

Herbert W. Roesky

## Darstellung und Untersuchung von Dichlorothiophosphaten und Chlorfluorthiophosphaten

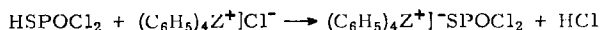
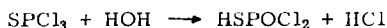
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(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 *Meisel*<sup>1)</sup> Dichlorothiophosphorsäure. Mit Nitronacetat konnten sie das Nitronsalz der Säure HOPSCl<sub>2</sub> isolieren. Nach den Untersuchungen an Difluorthiophosphaten<sup>2)</sup>, die als Thiosalze auftreten, erscheint die Formulierung der Autoren als Thionsalz fraglich.

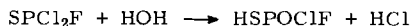
Aus Thiophosphoryltrichlorid SPCl<sub>3</sub> erhält man durch partielle Hydrolyse in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylarsoniumchlorid die quartären Salze **1** und **2**.



**1:** Z = P

**2:** Z = As

Über die Darstellung von Chlorfluorthiophosphaten liegen bisher keine Angaben in der Literatur vor. Ausgehend von Thiophosphoryldichloridfluorid SPCl<sub>2</sub>F wurden durch partielle Hydrolyse das Tetraphenylphosphonium- (**3**) und das Tetraphenylarsonium-chlorfluorthiophosphat (**4**) hergestellt. Die Ausbeuten an **1–4** liegen zwischen 85 und 95%.



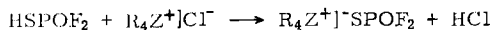
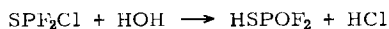
**3:** Z = P

**4:** Z = As

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

<sup>2)</sup> *H. W. Roesky*, *Chem. Ber.* **100**, 950 (1967).

Bei der partiellen Hydrolyse von Thiophosphorylchloriddifluorid  $\text{SPClF}_2$  erhält man in 95-proz. Ausbeute Difluorothiophosphate **5**, identisch mit den Salzen, die bei der Hydrolyse von Thiophosphoryltrifluorid  $\text{SPF}_3$  auftreten<sup>2)</sup>.



5

Die Hydrolyse von Thiophosphoryldibromidfluorid  $\text{SPBr}_2\text{F}$  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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) der dargestellten Dichlorothiophosphate und Chlorfluorothiophosphate

Salz	$\nu(\text{PO})$	$\nu\text{PF}$	$\nu\text{PS}$	$\nu_{\text{as}}\text{PCl}$	$\nu_{\text{s}}\text{PCl}$	$\nu\text{PCl}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{Cl})_2$ (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

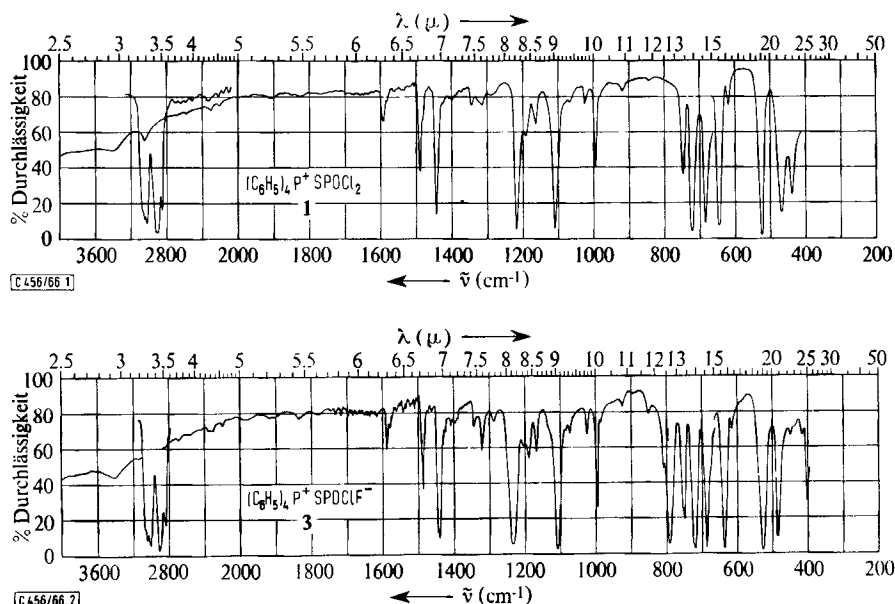
Die Infrarot-Spektren von **1** und **3** im NaCl- und KBr-Bereich werden als Beispiele in Abbild. 1 und 2 angegeben.

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



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

Tab. 2. NMR-Daten (äußerer Standard  $\text{CCl}_3\text{F}$  für  $^{19}\text{F}$  und 85-proz. Phosphorsäure für  $^{31}\text{P}$ )

Verbindung	$^{19}\text{F}$ $J_{\text{P-F}}(\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	Inten- sität	$^{31}\text{P}$ $J_{\text{P-F}}(\text{Hz})$	$\delta(\text{ppm})$	Inten- sität
$\text{SPCl}_2\text{F}$	1240	-15.6	1 : 1	1248	-43.0	1 : 1
$\text{SPBr}_2\text{F}$	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  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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,  $\text{SPCl}_2\text{F}$ :** Darstellung aus  $\text{SbF}_3$  und Thiophosphoryltri-chlorid (Farbenfabriken Bayer)<sup>3)</sup>. Für eine höhere Ausb. an  $\text{SPCl}_2\text{F}$  wurden folgende Versuchsbedingungen gewählt: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter erhitzt man 90 g (0.5 Mol)  $\text{SbF}_3$  auf 100–120° und läßt langsam 42 g (0.25 Mol)

<sup>3)</sup> 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 Chlorfluorothiophosphate 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

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