

Herbert W. Roesky

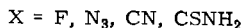
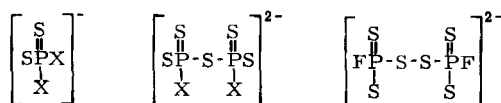
Über Diazido-, Fluoro-azido-, Difluorothiophosphate und Dicyanodithiophosphate

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

[$\text{PSO}(\text{N}_3)_2$] $^-$, [PSO_2N_3] $^-$, [PSOF_2] $^-$, [$\text{PS}_2(\text{N}_3)_2$] $^-$ und [$\text{PS}_2(\text{CN})_2$] $^-$ werden aus $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ als Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetrabutylammonium-Salze dargestellt. IR-Daten werden angegeben.

Bei der Reaktion von Tetraphosphor-decasulfid¹⁾ mit Alkalisalzen in verschiedenen Lösungsmitteln erhielten wir folgende Ionen:



Für die Darstellung von Ionen mit Schwefel *und* Sauerstoff war die partielle Hydrolyse von SPF_3 ²⁾, SPF_2Cl und SPCl_2F ³⁾ erfolgreich. Jedoch konnten mit dieser Methode keine Azidgruppen eingeführt werden.

Im folgenden wird über die Darstellung von Azido-fluoro-thiophosphaten aus Phosphoroxysulfid $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ ⁴⁾ und Natriumazid berichtet. Die Partner reagieren in trockenem Acetonitril unter Selbsterwärmung. Bei der Umfällung der entstehenden Natriumsalze mit Tetraphenylphosphoniumchlorid konnten das [$\text{PSO}(\text{N}_3)_2$] $^-$ -Ion und daneben das schon auf anderem Wege hergestellte [$\text{PS}_2(\text{N}_3)_2$] $^-$ -Ion¹⁾ als Tetraphenylphosphonium-Salze isoliert werden.

Verwendet man Wasser als Lösungsmittel, so ist nur das [$\text{PS}_2(\text{N}_3)_2$] $^-$ -Salz zu gewinnen.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+[\text{PSO}(\text{N}_3)_2]^-$ reagiert sehr schnell mit Flußsäure. In überschüssiger 10-proz. Flußsäure werden beide Azidogruppen durch Fluorogruppen unter Bildung von Difluorothiophosphat, [PSOF_2] $^-$, ersetzt. Mit Flußsäure im Molverhältnis 1:1 erhält man Fluoro-azido-thiophosphat, [PSO_2N_3] $^-$.

Difluorothiophosphat entsteht auch aus Phosphoroxysulfid und Natriumfluorid in Acetonitril. In Wasser als Lösungsmittel bildet sich hauptsächlich Difluorodithiophosphat, [PS_2F_2] $^-$.

1) H. W. Roesky, F. N. Tebbe und E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1272 (1967).

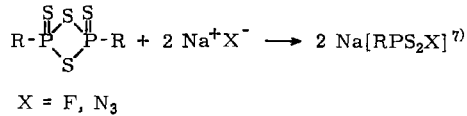
2) H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 950 (1967).

3) H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 1447 (1967).

4) J. C. Pernert und J. H. Brown, Chem. Engng. News **27**, 2143 (1949).

Mit KCN in Acetonitril und Phosphoroxysulfid entsteht Dicyanodithiophosphat, $[\text{PS}_2(\text{CN})_2]^-$, isoliert als Tetrabutylammonium-Salz.

$\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$ hat nach Elektronenbeugungsversuchen von *Stosick*⁵⁾ eine ähnliche Struktur wie P_4O_{10} . Für den Bildungsmechanismus der beschriebenen Ionen wird ein nucleophiler Angriff des Halogenids an den $-\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Brücken angenommen. Um den Mechanismus zu stützen, wurden „Alkanthiophosphonsäuren“ hergestellt und mit Alkalifluoriden oder -aziden gespalten⁶⁾. Die entstandenen Verbindungen wurden aber nicht isoliert. Die Reaktionen laufen quantitativ gemäß folgender Gleichung ab:

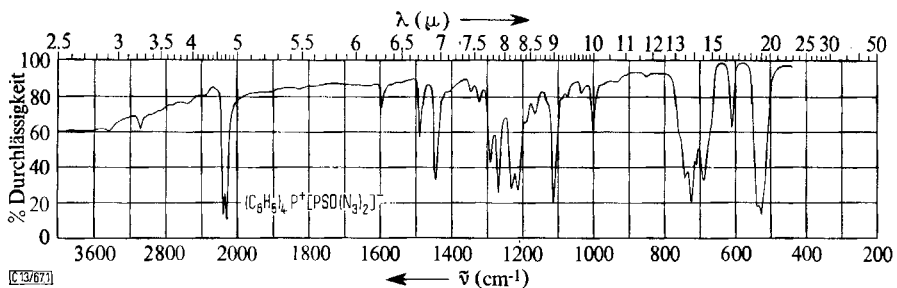


In der Tabelle sind die interessierenden IR-Banden einiger dargestellter Verbindungen angegeben.

Zuordnung der IR-Banden $[\text{cm}^{-1}]$ von Diazido- und Fluoro-azido-thiophosphat sowie Dicyanodithiophosphat

Salz	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	νPO	νPF	νPS
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+[\text{PSO}(\text{N}_3)_2]^-$	2155 sst 2125 sst	1290 sst 1270 sst	1230 sst 1215 sst		610 st
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+[\text{PSO}(\text{N}_3)\text{F}]^-$	2150 sst	1272 sst	1230 sst 1210 sst	798 sst	630 st
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+[\text{PS}_2(\text{CN})_2]^-$	$\nu(\text{CN})$ 2170 s				$\nu_{\text{as}}\text{PS}$ 725 sst $\nu_{\text{s}}\text{PS}$ 630

Das IR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+[\text{PSO}(\text{N}_3)_2]^-$ wird im NaCl- und KBr-Bereich als Beispiel in der Abbild. angegeben.



IR-Spektrum von Tetraphenylphosphonium-diazidodithiophosphat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+[\text{PSO}(\text{N}_3)_2]^-$

5) A. J. *Stosick*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1130 (1939).

6) *Farbenfabriken Bayer AG* (Erf. G. *Schrader*), Dtsch. Bundes-Pat. 1104506 (1961), C. A. **56**, 1482 (1962).

7) H. W. *Roesky*, Z. Naturforsch., im Druck.

Die Aufspaltung der PO-Valenzfrequenz erfolgt nach Steger und Danzer⁸⁾ durch Kopplung zwischen verschiedenen Anionen in einer Elementarzelle (Korrelationsaufspaltung). Auf die PO-Valenzschwingung soll in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden, da sie schon des öfteren untersucht wurde^{2, 3, 9)}. Erwiensenermaßen tritt zwischen Sauerstoff und Schwefel in den Phosphorverbindungen kein mesomerer Bindungsausgleich ein.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, haben sich die PS-Banden gegenüber der reinen Einfachbindung nur unwesentlich nach höheren Frequenzen verschoben. Es ist bekannt, daß die Stärke der d_{π} - p_{π} -Bindungen mit zunehmender Elektronegativität der Liganden zunimmt, weil eine Kontraktion der ursprünglich diffusen d-Orbitale durch starke elektronegative Liganden ermöglicht wird. Es ist schwierig, die wirklichen Bindungsverhältnisse zu beschreiben, weil die vom Atom ausgehenden σ -Bindungen durch zusätzliche starke d_{π} - p_{π} -Bindung der Liganden überlagert werden.

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

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Gerät untersucht. Als Einbettungsmittel wurden KBr und Nujol verwendet. Unterschiede konnten nicht beobachtet werden.

Phosphoroxysulfid, $P_4S_4O_6$, wurde durch Zusammenschmelzen von P_4S_{10} und P_4O_{10} nach Pernert und Brown⁴⁾ dargestellt, zweimal destilliert und anschließend bei 160°/20 Torr sublimiert.

Tetraphenylphosphonium-diazidodithiophosphat und -diazidothiophosphat, $(C_6H_5)_4PPS_2(N_3)_2$ und $(C_6H_5)_4PPSO(N_3)_2$: 0.03 Mol $P_4S_4O_6$ und 0.12 Mol NaN_3 werden in 100 ccm über P_4O_{10} destilliertem Acetonitril 2 Stdn. unter trockenem Stickstoff gerührt. Die Reaktion läuft unter Selbsterwärmung ab. Anschließend wird unter Stickstoff filtriert und das Acetonitril i. Vak. entfernt. Es bleibt ein gelblich-weißer Festkörper zurück. Unter starkem Stickstoffstrom werden langsam 100 ccm Wasser zugegeben (wobei durch freierwirdendes HN_3 häufig Explosionen auftreten). Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltriert und das Filtrat bis zur vollständigen Fällung mit einer wäßr. *Tetraphenylphosphoniumchlorid*-Lösung versetzt. Den Niederschlag filtriert man ab, löst ihn in Methanol/Wasser (1 : 3) und läßt bei Raumtemp. langsam eindunsten. Zuerst bilden sich lange Nadeln von $(C_6H_5)_4PPS_2(N_3)_2$, Schmp. 112°, Ausb. 200 mg. Man läßt das Filtrat stehen. Die weiteren Fraktionen sind oft noch Gemische von $(C_6H_5)_4PPS_2(N_3)_2$ und $(C_6H_5)_4PPSO(N_3)_2$ oder eine klebrige Masse. Aus dieser kann reines $(C_6H_5)_4PPSO(N_3)_2$ durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle gewonnen werden. Ausb. 50—200 mg, Schmp. 115°.

$(C_6H_5)_4PPS_2(N_3)_2$ (518.0) Ber. C 55.5 H 3.96 N 16.2 P 12.0 S 12.4
Gef. C 55.7 H 3.60 N 16.2 P 12.1 S 12.4

$(C_6H_5)_4PPSO(N_3)_2$ (502.0) Ber. C 57.3 H 4.0 N 16.7 P 12.3 S 6.4
Gef. C 57.3 H 4.3 N 16.7 P 12.4 S 6.4

⁸⁾ E. Steger und K. Danzer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 635 (1964).

⁹⁾ J. Frei und E. Steger, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 194 (1966).

Tetraphenylphosphonium-fluoro-azido-thiophosphat, $(C_6H_5)_4PPSON_3F$: 260 mg (0.5 mMol) $(C_6H_5)_4PPSO(N_3)_2$ werden in einer Plastikschale in Methanol gelöst und mit 10 ccm 0.1-proz. *Fluorwasserstoff*-Lösung versetzt. Die Mischung bleibt 6 Stdn. stehen. Anschließend wird i. Vak. eingeengt, die entstehenden Kristalle werden abgesaugt und aus Methanol/Wasser umgefällt. Ausb. 50 mg, Zers.-P. $>132^\circ$.

$(C_6H_5)_4PPSON_3F$ (479.0) Ber. C 60.2 H 4.18 F 3.97 N 8.8 P 13.0 S 6.7

Gef. C 59.9 H 4.2 F 4.2 N 9.0 P 12.8 S 6.9

Tetraphenylphosphonium-difluorothiophosphat, $(C_6H_5)_4PPSOF_2$

a) Zu 100 mg $(C_6H_5)_4PPSO(N_3)_2$ in Methanol werden 5 ccm 10-proz. *Fluorwasserstoff*-Lösung gegeben. Man läßt 2 Stdn. stehen und engt dann i. Vak. ein. Aus Wasser/Methanol Ausb. 60 mg, Schmp. $>360^\circ$.

$(C_6H_5)_4PPSOF_2$ (456.0) Ber. C 63.2 H 4.4 F 8.3 P 13.6 S 7.0

Gef. C 63.0 H 4.2 F 8.2 P 13.7 S 7.1

b) Aus $P_4S_4O_6$ und NaF in Acetonitril. Der Versuchsgang ist analog dem für NaN_3 in Acetonitril. Bei der Rekrystallisation wurde häufig als erste Fraktion etwas $(C_6H_5)_4PPF_6$ gefunden. Nach Schmp. und IR-Spektrum stimmte das Produkt mit dem unter a) erhaltenen überein.

Tetrabutylammonium-dicyanodithiophosphat, $(C_4H_9)_4NPS_2(CN)_2$: 7.8 g KCN (0.12 Mol) und 10 g $P_4S_4O_6$ (0.03 Mol) werden in 100 ccm trockenem Acetonitril unter trockenem Stickstoff gerührt, wobei sich die Lösung erwärmt und tiefrot färbt. Nach 30 Min. wird filtriert, das Acetonitril i. Vak. abgesaugt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Zum Filtrat wird eine wäßr. Lösung von *Tetrabutylammoniumbromid* gegeben. Man saugt vom ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Wasser/Methanol (1 : 2) um. Feine Blättchen, Ausb. 0.5 g, Schmp. $105-106^\circ$.

$(C_4H_9)_4NPS_2(CN)_2$ (389.0) Ber. C 55.5 H 9.25 N 10.8 S 16.4

Gef. C 55.4 H 8.2 N 10.9 S 16.2

[13/67]