

Herbert W. Roesky

Synthese neuer Phosphor-Fluor-Verbindungen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

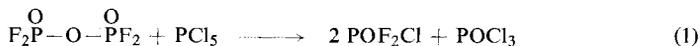
(Eingegangen am 11. August 1967)

Einfache Synthesen mit hohen Ausbeuten für POF_2Cl und POF_2Br aus Pyrophosphoryltetrafluorid oder Difluorophosphorsäure mit PCl_5 , PBr_5 oder AlCl_3 werden beschrieben. — Umsetzungen von gemischten Phosphoryl- oder Thiophosphorylhalogeniden mit Thiophenol ergeben ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$): $\text{RS}-\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{FCl}$, $(\text{RS})_2\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{F}$, $\text{RS}-\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{FOCH}_3$, $\text{RS}-\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{FOC}_2\text{H}_5$, $\text{RS}-\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{FN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{RS}-\overset{\text{S}}{\text{P}}\text{FN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{RS}-\overset{\text{O}}{\text{P}}\text{F}_2$, $\text{R}_4\text{P}^+ \text{RS}(\text{S})\text{POF}$ und $\text{R}_4\text{As}^+ \text{RS}(\text{S})\text{POF}$. — Die IR-, ^{31}P -, ^{19}F -, ^1H -NMR- und Massenspektren dieser Verbindungen sind beigefügt.

Alle bisherigen Verfahren zur Darstellung von Phosphoryldifluoridchlorid, POF_2Cl , beruhen im wesentlichen auf der partiellen Fluorierung von POCl_3 ²⁾. Die Ausbeuten liegen zwischen 5 und 25%. Aus Calciumfluorid, Natriumchlorid und Phosphordecacid-erhält man bei 500° POF_2Cl und POFCl_2 ³⁾. Kürzlich berichteten wir über eine Spaltungsreaktion⁴⁾ von Pyrophosphoryltetrafluorid mit KCl , das in 22proz. Ausbeute POF_2Cl liefert. Für die Darstellung von Phosphoryldifluoridbromid wendet man die partielle Fluorierung von POBr_3 ⁵⁾ an.

Im folgenden wird über die Herstellung von POF_2Cl und POF_2Br berichtet.

Ausgehend von Pyrophosphoryltetrafluorid erhält man die Verbindungen entsprechend den Gleichungen



1) Phosphorverbindungen, XI. Mittel.; X. Mittel.: H. W. Roesky und D. Bormann, Chem. Ber. 101, 630 (1968), vorstehend.

2) H. S. Booth und F. B. Dutton, J. Amer. chem. Soc. 61, 2937 (1939); C. J. Wilkins, J. chem. Soc. [London] 1951, 2726; N. B. Chapman und B. C. Saunders, ebenda 1948, 1010; C. W. Tullock, Amer. Patent 2928 720, C. A. 54, 25641 d (1960); F. Seel, K. Ballreich und W. Peters, Chem. Ber. 92, 2117 (1959); F. Seel und L. Riehl, Z. anorg. Chem. 282, 293 (1955); H. Moissan, Bull. Soc. chim., Paris [3] 5, 456 (1891); K. Wiechert, Z. anorg. Chem. 261, 310 (1950).

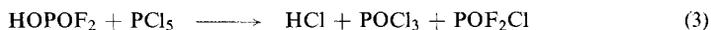
3) G. Tarbutton, E. P. Egan Jr. und S. G. Frary, J. Amer. chem. Soc. 63, 1782 (1941).

4) H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2147 (1967).

5) H. S. Booth und C. G. Seegmiller, J. Amer. chem. Soc. 61, 3120 (1939); G. A. Olah und A. Oswald, J. org. Chemistry 24, 1568 (1959).

Die Umsetzung nach Gleichung (1) liefert 80–90% sehr reines POF_2Cl . Weitere Destillationen zur Reinigung sind bei diesem Verfahren nicht erforderlich. Bei der Darstellung ist es wichtig, unter der Siedetemperatur von $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ zu bleiben. Am Siedepunkt zersetzt sich $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ selbst unter POF_3 -Bildung, und das entstehende POF_2Cl ist dann leicht mit POF_3 verunreinigt. POF_2Br bildet sich nach (2) mit 50proz. Ausbeute. Bei der Reaktion entsteht elementares Brom aus der Zersetzung von PBr_5 in PBr_3 und Br_2 .

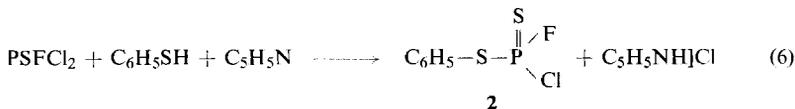
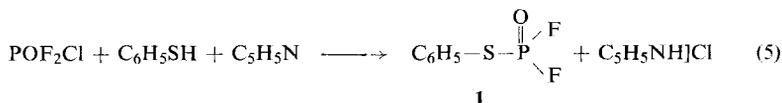
Mit AlCl_3 reagiert $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ in 12proz. Ausbeute zu POF_2Cl . Anstelle von $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ konnte auch Difluorophosphorsäure erfolgreich für die Darstellung der gemischten Phosphorylhalogenide eingesetzt werden, Gl. (3), (4).



Nach (3) entsteht POF_2Cl in 85–90proz. Ausbeute. Es läßt sich sehr leicht von HCl und POCl_3 trennen. POF_2Br gewinnt man nach (4) in 60proz. Ausbeute bei einem Molverhältnis von 1 : 1. Wird der Anteil an PBr_5 erhöht, so entsteht mehr POF_2Br , bezogen auf eingesetzte Difluorophosphorsäure; ein Teil von PBr_5 geht immer durch Zersetzung für die Reaktion verloren.

Weiter setzten wir gemischte Phosphoryl- oder Thiophosphorylverbindungen mit Thiophenol um. Als einziger Vertreter der entstehenden Stoffklasse ist nur das $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{SPOF}_2$ bekannt, das sich aus Äthylensulfid und Phosphoryltrifluorid bei 30° in Gegenwart einer Spur Äthanol⁶⁾ darstellen läßt. Weder der Siedepunkt noch andere Eigenschaften der Verbindung sind angegeben.

Bei der Umsetzung von POF_2Cl mit Thiophenol in Toluol in Gegenwart von Pyridin als HCl -Fänger entsteht das Difluorid **1**, aus PSFCl_2 analog das Fluorid-chlorid **2**.



Wesentlich ist, daß die Reaktion in verdünnter Lösung ausgeführt wird. Andernfalls sinken die Ausbeuten und es bildet sich $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{PSF}$ als Nebenprodukt. Das Chlorid in Verbindung **2** konnte durch die Substituenten $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $-\text{SC}_6\text{H}_5$ ersetzt werden (Tab. 1).

Außer **1** und den Salzen sind alle Verbindungen bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten. Nach spektroskopischen Daten enthielten manche Verbindungen geringe Verunreinigungen, die nicht weiter gedeutet werden konnten. Entweder sind es Crackprodukte oder neue Verbindungen infolge von Dismutierung. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{PSF}$ (**3**) war bei 0.2 Torr nicht unzersetzt destillierbar.

⁶⁾ A. J. Kolka, Amer. Pat. 2 866 809, C. A. **53**, 19879f (1959).

Tab. 1. Dargestellte Fluorothiophosphate

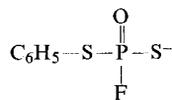
	Verbindung	Ausb. (%)	Sdp./Torr (Schmp.)
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$	52	62°/0.6
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{FCl}$	42	73–74°/~0.3
3	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{PF}(\text{S})$	31	168–172°/0.2
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{FOCH}_3$	32	95–97°/0.3
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{FOC}_2\text{H}_5$	42	104–107°/0.3
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{FN}(\text{CH}_3)_2$	58	103–104°/0.3
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{FN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	60	127–128°/0.3
8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{F})\text{SC}_6\text{H}_5$	83	(179.5°)
9	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{S}-\text{P}(\text{O})(\text{F})\text{SC}_6\text{H}_5$	84	(171°)

2 reagiert mit Wasser zur Säure (10).



Sie setzt sich mit Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumchlorid zum entsprechenden quartären organischen Salz (8, 9) um.

Für die Salze treten im IR-Spektrum bei etwa 1200/cm charakteristische P=O-Valenzfrequenzen auf. In den Difluorothiophosphaten wurde sie vergleichsweise bei 1240/cm gefunden. Danach ergibt sich folgende Thiolsalz-Struktur⁷⁾:

Tab. 2. Zuordnung der IR-Banden (cm⁻¹)

Verbindung	ν_{PO}	ν_{asPF}	ν_{PF}	ν_{sPF}	$\nu_{\text{P=S}}$
1	1330	910		870	
2			865		718
3			825		705
4			825?		680?
5			870?		
			865?		
			810?		675?
6			790?		
			835		690?
7			822		688
8	1205		765		
9	1210		768		

⁷⁾ Vgl. H. W. Roessky, Chem. Ber. 100, 950, 1447 (1967).

Die Salze sind löslich in Methanol, Äthanol und Aceton.

In Tab. 2 werden die charakteristischen IR-Schwingungen versuchsweise zugeordnet.

Herrn Dozent Dr. E. Fluck danke ich sehr für die Messung von ^{31}P -Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Phosphorschwefeltrichlorid wurde mir dankenswerterweise von den Farbenfabriken Bayer zur Verfügung gestellt. Dem Herrn Bundesminister für Wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die meisten Versuche wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem und über P_4O_{10} getrocknetem Stickstoff ausgeführt, die verwendeten Lösungsmittel in üblicher Weise getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Gerät vermessen. Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen in KBr aufgenommen. Für NMR-Aufnahmen wurden die Verbindungen in Substanz vermessen. Bei ^{31}P -NMR diente H_3PO_4 als innerer Standard und bei ^{19}F -NMR CCl_3F als äußerer Standard.

Phosphorsäure-difluorid-chlorid (Phosphoryldifluoridchlorid), POF_2Cl

a) Aus $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ und AlCl_3 : In einen 250-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und nachgeschalteter Kühlfalle (Aceton/Trockeneis) mit Trockenrohr gibt man 13.4 g (0.1 Mol) AlCl_3 und läßt 37.2 g (0.2 Mol) Pyrophosphoryltetrafluorid zutropfen. Anschließend wird 3 Stdn. auf 60° erhitzt. Beim Erreichen von 50° bildet sich ein dicker weißer Schleim. In der Falle kondensieren 3 g POF_2Cl (12%). Sdp. $2-3^\circ$ (Lit.³⁾; 2.5°

b) Aus $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ und PCl_5 : In einen Zweihalskolben wie oben gibt man 24 g PCl_5 (etwas mehr als 0.1 Mol) und läßt 18.6 g (0.1 Mol) $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ zutropfen. Unter leichter Erwärmung und Aufschäumen setzt die Reaktion beim Zutropfen ein. Anschließend wird noch 2 Stdn. auf 55° erhitzt. Ausb. an POF_2Cl 80–90%, Sdp. $2-3^\circ$ (Lit.³); 2.5° . Der Rückstand besteht aus POCl_3 und nicht umgesetztem PCl_5 . POCl_3 wurde aus dem Rückstand abdestilliert und durch das IR-Spektrum identifiziert.

c) Aus $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$: Läßt man $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ mit $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ im Molverhältnis 1 : 4 bei 75° reagieren, so bilden sich innerhalb von 4 Stdn. etwa 10% POF_2Cl , Sdp. $2-3^\circ$, die mit etwas POF_3 verunreinigt sind.

d) Aus HOPOF_2 und PCl_5 : 0.1 Mol Difluorophosphorsäure und 0.12 Mol PCl_5 werden wie unter a) solange auf $55-60^\circ$ erhitzt, bis keine gasförmigen Produkte mehr entweichen. In der ersten Falle (-78° , Aceton/Trockeneis) sammelt sich POF_3 , POF_2Cl und etwas HCl . In der zweiten Falle (-183° , flüss. Sauerstoff) wird das entstehende HCl auskondensiert. Das POF_2Cl wird durch nochmalige fraktionierte Kondensation bei -30° gereinigt (Ausb. 85–90%)⁸⁾.

Phosphorsäure-difluorid-bromid (Phosphoryldifluoridbromid), POF_2Br

a) Aus $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ und PBr_5 : In einen 250-ccm-Kolben mit Destillationsaufsatz (Eiskühlung) gibt man 63.5 g PBr_5 sowie 13.7 g $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ (Molverhältnis 2 : 1) und erwärmt 6 Stdn. auf

⁸⁾ Entsprechend reagiert $(\text{HO})_2\text{POF}$ mit PCl_5 oder PBr_5 zu POFCl_2 bzw. POFBr_2 .

50—55°. Im Auffangkolben sammelt sich eine rötliche Flüssigkeit. Sie wird über Aktivkohle fraktioniert und liefert 11.3 g POF_2Br . Sdp. 30—31°; Ausb. 49%.

b) Aus $HOPOF_2$ und PBr_5 : 0.5 Mol $HOPOF_2$ und 0.5 Mol PBr_5 werden etwa innerhalb einer Stde. langsam auf 90—95° gebracht. Dann wird 2 Stdn. auf 95—105° erhitzt. Die entstehende leichtflüchtige Flüssigkeit wird während des Heizens direkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Vorlage wird mit Eis gekühlt. Nach nochmaliger Destillation Sdp. 28—30°, Ausb. 20 g (60%). Die rote Flüssigkeit ist noch leicht mit elementarem Brom verunreinigt.

Thiophosphorsäure-fluorid-dichlorid (Thiophosphorylfluoriddichlorid), $PSFCl_2$, wurde nach der Literatur⁶⁾ dargestellt. Das Thiophenol wurde vor den Versuchen nochmals destilliert.

Thiophosphorsäure-S-phenylester-difluorid (1): 87 g *Thiophenol* und 62.6 g *Pyridin* werden in 800 ccm Toluol gelöst und auf etwa -70° mit Aceton/Trockeneis in einem Rundkolben abgekühlt. Unter Rühren (KPG-Rührer) läßt man 95 g POF_2Cl (s. oben), verdünnt mit 200 ccm Toluol, langsam zutropfen. Anschließend erwärmt man langsam auf Raumtemp. und rührt noch 12 Stdn. Nach Abfiltrieren vom Pyridinhydrochlorid unter N_2 und Abdestillieren des Benzols wird i. Vak. 2 mal destilliert. Sdp._{0,6} 62°, Ausb. 71 g (52%). Schmp. 23.5—24°.

$C_6H_5F_2OPS$ (194.1) Ber. C 37.12 H 2.60 F 19.57 P 15.96 S 16.51
Gef. C 38.2 H 2.9 F 19.0 P 15.5 S 17.0
Mol.-Gew. 204 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3020 s, 1580 m, 1475 st, 1445 st, 1330 sst, 1070 s, 1022 st, 1002 m, 910 sst, 870 sst, 745 sst, 696 st, 687 sst, 557 sst, 555 s, 488/cm sst.

NMR: $\delta_P = -11.9 \pm 0.5$ ppm ($J_{P-F} = 1199$ Hz), d $\delta_F = +49.2$ ($J_{F-P} = 1201$ Hz), $\delta_H = -7.27$.

Dithiophosphorsäure-phenylester-fluorid-chlorid (2): Zu 212 g *Thiophosphorsäure-fluorid-dichlorid*, $PSFCl_2$, in 1000 ccm Toluol und 11 g *Pyridin* läßt man innerhalb von etwa 3 Stdn. unter Eiskühlung 153 g *Thiophenol* tropfen. Anschließend wird langsam unter weiterem Rühren auf Raumtemp. erwärmt und 24 Stdn. weitergerührt. Das gebildete Hydrochlorid wird unter trockenem Stickstoff abfiltriert. Das Toluol destilliert man aus dem Filtrat unter Normaldruck ab. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. destilliert. Eine nochmalige Destillation ergibt 133 g **2** (42%). Sdp._{~0,3} 73—74°.

$C_6H_5ClFPS_2$ (226.7) Ber. C 31.81 H 2.22 Cl 15.64 F 8.38 P 13.66 S 28.29
Gef. C 31.6 H 2.3 Cl 15.9 F 8.7 P 13.6 S 28.7
Mol.-Gew. 226 (kryoskop. in Benzol)

Aus dem Massenspektrum erhält man für das Molekül-Ion m/e 225 und 227, entsprechend dem Isotopenverhältnis des Chlors, und folgende charakteristischen Bruchstücke: 117 $PSFCl$, 109 C_6H_5S , 85 PFC .

IR: 3075 s, 1585 s, 1475 m, 1450 m, 1312 s, 1285 s, 1180 s, 1160 s, 1070 s, 1025 m, 1005 s, 865 sst, 745 st, 718 sst, 698 m, 685 m, 570 st, 545 st, 487 m, 452/cm m.

NMR: $\delta_P = -84.8 \pm 1.0$ ppm ($J_{P-F} = 1226$ Hz), d $\delta_F = +2.2$ ($J_{F-P} = 1243$ Hz), $\delta_H = -7.7$ m.

Trithiophosphorsäure-diphenylester-fluorid (3): Ähnlich wie für **2** beschrieben, werden 88 g $PSFCl_2$, 91.5 g *Pyridin* und 128 g *Thiophenol* in 1 l Toluol umgesetzt. Zum vollständigen Umsatz wird noch 12 Stdn. auf 50° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation bei 0.2 mm wird die Fraktion von 160—180° gesondert aufgefangen. Eine nochmalige Destillation liefert die

Hauptmenge zwischen 168 und 172°, Ausb. 55 g (31%). Die milchig trübe Flüssigkeit wird über Aktivkohle filtriert. Sie ist nicht unzersetzt destillierbar. Als Nebenprodukt bildet sich 2.

$C_{12}H_{10}FPS_3$ (300.4) Ber. C 47.98 H 3.36 P 10.31 S 32.02
Gef. C 49.7 H 3.7 P 9.2 S 31.5
Mol.-Gew. 276 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3000 m, 1570 m, 1470 st, 1435 st, 1300 s, 1270 s, 1175 s, 1155 s, 1063 m, 1020 m, 998 m, 913 s, 825 sst, 745 sst, 705 sst, 788 sst, 557 sst, 477/cm sst.

NMR: $\delta_P = -112$ ppm ($J_{P-F} = 1175$ Hz), $\delta_F = +26.4$ ($J_{F-P} = 1205$ Hz).

Dithiophosphorsäure-O-methylester-fluorid (4) und -O-äthylester-fluorid (5): Zu 18.7 g 2 in 150 ccm Äther (Zweihalskolben mit aufgesetztem Kühler) läßt man 4.5 g $NaOCH_3$ in 50 ccm Methanol langsam unter Rühren und Eiskühlung zutropfen. Anschließend wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 2 Stdn. gerührt. Zum Abscheiden des teilweise in Methanol gelösten NaCl werden 160 ccm Petroläther (40–60°) zugegeben. Anschließend filtriert man unter Stickstoff. Äther, Petroläther und Methanol werden abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 9 g 4 vom Sdp. 103–107°. Eine weitere Destillation ergibt Sdp._{0.2} 95–97°, Ausb. 6 g (32%).

$C_7H_8FOPS_2$ (222.2) Ber. C 37.83 H 3.63 F 8.54 P 13.94 S 28.86
Gef. C 37.8 H 3.7 F 8.4 P 14.1 S 28.7
Mol.-Gew. 226 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3020 s, 3000 s, 2920 s, 2810 s, 1575 s, 1475 m, 1440 m, 1305 s, 1270 s, 1175 m, 1030 sst, 930 s, 870 sst, 825 sst, 745 sst, 680 sst, 642 m, 520 m, 477/cm st.

NMR: d $\delta_P = -90.7 \pm 1.0$ ppm ($J_{P-F} = 1151$ Hz), d $\delta_F = +31.6$ ($J_{F-P} = 1171$ Hz), d $\delta_{CH_3} = -3.58$ ($J_{H-P} = 16$ Hz), $\delta_H = -7.43$.

21.4 g 2 und 6.5 g $NaOC_2H_5$ werden wie bei 4 umgesetzt. Man erhält 14.5 g Rohprodukt, das bei nochmaliger Destillation eine Fraktion vom Sdp._{0.3} 104–107° ergibt. Ausb. 9.5 g (42%) 5.

$C_8H_{10}FOPS_2$ (236.3) Ber. C 40.67 H 4.27 F 8.04 P 13.11 S 27.14
Gef. C 40.4 H 4.3 F 8.3 P 12.9 S 27.1
Mol.-Gew. 235 (kryoskop. in Benzol)

Massenspektrum: $m/e = 236$ $C_8H_{10}FOPS_2$, 217 $C_8H_{10}OPS_2$, 207 $C_6H_5FOPS_2$.

IR: 3020 s, 2940 s, 1476 s, 1440 m, 1388 s, 1160 s, 1098 s, 1015 sst, 970 sst, 869 sst, 810 st, 790 st, 745 st, 675 sst, 530 s, 478/cm m.

NMR: d $\delta_P = -89.1 \pm 0.5$ ppm ($J_{P-F} = 116$ Hz), $\delta_F = +28.7$ ($J_{F-P} = 1168$ Hz), $\delta_{CH_3} = -1.2$, $\delta_{CH_2} = -4.18$, $\delta_H = -7.4$.

Dithiophosphorsäure-phenylester-dimethylamid-fluorid (6): 49.8 g 2 werden in 250 ccm Toluol gelöst. (Dreihalskolben, KPG-Rührer, Rückflußkühler, gefüllt mit Aceton/Trockeneis.) Aus einer Glasvorratsbombe mit Ventil werden in etwa 3–4 Stdn. 19.8 g *Dimethylamin* unter Rühren und gleichzeitigem Kühlen des Reaktionskolbens einkondensiert. Anschließend läßt man innerhalb von 12 Stdn. auf Raumtemp. erwärmen. Das Dimethylammoniumchlorid filtriert man unter trockener Stickstoffatmosphäre ab. Bei 20 Torr wird das Toluol abdestilliert und der Rückstand 3mal fraktioniert. Sdp._{0.3} 103–104°. Ausb. 30 g (58%).

$C_8H_{11}FNPS_2$ (235.3) Ber. C 40.84 H 4.71 F 8.08 N 5.95 P 13.16 S 27.20
Gef. C 40.8 H 4.6 F 8.3 N 5.8 P 13.4 S 27.0
Mol.-Gew. 235 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3070 s, 2940 m, 1585 s, 1480 st, 1458 m, 1447 st, 1305 st, 1180 st, 1103 s, 1070 m, 1027 s, 997 sst, 835 sst, 750 sst, 720 m, 690 st, 645 sst, 505 s, 475/cm st.

NMR: $\delta_{\text{P}} = -94$ ppm ($J_{\text{P-F}} = 1080$ Hz), Septett $\delta_{\text{F}} = +40.3$ ($J_{\text{F-P}} = 1112$ Hz), $\delta_{\text{CH}_3} = -2.76$ ($J_{\text{P-CH}_3} = 13$ Hz, $J_{\text{F-CH}_3} = 2$ Hz), $\delta_{\text{H}} = -7.43$.

Dithiophosphorsäure-phenylester-diäthylamid-fluorid (7): Zu 22.7 g **2** in 100 ccm Äther läßt man langsam 14.6 g *Diäthylamin* in 200 ccm Äther unter Kühlung auf -30° und Rühren tropfen. Weiterverarbeitet wird, wie für **6** beschrieben. Sdp._{0.3} 127–128°, Ausb. 16 g (60%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{FNPS}_2$ (263.4) Ber. C 45.61 H 5.74 F 7.22 N 5.32 P 11.76 S 24.35

Gef. C 45.6 H 5.8 F 7.3 N 5.2 P 12.0 S 24.1

Mol.-Gew. 259 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3005 s, 2940 st, 2900 m, 2840 m, 1580 s, 1460 st, 1440 st, 1380 st, 1360 m, 1340 s, 1295 m, 1205 st, 1165 st, 1095 m, 1065 m, 1025 sst, 955 st, 925 m, 822 sst, 792 st, 746 sst, 725 sst, 698 m, 688 sst, 638 sst, 510 m, 475/cm st.

NMR: $\delta_{\text{P}} = -94.0 \pm 1.0$ ppm ($J_{\text{P-F}} = 1116$ Hz), $\delta_{\text{F}} = +34.7$ ($J_{\text{F-P}} = 1115$ Hz), $\delta_{\text{CH}_3} = -1.2$, $\delta_{\text{CH}_2} = -3.3$, $\delta_{\text{H}} = -7.58$.

Dithiophosphorsäure-S-phenylester-fluorid, *Tetraphenylphosphoniumsalz* (8) und *Tetraphenylarsoniumsalz* (9): 1.0 g **2** werden in 40 ccm Wasser und 3 ccm Aceton in Gegenwart von 10 ccm 2 *n* NaOH hydrolysiert. Man rührt etwa 30 Min., halbiert anschließend die Lösung und versetzt die eine Hälfte mit einer 5proz. Lösung von *Tetraphenylphosphoniumchlorid* und die andere mit *Tetraphenylarsoniumchlorid*. Es bilden sich kristalline farblose Niederschläge aus. Sie werden abfiltriert und i. Vak. 12 Stdn. getrocknet. **8**: Schmp. 179.5°, Ausb. 1 g (83%). **9**: Schmp. 171°, Ausb. 1.1 g (84%).

8: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}[\text{C}_6\text{H}_5\text{FOPS}_2$ (546.6) Ber. C 65.92 H 4.61 F 3.48 P 11.33

Gef. C 65.9 H 4.4 F 3.8 P 11.5

IR: 3075 s, 1590 s, 1487 m, 1476 s, 1442 sst, 1320 s, 1205 sst, 1160 m, 1108 sst, 1025 s, 998 m, 765 sst, 755 sst, 722 sst, 687 st, 632 sst, 525 sst, 483/cm st.

9: $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{As}[\text{C}_6\text{H}_5\text{FOPS}_2$ (589.9) Ber. C 61.08 H 4.27 P 5.25 S 10.88

Gef. C 60.0 H 4.4 P 4.5 S 10.6

IR: 3080 s, 1588 s, 1490 m, 1448 sst, 1340 s, 1320 s, 1210 sst, 1188 m, 1162 s, 1085 st, 1028 m, 1000 st, 768 sst, 752 sst, 745 sst, 690 sst, 630 sst, 530 m, 480 st, 465/cm st.

[366/67]