch 0.62 (identisch mit  $[\text{PO}(\text{NH}_2)_2]^-$ ), sauer 0.54.

### 5. Debye-Scherrer-Aufnahmen

Die niedrigsymmetrischen Verbindungen zeigten sehr linienreiche Aufnahmen. Cu- $K_\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert, Linienabstände in mm (= 2  $\theta$  in Grad), Intensitäten geschätzt: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, d = diffus.

$\text{NH}_4[\text{POSF}_2]$					
16.9 st	24.7 s	33.6 s	45.5 m	51.5 ss	60.0 s
17.9 st	27.8 st	35.8 s	46.7 s	52.2 ss	61.5 ss
18.9 st	28.6 st	37.8 s	47.5 ss	54.8 s	62.8 s
22.8 sst	30.8 m	41.3 m	48.2 ss	56.4 ss	64.8 s
24.1 st	31.8 st	44.4 s	50.6 ss	57.4 ss	65.6 s
				58.3 ss	67.8 s
$(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{SF}]$					
15.4 s	26.0 s	32.1 st	41.2 s	51.0 s	59.3 m
16.7 m	27.2 s	34.1 m	43.2 m	51.7 ss	60.3 ss
18.0 st	28.4 st	36.3 m	44.6 ss	52.8 ss	61.7 s
19.6 sst	29.8 s	37.3 m	45.5 ss	53.9 s	64.2 s
21.2 st	30.9 ss	40.0 m	48.2 s(d)	55.6 s	67.1 s
			49.8 s	56.8 m	69.7 m

6) *W. Leithe*, *Z. analyt. Chem.* **184**, 342 (1961).

7) *F. Seel*, *Angew. Chem.* **76**, 532 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 424 (1964).