

Herbert W. Roesky

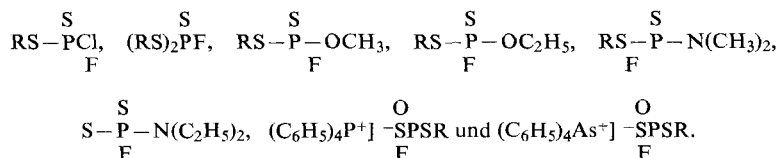
Über die Darstellung von Fluorderivaten der Dithiophosphorsäure¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 18. März 1968)



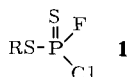
Umsetzungen von Thiophosphorylfluoridchlorid mit Methyl- bzw. Äthylmercaptan, Natriummethylat bzw. -äthylat und Dimethyl- bzw. Diäthylamin führten zu 15 neuen Verbindungen (R = CH₃ und C₂H₅) des Typs



IR-, ³¹P-, ¹⁹F-, ¹H-NMR-, Massenspektren, Dichten, Brechungsindizes, Molarrefraktionen und molare Refraktionsprodukte werden mitgeteilt.



Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Darstellung und Untersuchung von Phosphor-Schwefel-Fluor-Verbindungen, die mehrere Schwefelatome an einem Phosphoratom gebunden enthalten. Über Phenylderivate der Dithiophosphorsäure wurde bereits berichtet²⁾. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Verbindungen der allgemeinen Formel **1**, die als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Fluor-dithiophosphorsäure-Derivaten dienen.



Als Substituenten R fanden die Gruppen CH₃ und C₂H₅ Verwendung. Das Chlorid in Verbindung **1** konnte durch die Substituenten OCH₃, OC₂H₅, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, SCH₃ und SC₂H₅ ersetzt werden.

Als Ausgangsverbindung benutzten wir PSCl₂F und setzten es mit den entsprechenden Mercaptanen in Gegenwart von Pyridin als HCl-Fänger um. Bei geeigneter Reaktionsführung wird nur ein Chloratom substituiert und es entstehen Verbindungen des Typs **1**. Die Reaktionen müssen in verdünnter Lösung ausgeführt werden. Andernfalls sinken die Ausbeuten an den gewünschten Fluorid-chlorid-Verbindungen und es entstehen im wesentlichen die Disubstitutionsprodukte (RS)₂PSF, **11**, **12** (Tab. 1).

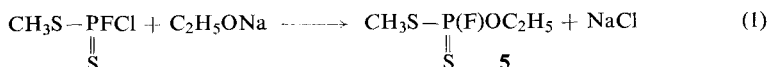
¹⁾ Phosphorverbindungen, XVIII. Mitteil.; XVII. Mitteil.: A. Müller und H. W. Roesky, Z. physik. Chem. **55**, 218 (1967); XVI. Mitteil.: A. Müller, H. W. Roesky und B. Krebs, Z. Chem. **7**, 159 (1967).

²⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. **101**, 636 (1968).

Tab. 1. Dargestellte Dithiophosphorsäurederivate

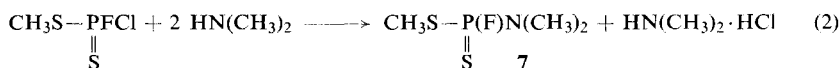
Verbindung	Ausb. (%)	Sdp./Torr (Schmp.)	
2	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{Cl}$	39	42–45°/12–14
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{Cl}$	77	57°/12–14
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{OCH}_3$	51	24–25.5°/0.15
5	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	36	70–73°/12
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	57	28–30°/0.15
7	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	71	38–40°/0.01
8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	65	33.5–35.5°/0.02
9	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	55	45–47°/0.02
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	69	53–56°/0.03
11	$\text{CH}_3\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{SCH}_3$	16	44–46°/0.01
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{SC}_2\text{H}_5$	10	62–65°/0.07
13	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+]-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{SCH}_3$	82	(208°)
14	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+]-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{SC}_2\text{H}_5$	80	(111°)
15	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+]-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{SCH}_3$	96	(164°)
16	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+]-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{SC}_2\text{H}_5$	92	(126°)

Zur Gewinnung der Ester **4–6** wird der gewünschte Alkohol in das Natriumalkoholat übergeführt und in äquimolarer Menge mit **1** umgesetzt. Z. B.



Das entstehende NaCl wird unter Stickstoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels destilliert man das Endprodukt i. Vak. Zur Gewinnung von reinen Produkten werden teilweise Füllkörperkolonnen verwendet. Die erhaltenen Ester sind farblose Verbindungen, die bei Raumtemperatur von Wasser nicht hydrolysiert werden.

Zur Darstellung der Amide **7–10** wird **1** mit dem entsprechenden Amin im Molverhältnis 1 : 2 in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt. Z. B.



Das entstandene Hydrochlorid wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgesaugt und das Endprodukt i. Vak. destilliert.

Die Amide sind farblose Flüssigkeiten und haben ähnlich den Estern einen unangenehmen Geruch.

Mit Wasser reagiert **1** zur Säure **17**:



Sie wurde nicht isoliert, sondern mit Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumchlorid zu den entsprechenden quartären organischen Salzen **13–16** umgesetzt. Die Salze liegen in der Thioisalz-Struktur vor³⁾.

Die Molekularrefraktionen sind nach der *Lorenz-Lorentz-Gleichung*

$$MR \approx \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$$

bestimmt worden. Zum Vergleich werden die Atomrefraktionen berechnet. Nach *Sayre*⁴⁾ ergeben sich für die Atomrefraktionen die Werte in Tab. 2.

Tab. 2. Atom- und Bindungsparameter

Atomrefraktion		Atomrefraktionskonstante		Bindungsrefraktionskonstante
P	7.970	P	54.36	P—Cl 68.57
O (in P=O)	–1.484	O (in P=O)	18.92	P—F 34.98
S (in P=S)	6.865	S (in P=S)	51.85	P—N 29.28
				P—O 28.11
				P=O 22.17
				P—S 47.07
				P=S 54.26

³⁾ Vgl. *H. W. Roesky*, Chem. Ber. **100**, 950, 1447 (1967).

⁴⁾ *R. Sayre*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5438 (1958).

Für die anderen Elemente werden die Werte aus den Tabellenwerken von *Vogel*⁵⁾ herangezogen. Die molaren Refraktionsprodukte werden nach der Formel von *Eisenlohr* bestimmt und mit den aus den Atom- und Bindungsrefraktionskonstanten berechneten verglichen (Tab. 3).

Tab. 3. Beobachtete und berechnete Molekülkonstanten

Verbindung	Dichte d^{20}	Brechungsindex n_D^{20}	Lorenz-Lorentz- MR	Berechnet aus Atomrefraktionen	<i>Eisenlohr</i>	Berechnet aus Atomrefraktionskonstanten	Bindungsrefraktionskonstanten
4	1.2477	1.4990	41.06	41.15	261.11	256.68	258.79
5	1.2378	1.4967	41.14	41.15	260.52	256.68	258.79
6	1.1965	1.4197	39.84	45.77	267.12	277.27	279.39
7	1.2332	1.5272	43.25	43.10	264.50	259.67	262.28
8	1.1909	1.5195	47.82	47.73	284.53	279.96	282.88
9	1.1686	1.5165	52.02	52.34	305.23	300.85	303.48
10	1.1338	1.5111	56.98	56.97	325.32	321.42	322.08
11	1.3646	1.5913	43.70	42.62	280.35	270.03	272.28
12	1.2547	1.5612	52.89	51.87	318.84	311.21	313.48

Danach ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine recht gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten. Die vorgeschlagenen Strukturformeln in Tab. 1 erfahren durch diese Berechnungen eine weitere Bestätigung. Aus den IR-Spektren interessierte im wesentlichen die Lage der P—F- und P=S-Valenzschwingungen. Während die P=O-Valenzschwingung nur eine geringe mechanische Kopplung mit anderen am Phosphor gebundenen Liganden zeigt, wird die P=S-Frequenz weitgehend durch mechanische Kopplung beeinflusst. Sie ist wenig charakteristisch. In Tab. 4 werden die $\nu(\text{PS})$ - und $\nu(\text{PF})$ -Frequenzen versuchsweise zugeordnet.

Tab. 4. Zuordnung der IR-Banden

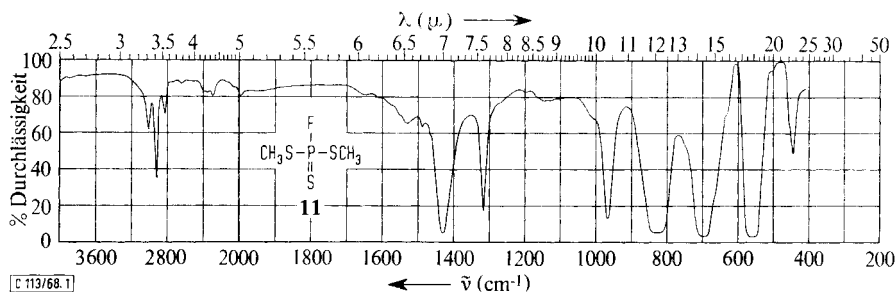
	$\nu(\text{PF})$	$\nu(\text{PS})$
2	860	720
3	856	720
4	865 oder 820	680
5	865	685
6	860	680
7	830	655 oder 752
8	830	660 oder 750
9	820	645 oder 735
10	816	643 oder 720
11	825	700
12	826	705

Das IR-Spektrum von **11** wird als charakteristisches Beispiel dieser Verbindungsklasse in der Abbild. wiedergegeben.

In den Phenylfluorothiophosphaten²⁾ werden vergleichsweise die (PF)-Valenzschwingungen im Bereich von 765–865/cm und die (P=S)-Valenzschwingungen im

⁵⁾ A. J. Vogel, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1842. A. J. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery und J. Leicester, ebenda **1952**, 531.

Bereich von 675–718/cm gefunden. Daraus ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Die (CH)-Valenz- und (CH)-Deformationsschwingungen fallen in den Erwartungsbereich. Bei den massenspektrometrisch untersuchten Molekülen erhielten wir in allen Fällen die Molekülionen. Die auftretenden Bruchstücke können zum Teil nur durch Umlagerungen erklärt werden. Dabei ist es interessant, daß die Bruchstücke nur teilweise durch SH- oder OH-Gruppen – am Phosphor gebunden – gedeutet werden können.



IR-Spektrum (kap. Schicht zwischen KBr-Platten) des Trithiophosphorsäure-dimethylesterfluorids (11)

Herrn Professor Dr. E. Fluck danke ich für die Messung von ^{31}P -NMR-Spektren. Herrn Dipl.-Phys. D. Böhrer danke ich für die Aufnahme von Massenspektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Phosphorschwefeltrichlorid wurde mir dankenswerterweise von den Farnefabriken 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 werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und über P_4O_{10} getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden in üblicher Weise sorgfältig getrocknet.

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät 072 vermessen. Flüssigkeiten werden in kapillarer Schichtdicke zwischen Kaliumbromidplatten, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Atlas CH 4, die ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren mit dem Varian A 56/60-Spektrometer vermessen. Als äußerer Standard diente CCl_3F bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und als innerer Standard 85proz. Phosphorsäure. Die Genauigkeit der chem. Verschiebungen beträgt ± 1 ppm. Die Brechungsindizes wurden mit dem Zeiss-Abbé-Refraktometer Modell A bestimmt.

Thiophosphorsäure-dichlorid-fluorid (Thiophosphoryldichloridfluorid), SPFCl_2 , wird nach Literaturangaben³⁾ hergestellt. Die Thioalkohole werden von der Fa. Schuchardt bezogen und vor Gebrauch durch Destillation gereinigt.

Dithiophosphorsäure-methylester-fluorid-chlorid (2): In einen 2-l-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und Tieftemperaturkühler (Methanol/Trockeneis), bringt man 270 g SPFCl_2 , 139 g Pyridin und 1 l Diäthyläther ein. Man kühlt das Gemisch im Kolben mit Methanol/Trockeneis auf -70 bis -80° und kondensiert dazu langsam unter Rühren über

den Kühler 85 g CH_3SH ein. Sobald sämtliches CH_3SH zugegeben ist, wird der Kolben innerhalb von etwa 4 Stdn. auf Raumtemp. gebracht und 12 Stdn. lang gerührt. Anschließend filtriert man das Pyridinhydrochlorid unter Stickstoff ab und wäscht⁴ mit drei je 100-ccm-Portionen Äther nach. Aus dem Filtrat wird der Äther i. Wasserstrahlvak. in eine Kondensationsfalle (Methanol/Trockeneis) abgesaugt und der Rückstand über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne destilliert. Sdp.₁₂₋₁₄ 42–45°. Ausb. 113 g (39%) **2**.

CH_3ClFPS_2 (164.6) Ber. C 7.30 H 1.84 Cl 21.54 F 11.54 P 18.82 S 38.96
Gef. C 7.7 H 2.0 Cl 20.6 F 11.7 P 18.2 S 38.0
Mol.-Gew. 165 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 1.26$ ppm dq, $J_{F-P} = 1225.6$ Hz, $\delta_H = -2.73$ ppm dd, $J_{H-P} = 21$ Hz, $J_{F-H} = 1$ Hz.

IR: 3020 s, 2940 m, 2825 s, 1430 sst, 1322 st, 970 st, 860 sst, 720 sst, 690 m, 560 sst, 455/cm st.

Massenspektrum für $m/e = 164$ (100%) H_3CS_2PFCl , 129 (23%) H_3CS_2PF , 117 (28%) $PSFCl$, 114 (22%) S_2PF , 85 (100%) $PFCl$, 82 (27%) PSF .

Trithiophosphorsäure-dimethylester-fluorid (**11**): Der höhersiedende Rückstand von **2** wird i. Ölpumpenvak. über eine Füllkörperkolonne destilliert. Sdp._{0.01} 44–46°. Ausb. 29.0 g (16%) **11**.

$C_2H_6FPS_3$ (176.2) Ber. C 13.63 H 3.43 F 10.78 P 17.58 S 54.58
Gef. C 13.6 H 3.5 F 10.5 P 17.5 S 53.8
Mol.-Gew. 178 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 29.5$ ppm dsep, $J_{F-P} = 1167$ Hz, $\delta_H = -2.73$ ppm dd, $J_{P-H} = 18.7$ Hz, $J_{H-F} = 1$ Hz, $\delta_P = -125.1$ ppm, $J_{P-F} = 1164$ Hz.

IR: 3010 s, 2925 m, 2725 s, 1430 sst, 1320 st, 970 st, 825 sst, 700 sst, 565 sst, 440/cm s.

Massenspektrum für $m/e = 176$ (100%) $H_3CSPS_2FCH_3$, 148 (13%) PS_3FH_2 , 130 (24.3%) H_3CS_2PFH , 129 (49.5%) H_3CPS_2F , 97 (51%) H_3CSPF , 94 (23.6%) $(H_3CS)_2$.

Dithiophosphorsäure-äthylester-fluorid-chlorid (**3**): 153.0 g $SPFCl_2$, 79 g Pyridin und 700 ccm Diäthyläther werden in einem 2-l-Dreihalskolben unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 62 g C_2H_5SH versetzt. Anschließend erwärmt man auf Raumtemp. und läßt das Gemisch unter Rühren 24 Stdn. lang stehen. Danach wird das Pyridinhydrochlorid abfiltriert und wie oben weiter verarbeitet. Die Fraktion von 39–71° (i. Wasserstrahlvak.) wird über eine Kolonne erneut fraktioniert. Sdp.₁₂₋₁₄ 57°. Ausb. 138 g (77%) **3**.

$C_2H_5ClFPS_2$ (178.6) Ber. C 13.45 H 2.82 Cl 19.84 F 10.64 P 17.34 S 35.91
Gef. C 14.3 H 2.9 Cl 19.3 F 10.8 P 16.9 S 35.7
Mol.-Gew. 179 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = -3.02$ ppm dm, $J_{F-P} = 1221$ Hz, $\delta_{CH_3} = -1.64$ ppm t, $J_{H-H} = 7$ Hz, $\delta_{CH_2} = -3.4$ ppm dq, $J_{CH_2-P} = 22$ Hz, $J_{CH_2-F} = 1.2$ Hz, $\delta_P = -95.0$ ppm, $J_{P-F} = 1239$ Hz.

IR: 2960 s, 2910 s, 2900 s, 1455 m, 1420 s, 1383 s, 1270 m, 1055 s, 970 s, 856 sst, 720 sst, 635 s, 560 sst, 460/cm s.

Trithiophosphorsäure-diäthylester-fluorid (**12**) entsteht als Nebenprodukt von **3** mit Sdp._{0.07} 62–65° und einer Ausb. von 20.0 g (10%).

$C_4H_{10}FPS_3$ (204.3) Ber. C 23.52 H 4.93 F 9.30 P 15.16 S 47.09
Gef. C 23.6 H 5.0 F 9.5 P 15.1 S 46.7
Mol.-Gew. 198 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 20.5$ ppm d, $J_{F-P} = 1165$ Hz, $\delta_{CH_3} = -1.66$ ppm t, $J_{H-H} = 7$ Hz, $\delta_{CH_2} = -3.27$ ppm dq, $J_{CH_2-P} = 19.5$ Hz, $J_{CH_2-F} = 1$ Hz, $\delta_P = -123.1$ ppm, $J_{P-F} = 1165$ Hz.

IR: 2975 m, 2925 m, 2860 s, 1456 m, 1425 s, 1384 m, 1268 m, 1060 s, 970 m, 826 sst, 705 sst, 645 s, 570 sst, 465/cm s.

Massenspektrum für $m/e = 204$ (28.8%) $H_5C_2S_3PFC_2H_5$, 176 (18.3%) $HSPSFSC_2H_5$, 143 (5.6%) $H_5C_2S_2PF$, 122 (16.2%) $(H_5C_2S)_2$, 115 (16.9%) PS_2FH .

Dithiophosphorsäure-O-methylester-S-äthylester-fluorid (4): 30 g **3** werden in 150 ccm Äther in einem Zweihalskolben gelöst und mit Eis gekühlt. Dazu läßt man langsam unter Rühren 9.1 g $NaOCH_3$ (aus 3.9 g Na in 80 ccm absol. Methanol) tropfen. Nach dem Zutropfen erwärmt man auf Raumtemp., rührt weitere 2 Stdn. und fügt zum Ausfällen des teilweise gelösten NaCl 150 ccm Petroläther hinzu. Man filtriert das ausgeschiedene NaCl ab und entfernt den Äther, Petroläther und Alkohol i. Wasserstrahlvak. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. über eine 30-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Sdp._{0.15} 24–25.5°, Ausb. 15.0 g (51%).

$C_3H_8FOPS_2$ (174.2) Ber. C 20.68 H 4.63 F 10.91 P 17.78 S 36.82
Gef. C 21.1 H 4.5 F 10.0 P 17.2 S 36.6
Mol.-Gew. 174 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 27.8$ ppm d, $J_{F-P} = 1156$ Hz, $\delta_{S-C-CH_3} = -1.56$ ppm t, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, $\delta_{CH_2} = -3.18$ ppm m, $J_{CH_2-P} = 19$ Hz, $\delta_{O-CH_3} = -4.03$ ppm dd, $J_{CH_3O-P} = 16$ Hz, $J_{CH_3O-F} = 0.5$ Hz, $\delta_P = -102.1$ ppm, $J_{P-F} = 1158$ Hz*).

IR: 2960 m, 2875 s, 1455 m, 1382 s, 1268 s, 1178 s, 1037 sst, 968 s, 865 sst, 820 sst, 680 sst, 645 s, 510/cm s.

Massenspektrum für $m/e = 174$ (79%) $H_5C_2SPSFOCH_3$, 160 (3.6%) $H_5C_2SPSFOH$, 146 (100%) $HSPSFOCH_3$, 132 (6%) $HSPSFOH$ 122 (12%) H_7C_3PSO , 116 (33%) $HSPSFH$, 113 (19%) $PSFOCH_3$, 108 (98%) C_2H_5SPO , 99 (13.4%) $HOPSF$, 94 (11%) $SPOCH_3$, 85 (13.4%) $FPOCH_3$, 81 (73%) H_2PSO .

Dithiophosphorsäure-O-äthylester-S-methylester-fluorid (5): 25 g **2** und 10.3 g Natriumäthylat (in 100 ccm C_2H_5OH) in 500 ccm Diäthyläther ergeben 9.50 g (36%) **5** vom Sdp.₁₂ 70–73°.

$C_3H_8FOPS_2$ (174.2) Ber. C 20.68 H 4.63 F 10.91 P 17.78 S 36.81
Gef. C 21.2 H 4.5 F 10.7 P 17.2 S 36.0
Mol.-Gew. 173 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 28.6$ ppm dm, $J_{F-P} = 1151$ Hz, $\delta_{O-C-CH_3} = -1.55$ ppm t, $J_{H-H} = 7$ Hz, $\delta_{SCH_3} = -2.58$ ppm d, $J_{P-SCH_3} = 18$ Hz, $\delta_{CH_2} = -4.43$ ppm dq, $J_{P-CH_2} = 11$ Hz, $\delta_P = -99.1$ ppm, $J_{P-F} = 1159$ Hz.

IR: 3000 m, 2940 m, 1478 m, 1446 m, 1438 m, 1398 m, 1322 s, 1295 s, 1164 m, 1100 m, 1030 sst, 973 sst, 865 sst, 795 sst, 685 sst, 605 s, 520/cm st.

Massenspektrum für $m/e = 174$ (73%) $H_3CS_2PFOC_2H_5$, 160 (44.5%) $HSPSFOC_2H_5$, 146 (48%) $H_3CSPSFOH$, 130 (70%) PS_2OF .

Dithiophosphorsäure-O-S-diäthylester-fluorid (6): 30 g **3** und 11.4 g Natriumäthylat in 150 ccm Diäthyläther reagieren zu 18.0 g (57%) **6** vom Sdp._{0.15} 28–30°.

$C_4H_{10}FOPS_2$ (188.2) Ber. C 25.53 H 5.36 F 10.09 P 16.45 S 34.07
Gef. C 25.5 H 5.36 F 10.3 P 16.2 S 34.3
Mol.-Gew. 187 (kryoskop. in Benzol)

* Infolge von Kopplungen höherer Ordnungen konnten nicht alle Daten eindeutig ermittelt werden; in diesen Fällen wurde auf ihre Wiedergabe verzichtet. Dies gilt auch für die anderen Verbindungen.

NMR: $\delta_F = 24.9$ ppm dm, $J_{F-P} = 1147$ Hz, $\delta_{O-C-CH_3} = -1.54$ ppm t, $J_{O-CH_2-CH_3} = 7$ Hz, $\delta_{S-C-CH_3} = -1.53$ ppm t, $J_{S-CH_2-CH_3} = 7$ Hz, $\delta_{S-CH_2} = -3.15$ ppm m, $J_{P-SCH_2} = 19$ Hz, $\delta_{O-CH_2} = -4.45$ ppm m, $J_{P-O-CH_2} = 11$ Hz, $\delta_P = -99.4$ ppm, $J_{P-F} = 1155$ Hz.

IR: 3000 st, 2950 m, 2875 s, 1478 s, 1456 st, 1398 st, 1270 st, 1162 st, 1100 st, 1025 sst, 970 sst, 860 sst, 795 sst, 680 sst, 515/cm m.

Massenspektrum für $m/e = 188$ (23.7%) $H_5C_2SPSFOC_2H_5$, 160 (26%) $H_5C_2SPSFOH$, 132 (25%) $HSPSFOH$, 99 (100%) $SPFOH$, 85 (40%) PH_3FS , 83 (28.5%) $PSHF$, 80 (48.5%) $PSOH$.

Dithiophosphorsäure-methylester-dimethylamid-fluorid (7): In einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und Tieftemperaturkühler (Methanol/Trockeneis), gibt man 17.3 g **2** und 300 ccm Diäthyläther und kühlt mit Methanol/Trockeneis auf etwa -70° . Dann kondensiert man unter Rühren über den Kühler 9.4 g *Dimethylamin* aus einer Glasbombe ein. Nach dem Einleiten des Amins wird innerhalb von 4 Stdn. auf Raumtemp. erwärmt, filtriert, der Äther abgesaugt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{0.01} $38-40^\circ$, Ausb. 13.0 g (71%) **7**.

$C_3H_9FNPS_2$ (173.2) Ber. C 20.80 H 5.24 F 10.97 N 8.09 P 17.88 S 37.02
Gef. C 21.0 H 5.2 F 11.8 N 8.1 P 17.9 S 37.5
Mol.-Gew. 175 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 36.7$ ppm dm, $J_{F-P} = 1100$ Hz, $\delta_{SCH_3} = -2.65$ ppm dd, $J_{CH_3-S-P} = 18$ Hz, $J_{F-SCH_3} = 1.5$ Hz, $\delta_{NCH_3} = -3.17$ ppm dd, $J_{CH_3-N-P} = 13$ Hz, $J_{F-N-CH_3} = 2.5$ Hz, $\delta_P = -106.0$ ppm, $J_{P-F} = 1123$ Hz.

IR: 3030 s, 2950 st, 2860 s, 2830 s, 1462 st, 1440 st, 1303 sst, 1185 sst, 1070 m, 1000 sst, 830 sst, 752 sst, 700 m, 655 sst, 500/cm sst.

Massenspektrum für $m/e = 173$ (83%) $H_3CS_2PFN(CH_3)_2$, 154 (17.9%) $H_3CSPSN(CH_3)_2$, 145 (2.8%) $H_2S_2PFNCH_3$, 140 (17.9%) $HSPSN(CH_3)_2$, 129 (23.6%) H_3CS_2PF , 126 (60.5%) $PSFN(CH_3)_2$, 97 (17.9%) H_3CSPF , 94 (64%) $PFN(CH_3)_2$.

Dithiophosphorsäure-äthylester-dimethylamid-fluorid (8): Aus 27 g **3** und 14 g *Dimethylamin* in 500 ccm Diäthyläther entstehen 18.5 g (65%) **8** vom Sdp._{0.02} $33.5-35.5^\circ$.

$C_4H_{11}FNPS_2$ (187.2) Ber. C 25.66 H 5.92 F 10.15 N 7.48 P 16.54 S 34.25
Gef. C 25.3 H 5.9 F 10.3 N 7.5 P 16.6 S 34.6
Mol.-Gew. 189 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 33.2$ ppm dm, $J_{F-P} = 1099$ Hz, $\delta_{S-C-CH_3} = -1.53$ ppm t, $J_{CH_3-CH_2} = 7$ Hz, $\delta_{NCH_3} = -3.04$ ppm dd, $J_{P-N-CH_3} = 13$ Hz, $J_{CH_3-N-F} = 2.5$ Hz. Das Signal der CH_2 -Gruppe liegt etwa im gleichen Bereich wie das der $N-CH_3$ -Gruppe. Seine Lage ist infolge von Überlappung nicht genau feststellbar. $\delta_P = -103.8$ ppm, $J_{P-F} = 1105$ Hz.

IR: 2850 st, 2825 s, 1460 st, 1420 s, 1385 s, 1305 st, 1272 m, 1180 st, 1070 m, 995 sst, 830 sst, 750 sst, 660 sst, 500/cm m.

Massenspektrum für $m/e = 187$ (95%) $C_2H_5SPSFN(CH_3)_2$, 159 (73.5%) $HSPSFN(CH_3)_2$, 126 (69%) $PSFN(CH_3)_2$, 94 (154%) $PFN(CH_3)_2$.

Dithiophosphorsäure-methylester-diäthylamid-fluorid (9) entsteht aus 25 g **2** und 23.6 g *Diäthylamin* in 500 ccm Diäthyläther. Sdp._{0.02} $45-47^\circ$, Ausb. 17.0 g (55%).

$C_5H_{13}FNPS_2$ (201.3) Ber. C 29.84 H 6.51 F 9.44 N 6.96 P 15.39 S 31.86
Gef. C 29.6 H 6.4 F 9.8 N 7.0 P 15.5 S 31.6
Mol.-Gew. 202 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 31.9$ ppm d, $J_{F-P} = 1104$ Hz, $\delta_{N-C-CH_3} = -1.33$ ppm t, $J_{H-H} = 7$ Hz, $\delta_{SCH_3} = -2.5$ ppm dd, $J_{P-S-CH_3} = 18.5$ Hz, $J_{CH_3-S-F} = 1.2$ Hz, $\delta_{CH_2} = -3.52$ ppm m, $J_{P-CH_2} = 15$ Hz, $J_{CH_2-F} = 1.5$ Hz, $\delta_P = -102.6$ ppm.

IR: 2980 st, 2930 m, 2875 m, 1465 m, 1435 s, 1386 st, 1370 m, 1350 s, 1300 s, 1210 st, 1165 sst, 1100 s, 1068 m, 1030 sst, 955 st, 925 s, 820 sst, 790 st, 735 sst, 645 sst, 510/cm m.

Massenspektrum für $m/e = 201$ (78%) $H_3CSPSFN(C_2H_5)_2$, 186 (11.6%) $S_2PFN(C_2H_5)_2$, 154 (100%) $PSFN(C_2H_5)_2$, 129 (46.4%) H_3CPS_2F , 122 (23%) $FPN(C_2H_5)_2$.

Dithiophosphorsäure-äthylester-diäthylamid-fluorid (10): Aus 30 g **3** und 24.4 g *Diäthylamid* in 150 cm Äther unter Eiskühlung und Rühren entstehen 25.0 g (69%) **10** vom Sdp._{0.03} 53–56°.

$(C_6H_{15}FNPS_2)$ (215.3) Ber. C 33.47 H 7.02 F 8.83 N 6.50 P 14.39 S 29.79
Gef. C 33.2 H 7.0 F 9.2 N 6.5 P 14.2 S 29.5
Mol.-Gew. 215 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = 27.5$ ppm d, $J_{F-P} = 1107$ Hz, $\delta_{N-C-CH_3} = -1.33$ ppm t, $J_{N-CH_2-CH_3} = 7$ Hz, $\delta_{S-C-CH_3} = -1.53$ ppm t, $J_{S-CH_2-CH_3} = 7.5$ Hz, $\delta_{NCH_2} = -3.53$ ppm m, $\delta_{SCH_2} = -3.10$ ppm m, $J_{CH_2-N-P} = 15$ Hz, $\delta_P = -101.3$ ppm, $J_{P-F} = 1109$ Hz.

IR: 2980 st, 2940 m, 2875 s, 1463 m, 1455 m, 1385 st, 1370 m, 1348 s, 1296 s, 1268 s, 1205 st, 1165 st, 1096 m, 1065 m, 1025 sst, 953 st, 922 s, 816 sst, 788 st, 720 sst, 643 sst, 512/cm st.

Massenspektrum für $m/e = 215$ (2.7%) $C_2H_5SPSFN(C_2H_5)_2$, 187 (100%) $HSPSFN(C_2H_5)_2$, 159 (99%) $HS_2PFNC_2H_6$, 126 (84%) CH_5PS_2N , 94 (100%) C_2H_6NPF .

Dithiophosphorsäure-S-methylester-fluorid, Tetraphenylphosphoniumsalz (13) und Tetraphenylarsoniumsalz (15): 1.6 g **2** werden in überschüss. 3proz. *Tetraphenylphosphoniumchlorid*-Lösung eingetroppt und 20 Stdn. lang kräftig gerührt. Danach wird filtriert, mit Wasser nachgewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 208°, Ausb. 4.00 g (82%) **13**.

$(C_6H_5)_4P]CH_3FOPS_2$ (484.5) Ber. C 61.97 H 4.78 F 3.92 P 12.79 S 13.24
Gef. C 61.9 H 4.9 F 4.1 P 12.8 S 13.4

IR: 3100 s, 1595 s, 1488 st, 1443 sst, 1320 s, 1195 sst, 1160 m, 1110 sst, 1073 s, 1000 m, 850 s, 762 m, 723 sst, 690 st, 635 sst, 526 sst, 510/cm m.

1.6 g **2** werden in eine überschüss. 2proz. *Tetraphenylarsoniumchlorid*-Lösung eingetragen und wie oben zu **15** weiter verarbeitet. Schmp. 164°. Ausb. 5.00 g (96%).

$(C_6H_5)_4As]CH_3FOPS_2$ (528.5) Ber. C 56.82 H 4.39 F 3.59 P 5.86 S 12.13
Gef. C 56.7 H 4.3 F 3.7 P 5.6 S 12.2

IR: 2940 m, 2860 s, 1486 m, 1445 st, 1315 s, 1197 sst, 1160 s, 1085 st, 1000 m, 740 sst, 687 st, 683 st, 635 sst, 505 m, 473 m, 458/cm m.

Dithiophosphorsäure-S-äthylester-fluorid, Tetraphenylphosphoniumsalz (14) und Tetraphenylarsoniumsalz (16): Die Verbindungen werden ähnlich wie oben hergestellt. Von den Ausgangsverbindungen werden 10 mMol eingesetzt. **14**: Schmp. 111°. Ausb. 4.00 g (80%).

$(C_6H_5)_4P]C_2H_5FOPS_2$ (498.6) Ber. C 62.64 H 5.05 F 3.81 P 12.43 S 12.86
Gef. C 62.3 H 4.9 F 3.8 P 12.4 S 12.9

IR: 3060 s, 2960 s, 2925 s, 1590 s, 1488 m, 1446 sst, 1375 s, 1345 s, 1318 s, 1270 s, 1190 sst, 1165 m, 1110 sst, 1000 m, 760 sst, 725 sst, 690 st, 630 sst, 525 sst, 505/cm m.

Für **16** ergibt sich ein Schmp. von 126° und eine Ausb. von 5.00 g (92%).

(C₆H₅)₄As]C₂H₅FOPS₂ (541.9) Ber. C 57.63 H 4.65 F 3.51 P 5.71 S 11.84
Gef. C 57.6 H 4.6 F 3.6 P 5.9 S 11.7

IR: 3060 s, 2960 s, 2920 s, 1580 s, 1483 st, 1446 sst, 1387 m, 1372 s, 1340 s, 1312 s, 1278 s, 1190 sst, 1170 m, 1160 m, 1120 s, 1080 st, 1000 st, 758 sst, 750 sst, 690 sst, 632 sst, 507 st, 478 m, 470/cm st.

[113/68]