

Herbert W. Roesky

Darstellung und Untersuchung von Dichlorothiophosphaten und Chlorfluorthiophosphaten

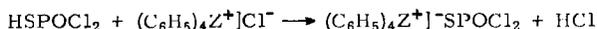
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 28. Oktober 1966)

Bei der Hydrolyse von Thiophosphoryltrichlorid und Thiophosphoryldichloridfluorid in Gegenwart quartärer Phosphonium- oder Arsoniumsalze werden Dichlorothiophosphate und Chlorfluorthiophosphate gebildet. Die Infrarotspektren und NMR-Daten werden angegeben.

Bei der Hydrolyse von Thiophosphoryltrichlorid in einem Aceton/Wasser-Gemisch erhielten Grunze und Meisel¹⁾ Dichlorothiophosphorsäure. Mit Nitronacetat konnten sie das Nitronsalz der Säure HOPSCl₂ isolieren. Nach den Untersuchungen an Difluorthiophosphaten²⁾, die als Thiosalze auftreten, erscheint die Formulierung der Autoren als Thionsalz fraglich.

Aus Thiophosphoryltrichlorid SPCl₃ erhält man durch partielle Hydrolyse in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylarsoniumchlorid die quartären Salze **1** und **2**.



1: Z = P

2: Z = As

Über die Darstellung von Chlorfluorthiophosphaten liegen bisher keine Angaben in der Literatur vor. Ausgehend von Thiophosphoryldichloridfluorid SPCl₂F wurden durch partielle Hydrolyse das Tetraphenylphosphonium- (**3**) und das Tetraphenylarsonium-chlorfluorthiophosphat (**4**) hergestellt. Die Ausbeuten an **1**–**4** liegen zwischen 85 und 95%.



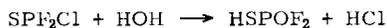
3: Z = P

4: Z = As

¹⁾ H. Grunze und M. Meisel, Z. Naturforsch. **18b**, 662 (1963); H. Grunze, Z. Chem. **8**, 301 (1963).

²⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 950 (1967).

Bei der partiellen Hydrolyse von Thiophosphorylchloriddifluorid SPClF_2 erhält man in 95-proz. Ausbeute Difluorothiophosphate **5**, identisch mit den Salzen, die bei der Hydrolyse von Thiophosphoryltrifluorid SPF_3 auftreten²⁾.



5

Die Hydrolyse von Thiophosphoryldibromidfluorid SPBr_2F ergab keine reinen Bromfluorothiophosphate. Bei der Rekrystallisation traten nur quartäre Bromide und Difluorothiophosphate auf.

In Tab. 1 sind die interessierenden IR-Banden angegeben.

Tab. 1. IR-Banden (cm^{-1}) der dargestellten Dichlorothiophosphate und Chlorfluorothiophosphate

Salz	$\nu(\text{PO})$	νPF	νPS	$\nu_{\text{as}}\text{PCl}$	$\nu_{\text{s}}\text{PCl}$	νPCl
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$ (1)	1215	—	645	462	437	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$ (2)	1210	—	647	465	438	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{F}$ (3)	1230	795	638			483
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})\text{F}$ (4)	1228	792	640			477

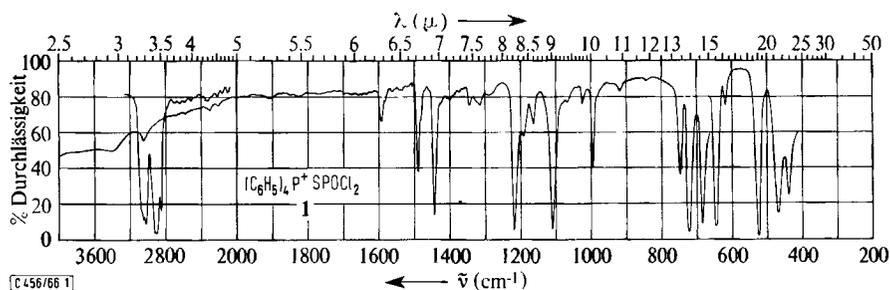
Die Infrarot-Spektren von **1** und **3** im NaCl- und KBr-Bereich werden als Beispiele in Abbild. 1 und 2 angegeben.

Aus der Lage der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzfrequenzen kann man erkennen, daß die Salzbildung am Schwefel erfolgt. Der Einfluß verschiedener Kationen auf die Lage der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzfrequenz macht sich nicht nennenswert bemerkbar. Es tritt kein mesomerer Bindungsausgleich zwischen Sauerstoff und Schwefel ein. Danach ergeben sich folgende Thiolsalz-Strukturen:

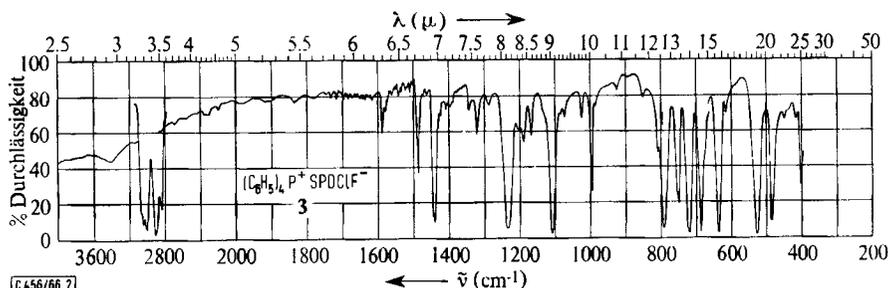


Alle Salze sind gut löslich in Methanol, Äthanol und Aceton. Sie lassen sich jedoch nicht unzerstört aus diesen Lösungsmitteln umkristallisieren.

Tab. 2 gibt die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten der Ausgangsverbindungen und die ^{19}F -NMR-Daten des Salzes **3** wieder. Weitere Meßdaten von den Salzen konnten wegen zu geringer Löslichkeit und großer Zersetzlichkeit nicht erhalten werden.



C 456/66.1



C 456/66.2

Abbild. 1 und 2. IR-Spektren von Tetraphenylphosphonium-dichlorothiophosphat (1) (oben) und Tetraphenylphosphonium-chlorofluorothiophosphat (3) (unten) in KBr

Tab. 2. NMR-Daten (äußerer Standard CCl_3F für ^{19}F und 85-proz. Phosphorsäure für ^{31}P)

Verbindung	^{19}F $J_{\text{P-F}}(\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	Inten- sität	^{31}P $J_{\text{P-F}}(\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	Inten- sität
SPCl_2F	1240	-15.6	1 : 1	1248	-43.0	1 : 1
SPBr_2F	1275	-31.3	1 : 1	1269	+17.2	1 : 1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{SPOClF}^-$ (3)	1056	+43.6	1 : 1			

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

Beschreibung der Versuche

Für die Messung der ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurde das Spektrometer A 56/60 der Firma Varian und das Gerät KJS 125 der Firma Trüb Täuber verwendet. Das Salz wurde in Methanol vermessen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Gerät untersucht. Als Einbettmittel wurden sowohl KBr als auch Nujol verwendet. Unterschiede konnten nicht festgestellt werden.

Thiophosphoryldichloridfluorid, SPCl_2F : Darstellung aus SbF_3 und Thiophosphoryltri-chlorid (Farbenfabriken Bayer)³⁾. Für eine höhere Ausb. an SPCl_2F wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter erhitzt man 90 g (0.5 Mol) SbF_3 auf 100–120° und läßt langsam 42 g (0.25 Mol)

³⁾ H. S. Booth und C. F. Swinehart, J. Amer. chem. Soc. 54, 4751 (1932).

$SPCl_3$ zutropfen. Hinter den Rückflußkühler sind zwei Fallen geschaltet. Die erste wird mit Aceton/Trockeneis und die zweite mit flüssiger Luft gekühlt. Vor dem Zutropfen von $SPCl_3$ wird die Apparatur auf 160 Torr evakuiert und während des Versuchs bei diesem Druck gehalten. In der Falle mit Aceton/Trockeneis sammeln sich $SPCl_2F$ und $SPClF_2$. Geringe Mengen von SPF_3 sammeln sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle. Getrennt wird das $SPF_2Cl/SPCl_2F$ -Gemisch durch Destillation unter Normaldruck. $SPCl_2F$ geht über mit Sdp. 64–65°, Ausb. 65%.

$SPCl_2F$ (152.0) Ber. F 12.5 P 20.4 S 21.0 Gef. F 12.7 P 20.2 S 20.8

Thiophosphoryldibromidfluorid, $SPBr_2F^4$: Es wurde die gleiche Versuchsanordnung wie beim $SPCl_2F$ gewählt, jedoch bei 10 Torr gearbeitet. Sdp. 125–125.5°, Ausb. 70%.

$SPBr_2F$ (242.0) Ber. F 7.8 P 12.8 S 13.2 Gef. F 7.4 P 12.9 S 12.9

Darstellung der Dichlorothiophosphate und Chlorofluorothiophosphate 1–4

Man gibt eine wäßrige Lösung von *Tetraphenylphosphonium-* bzw. *Tetraphenylarsoniumchlorid* in einen Rundkolben und läßt unter kräftigem Rühren in Stickstoffatmosphäre aus einem Tropftrichter eine eingewogene Menge von $SPCl_3$ oder $SPCl_2F$ zutropfen. Sobald sämtliches Thiophosphorylhalogenid zugetropft ist, wird noch 2 Stdn. nachgerührt, dann filtriert und mit Wasser nachgewaschen. (Tab. 3).

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Thiophosphate

-thiophosphat	% Ausb. Schmp. (Zers.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse							
			C	H	As	Cl	F	P	S	
Tetraphenyl- phosphonium- dichloro- (1)	90	$C_{24}H_{20}Cl_2OP_2S$ (488.0)	Ber.	59.0	4.1		14.4		12.7	6.5
	239°		Gef.	59.1	3.5		14.9		12.6	6.5
Tetraphenyl- arsonium- dichloro- (2)	95	$C_{24}H_{20}AsCl_2OPS$ (532.0)	Ber.	54.2	3.8	14.1	13.2			6.0
	223°		Gef.	54.4	3.4	14.2	12.8			5.9
Tetraphenyl- phosphonium- chlorofluoro- (3)	85	$C_{24}H_{20}ClFOP_2S$ (472.0)	Ber.	61.0	4.2		7.4	4.1	13.1	6.8
	256°		Gef.	61.0	4.1		7.3	4.4	13.2	6.8
Tetraphenyl- arsonium- chlorofluoro- (4)	95	$C_{24}H_{20}AsClFOPS$ (516.0)	Ber.	55.8	3.9	14.5	6.8	3.7	6.0	6.2
	248°		Gef.	55.7	3.8	14.5	6.6	3.8	6.2	6.3

⁴⁾ H. S. Booth und C. A. Seabright, J. Amer. chem. Soc. 62, 2369 (1940).