

Herbert W. Roesky

Über die Darstellung und Reaktionen von Thiophosphoryl-dihalogenid-amiden und Alkandithiophosphonsäure-fluoriden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 13. Mai 1968)

Die Thiophosphorylhalogenide SPF_3 , SPCl_2F und SPCl_3 reagieren bei etwa -80° in Diäthyläther mit Ammoniak zu $\text{S}=\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{NH}_2$, $\text{S}=\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}}-\text{NH}_2$ und $\text{S}=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}}-\text{NH}_2$ (1–3). Mit PCl_5 setzen sich diese Verbindungen unter HCl -Abspaltung zu den *N*-Trichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenid-amiden $\text{S}=\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{N}=\text{PCl}_3$, $\text{S}=\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}}-\text{N}=\text{PCl}_3$ und $\text{S}=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}}-\text{N}=\text{PCl}_3$ (4–6) um. Das

Methan- und Äthandithiophosphonsäureanhydrid reagiert bei Raumtemperatur mit wasserfreier Flußsäure zu Methan- und Äthandithiophosphonsäure-fluorid $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{SH}$ und

$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{F}}{\underset{\text{S}}{\text{P}}}-\text{SH}$ (7, 8), den ersten Vertretern mit Fluoratom und SH-Gruppe an einem Phosphor.

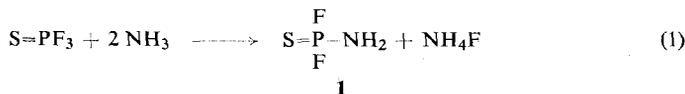
Unter Schwefelwasserstoffabspaltung reagieren diese Phosphonsäuren zu den bisher unbekannt

ten Verbindungen $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{CH}_3$ und $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{S}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{C}_2\text{H}_5$ (11, 12), den ersten Ver-

tretern mit $\text{P}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{F}}{\text{P}}}$ -Gruppierung. Eine neue Synthese für SPF_3 wird beschrieben. ^{19}F -, ^1H -,

^{31}P -NMR-, IR- und Massenspektren sowie Dichten und Brechungsindizes werden mitgeteilt.

Phosphoryltrifluorid, POF_3 , reagiert bei -110° in Äther mit Ammoniak unter Substitution sämtlicher Fluoratome zum Phosphoryltriamid, $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ ²⁾. Dagegen war Phosphoryldifluorid-amid, OPF_2NH_2 , bei der Umsetzung von Pyrophosphoryltetrafluorid mit Ammoniak³⁾ oder Hexamethyldisilazan⁴⁾ zugänglich. Einige Thiophosphoryldihalogenid-amide, $\text{S}=\text{PX}_2\text{NH}_2$, konnten bei -80° in Diäthyläther aus den entsprechenden Thiophosphorylhalogeniden und Ammoniak hergestellt werden, z. B.



¹⁾ Phosphorverbindungen, XIX. Mitteil.; XVIII. Mitteil.: H. W. Roesky, Chem. Ber. 101, 2977 (1968).

²⁾ G. Kodama und R. W. Parry, J. inorg. nuclear. Chem. 17, 125 (1961).

³⁾ S. Kongpricha und W. C. Preusse, Inorg. Chem. 6, 1915 (1967).

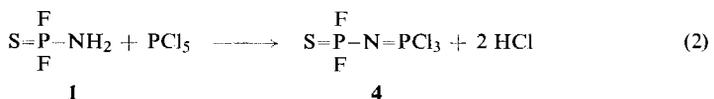
⁴⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2147 (1967).

Das entstehende NH_4F oder NH_4Cl wird unter trockenem Stickstoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Äthers destilliert man das Endprodukt i. Vak. Die erhaltenen Amide **1**–**3** sind farblose Verbindungen. **1** und **2** rauchen an der Luft sehr stark. **3** zersetzt sich weitgehend bei der Destillation i. Vak.

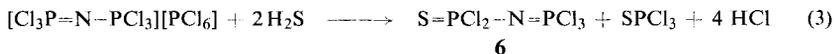
Tab. 1. Phosphor-Schwefel-Verbindungen

Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr	d^{20}	n
1 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{F} \end{array}$	28	32–34°/19	1.4722	1.4302
2 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$	46	52–54°/12–14	1.5508	1.5070
3 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S}=\text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$	47	—	1.6921	1.6218
4 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_3 \\ \text{F} \end{array}$	43	35–36°/0.05	1.7332	1.4977
5 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	48	51–52°/0.05	1.7506	1.5433
6 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$	55	80°/0.05	—	—
7 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{PSH} \\ \text{F} \end{array}$	50	49–50°/12–14	1.3520	1.5557
8 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{PSH} \\ \text{F} \end{array}$	44	64–67°/12–13	1.2796	1.5433
9 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{PF} \\ \text{S} \end{array}$	23	61–62°	1.304	1.4045
10 $\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{PF} \\ \text{S} \end{array}$	11	89–90°	d^{23} 1.211	1.4076
11 $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{CH}_3 \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	23	55–56°/0.01	1.4431	1.5847
12 $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	57	79–80°/0.05–0.01	1.3516	1.5699

Zur Darstellung der *N*-Trichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenid-amide **4**–**6** werden die entsprechenden Amide mit einem Moläquiv. PCl_5 ohne Lösungsmittel umgesetzt, z. B.



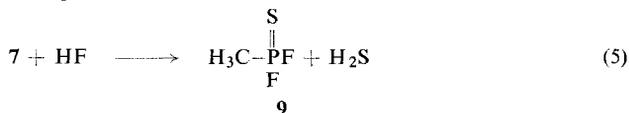
Die HCl-Entwicklung setzt bereits bei Raumtemperatur ein. Die NH₂-Gruppe in diesen Verbindungen ist äußerst reaktiv, und die Umsetzungen erfolgen nach den bekannten *Kirsanov*⁵⁾-Reaktionen. Die Verbindungen 4–6 sind farblos und lassen sich unzersetzt i. Vak. destillieren. 6 wurde erstmalig von *Becke-Goehring* und *Lehr*⁶⁾ nach folgender Reaktion hergestellt:



Weiter setzten wir Alkandithiophosphonsäureanhydride⁷⁾ mit wasserfreier Fluorwasserstoffsäure in einem Monelzylinder bei Raumtemperatur um. Dabei entstehen Alkandithiophosphonsäure-fluoride, z. B.

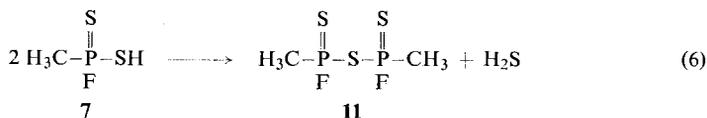


Die Verbindungen 7 und 8 sind farblose Flüssigkeiten, die sich i. Vak. unzersetzt destillieren lassen. Sie sind die ersten Vertreter einer neuen Klasse von Phosphorverbindungen, die an einem Phosphoratom gemeinsam ein Fluoratom und eine SH-Gruppe enthalten. Bei der Reaktion (4) entstehen die Verbindungen 9 und 10 sowie Schwefelwasserstoff als Nebenprodukte, z. B.



Der eingesetzte Fluorwasserstoff wird in allen Fällen quantitativ umgesetzt, entsprechend Gleichung (4) und (5). Die Verbindungen 9 und 10 sind literatur⁸⁾-bekannt und konnten aus den entsprechenden Chlorverbindungen mit geeigneten Fluorierungsmitteln gewonnen werden. 9 ließ sich auch durch Umsetzung von CH₃PF₄ mit Sulfiden⁹⁾ herstellen.

Erhitzt man die Dithiophosphonsäurefluoride 7 bzw. 8 unter einer Atmosphäre von trockenem und gereinigtem Stickstoff, so entstehen unter Schwefelwasserstoffabspaltung die Alkandithiophosphonsäurefluorid-anhydride 11 bzw. 12:



⁵⁾ *A. V. Kirsanov*, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 1346 (1952), C. A. **47**, 5836 (1953); vgl. *E. Fluck*, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 4, S. 291, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York 1967; *M. Becke-Goehring*, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 207 (1968), Springer-Verlag Berlin.

⁶⁾ *M. Becke-Goehring* und *W. Lehr*, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 287 (1963); *E. Fluck*, ebenda **320**, 64 (1963).

⁷⁾ *E. Fluck* und *H. Binder*, Z. anorg. allg. Chem. **354**, 113 (1967).

⁸⁾ *F. Seel*, *K. Ballreich* und *R. Schmutzler*, Chem. Ber. **95**, 199 (1962); *R. Schmutzler*, J. inorg. nuclear. Chem. **25**, 335 (1963).

⁹⁾ *J. P. Komkov*, *S. Z. Ivin*, *K. W. Karawanov* und *L. J. Smirnow*, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 301 (1962), C. A. **57**, 16 649 (1962).

11 und **12** sind wasserklare, i. Vak. gut destillierbare Flüssigkeiten. Über die Chemie dieser Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet. Bei der Reaktion (6) entsteht das Methan- bzw. Äthandithiophosphonsäureanhydrid als Nebenprodukt.

Alle bisherigen Verfahren zur Darstellung von Thiophosphoryltrifluorid beruhen im wesentlichen auf dem Chlor-Fluor- oder Brom-Fluoraustausch mit verschiedenen Fluorierungsmitteln¹⁰⁾. Bleidifluorid oder Wismuttrifluorid reagieren mit Phosphordecasulfid ebenfalls zu PSF_3 ¹¹⁾. Aus PF_3Cl_2 und Schwefel erhält man bei 115° PSF_3 ¹²⁾. Wir erhielten die Verbindung beim Erhitzen von Phosphordecasulfid mit Fluorsulfonsäure in einer Ausbeute von über 80%.

In der Abbild. sind die IR-Spektren der Verbindungen **1** und **5** im NaCl- und KBr-Bereich als charakteristische Beispiele angegeben. Die NH-Valenz- und -Deformationsschwingungen von **1**–**3** fallen in den Erwartungsbereich. Die Aufspaltung der $\delta(\text{NH})$ -Schwingung in **1** kann nicht erklärt werden. Die P–N-Valenzschwingung der Verbindungen **1**–**3** kann nur durch Vergleich der Spektren zugeordnet werden. Es tritt eine charakteristische Verschiebung von **1** nach **3** auf. Aus Tab. 2 sind die gemessenen Werte zu entnehmen. Für **1** wird keine Aufspaltung der $\nu(\text{PF})$ -Schwingung beobachtet. Es muß angenommen werden, daß die $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$ - und $\nu_{\text{s}}(\text{PF})$ -Schwingung zusammenfallen oder $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$ mit der $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingung zur Deckung kommt.

Tab. 2. Zuordnung charakteristischer Frequenzen im IR

1	2	3	4	5	6	7	8	Zuordnung
~3510	~3475	~3410						$\nu_{\text{as}}(\text{NH})$
~3400	~3350	~3280						$\nu_{\text{s}}(\text{NH})$
1552								$\delta(\text{NH})$
1540	1540	1530						
						2475	2485	$\nu(\text{SH})$
						~3000	~3000	$\nu(\text{CH})$
						~2900	~2950	
							~2910	
							~2880	
			1340	1328	1305			$\nu(\text{P}=\text{N})$
1000	980	940	843 ?	827 ?	808			$\nu(\text{P}-\text{N})$
			908 ?					$\nu(\text{P}-\text{F})$
875	855		885 ?	875 ?		?	?	
								$\nu(\text{P}=\text{S})$
655	670	675	635	670	680	?	?	
					602			
	507	516	595	585	585			$\nu(\text{P-Cl})$
		455	482	502	524			
			435 ?	468 ?	466 ?			

¹⁰⁾ F. Seel, K. Ballreich und R. Schmutzler, Chem. Ber. **95**, 199 (1962); T. E. Thorpe und J. W. Rodger, J. chem. Soc. [London] **53**, 766 (1888); **55**, 306 (1889); H. S. Booth und C. F. Swinehart, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4751 (1932); H. S. Booth und M. C. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2369 (1940); G. A. Olah und A. Oswald, Liebigs Ann. Chem. **602**, 118 (1957); C. W. Tullock und D. D. Coffmann, J. org. Chemistry **25**, 2016 (1960).

¹¹⁾ A. A. Woolf, J. chem. Soc. **1950**, 1053; S. A. Voznesenki und L. M. Dubnikov, J. allg. Chem. (russ.) **11**, 507 (1941), C. A. **35**, 7309 (1941).

¹²⁾ C. Poulenc, C. R. Acad. Sci. Paris **113**, 75 (1891).

Herrn Professor Dr. E. Fluck danke ich für die Messung von ^{31}P -NMR-Spektren. Herrn Dipl.-Phys. D. Böhler danke ich für die Ausführung der Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. E. Niecke für die Messung von ^1H -, ^{19}F - und einigen ^{31}P -NMR-Spektren. Herr Professor Dr. H. Jonas von den *Farbenfabriken Bayer* stellte mir dankenswerterweise einige Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danke ich für seine stete Förderung. Dem Herrn *Bundesminister für wissenschaftliche Forschung*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Stiftung Volkswagenwerk* bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Richtlinien zur Versuchsführung, verwendete Geräte, Meßtechnik und Meßstandards wurden kürzlich ausführlich beschrieben¹⁾.

Thiophosphoryldichloridfluorid, PSFCl_2 , wurde nach Literaturangaben¹⁵⁾ hergestellt.

Thiophosphoryltrifluorid, PSF_3 : 25 g P_4S_{10} und 17 g FSO_2OH (Molverhältnis 3:1) werden in einem 250-ccm-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und zwei nachgeschalteten Kondensationsfallen (Methanol/Trockeneis und flüssiger Stickstoff) im Ölbad erhitzt. Bei etwa 60° setzt starke Gasentwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch weitere 2 Stdn. auf 80 – 90° erhitzt. In der Falle mit Methanol/Trockeneis haben sich 9 g Rohprodukt kondensiert, bestehend aus 3.3 g SO_2 und 5.7 g PSF_3 . Das PSF_3 wird i. Hochvak. in eine Kondensationsfalle mit flüss. Stickstoff abkondensiert, während das SO_2 in der Falle mit Methanol/Trockeneis zurückbleibt. Bezogen auf eingesetztes FSO_2OH beträgt die Ausb. an PSF_3 84%. Das IR-Spektrum stimmt mit Literaturangaben¹⁶⁾ überein.

Thiophosphoryldifluorid-amid (1): In einem 1-*l*-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Einleitungsrohr und Stickstoffzuführung über ein T-Stück, werden zu 500 ccm Diäthyläther bei -70 bis -80° (Methanol/Trockeneis) 100 g PSF_3 kondensiert. Unter kräftigem Rühren leitet man langsam 26 g *Ammoniak* ein. Danach wird auf Raumtemp. aufgetaut, das entstandene NH_4F abfiltriert, aus dem Filtrat der Äther bei 19–20 Torr abgesaugt und der Rückstand über eine 30-cm-Füllkörperkolonne zweimal destilliert. Alle Arbeitsgänge müssen unter trockenem Stickstoff ausgeführt werden. Rohausb. 62 g. Reinausb. 25 g (28%). Sdp.₁₉ 32 – 34° . Das Produkt enthält noch etwas Äther, der mit der Wasserstrahlpumpe in eine vorgeschaltete Kondensationsfalle (Methanol/Trockeneis) abgesaugt werden kann. Für die meisten Umsetzungen störte die geringe Äthermenge nicht.

Vorsicht! Bei der Versuchsausführung achte man darauf, daß PSF_3 mit Luft selbstentzündlich ist.

$\text{H}_2\text{F}_2\text{NPS}$ (117.1) Ber. H 1.73 F 32.46 N 11.97 P 26.46 S 27.38
 Gef. H 2.0 F 31.6 N 11.1 P 25.4 S 28.4
 Mol.-Gew. 117 (kryoskop. in Benzol)

Das Massenspektrum enthält neben dem Molekülion bei $m/e = 117$ (100%) folgende Bruchstücke: 101 (8%) SPF_2 , 98 (10%) SPFNH_2 , 69 (38%) PF_2 , 66 (9%) PFNH_2 , 63 (2%) PS , 45 (5%) PN .

NMR: $\delta_{\text{F}} = 42.6$ ppm d, $J_{\text{F-P}} = 1087$ Hz, $J_{\text{F-H}} = 2$ Hz. (Die Auflösung war nur bei Verdünnung mit Toluol zu sehen.) $\delta_{\text{H}} = -4.66$ ppm, $\delta_{\text{P}} = -43.9$ ppm, $J_{\text{P-F}} = 1089$ Hz.

Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Werte für Phosphoryldifluorid-amid, POF_2NH_2 , wurden neu vermessen, vgl. l. c.^{3,4)}: $\delta_{\text{P}} = +1.1$ ppm, $J_{\text{P-F}} = 995$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 10.5$ Hz, $\delta_{\text{H}} = -5.06$ ppm, $J_{\text{F-H}} = 1.5 \pm 0.2$ Hz.

¹⁵⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 950 (1967).

¹⁶⁾ A. Müller und H. W. Roesky, Z. Chem. **7**, 159 (1967).

Thiophosphorylchloridfluorid-amid (2): In einen 2-l-Zweihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und aufgesetztem Tieftemperaturkühler (Methanol/Trockeneis), werden 600 ccm Äther und 152 g (1 Mol) $PSFCl_2$ gegeben. Aus einer Vorratsbombe läßt man 32 g NH_3 über den Kühler einkondensieren. Vor der Zugabe des Ammoniaks wird die Apparatur verschlossen und dann Kühler und Kolben mit Methanol/Trockeneis auf ca. -70° gekühlt. Durch den Unterdruck in der Apparatur kondensiert das Ammoniak leicht ein und setzt sich quantitativ um. Nach der Zugabe wird auf Raumtemp. erwärmt, das entstandene NH_4Cl unter Stickstoff abfiltriert, der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Rückstand i. Vak. zweimal destilliert. Sdp.₁₂₋₁₄ $52-54^\circ$. Ausb. 61 g (46%).

H_2ClFNP_2S (133.5) Ber. H 1.51 Cl 26.55 F 14.24 N 10.49 P 23.20 S 24.01
 Gef. H 1.61 Cl 25.4 F 14.0 N 10.2 P 23.1 S 24.1
 Mol.-Gew. 129 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_H = -5.01$ ppm, $\delta_F = +9.06$ ppm, $J_{F-P} = 1117$ Hz, $J_{P-F} = 1120$ Hz, $J_{PH} = 6$ Hz, $\delta_P = -38.9$ ppm.

Massenspektrum: m/e 133 (4.7%), 135 (1.5%) $SPFCINH_2$, 117 (100%) SPF_2NH_2 , 98 (18.9%) $SPFNH_2$, 82 (3.1%) SPF , 69 (43%) PF_2 , 66 (14.7%) $FPNH_2$, 47 (11%) PNH_2 , 46 (18.9%) PNH , 45 (57%) PN und andere Bruchstücke.

Thiophosphoryldichlorid-amid (3): Die Versuchsführung entspricht der Darstellung von 2. Nach dem Absaugen des Äthers bleibt ein helles Öl zurück, das i. Ölpumpenvak. nicht destillierbar ist. Bei Raumtemp. scheidet sich langsam ein farbloser Festkörper ab, beim Erwärmen entsteht unter HCl -Entwicklung ebenfalls eine farblose Festsubstanz. Einsatz von 168 g $PSCl_3$ lieferte 70 g (47%) 3.

H_2Cl_2NPS (150.0) Ber. H 1.34 Cl 47.28 N 9.35 P 20.65 S 21.38
 Gef. H 1.24 Cl 42.5 N 9.0 P 20.5 S 20.1
 Mol.-Gew. 156 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_H = -5.93$ ppm.

Massenspektrum: m/e 168 (13.9%), 170 (13.9%), 172 (0.4%) $SPCl_3$, 149 (35.2%), 151 (24%), 153 (0.4%) $SPCl_2NH_2$, 133 (14.4%) $SPCl_2$, 114 (70%), 116 (27.8%) $SPCINH_2$, 101 (8.4%), 103 (3.9%) PCl_2 , 82 (25.8%), 84 (6.4%) $CIPNH_2$, 36 (>100%) und andere Bruchstücke.

N-Trichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (4): In einem Rundkolben werden 35.9 g PCl_5 und 20.2 g SPF_2NH_2 (I) ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Unter Rühren mit einem Magnetstab setzt bereits bei Raumtemp. HCl -Entwicklung ein, ohne daß die Mischung sich dabei erwärmt. Nach einer Stde. erwärmt man noch 3 Stdn. auf $70-80^\circ$. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Sdp._{0.05} $35-36^\circ$, Ausb. 25 g (43%).

$Cl_3F_2NP_2S$ (252.4) Ber. Cl 42.14 F 15.06 N 5.55 P 24.55 S 12.70
 Gef. Cl 41.9 F 15.3 N 5.6 P 24.7 S 12.8
 Mol.-Gew. 251 (kryoskop. in Benzol)

Das Massenspektrum ergibt neben den Molekülonen bei $m/e = 255$ (10%), 253 (29%), 251 (29%) noch folgende Bruchstücke: 216 (69%) $SPF_2NP_2Cl_2$, 184 (21%) $PF_2NP_2Cl_2$, 181 (11.6%) SPF_2NP_2Cl , 146 (35%) SPF_2NP , 115 (29%) SPF_2N , 114 (35%) PF_2NP , 101 (54%) SPF_2 , PCl_2 , 69 (100%) PF_2 und andere Bruchstücke.

NMR: $\delta_F = 33.7$ ppm. $SP^B F_2 NP^A Cl_3$: $|J_{AB}| = 70$ Hz, $J_{A-F} = 22$ Hz, $J_{B-F} = \pm 1085$ Hz, $\delta_A = -4.4$ ppm, $\delta_B = -40.7$ ppm, $\frac{J}{\Delta} = 0.057$.

N-Trichlorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (5): Zu 37 g PCl_5 läßt man langsam 24 g $SPFCINH_2$ (2) tropfen. HCl entwickelt sich bereits bei Raumtemp. ohne merkliche Erwärmung des Reaktionsgemisches. Man rührt 3 Stdn. bei Raumtemp. und zur vollständigen Umsetzung noch 15 Min. bei 60°. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Sdp._{0.05} 51–52°, Ausb. 26 g (48%).

Cl_4FNP_2S (268.8) Ber. Cl 52.75 F 7.07 N 5.21 P 23.04 S 11.93
 Gef. Cl 51.8 F 7.8 N 5.1 P 22.7 S 12.4
 Mol.-Gew. 269 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_F = +3.35$ ppm, $SP^BFCINP^ACl_3$: $|J_{AB}| = 40$ Hz, $J_{A-F} = \mp 21.5$ Hz, $J_{B-F} = \pm 1115$ Hz, $\delta_A = -0.8$ ppm, $\delta_B = -42.3$ ppm, $\frac{J}{\Delta} = 0.027$.

Massenspektrum: *m/e* 267 (1.8%), 269 (3.1%), 271 (1.2%) $SPCINP_3Cl_3$. Neben dem Molekölion treten eine Vielzahl von Bruchstücken auf.

N-Trichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (6) wird entsprechend 5 hergestellt. Sdp._{0.05} 80°, Schmp. 34° (Lit.⁶⁾: Sdp._{0.01} 68°, Schmp. 35°. Ausb. 55%.

Cl_5NP_2S (285.4) Ber. Cl 62.13 N 4.92 P 21.71 S 11.24
 Gef. Cl 61.8 N 4.9 P 22.2 S 11.4
 Mol.-Gew. 280 (kryoskop. in Benzol)

Methandithiophosphonsäure-fluorid (7) und *Methanthiophosphonsäure-difluorid* (9): Zu 1.0 Mol *Methandithiophosphonsäureanhydrid* werden in einem 300-ccm-Monelylinder 1.8 Mol wasserfreier *Fluorwasserstoff* unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis einkondensiert. Der Zylinder wird auf Raumtemp. erwärmt und bleibt 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Anschließend bläst man entstandenen Schwefelwasserstoff ab und überführt die Flüssigkeit aus dem Zylinder in einen Destillierkolben. Im Wasserstrahlvak. wird über eine 30-cm-Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Sdp._{12–14} 49–50°. Ausb. 131 g (50%). In einer nachgeschalteten Kühlfalle (Aceton/Trockeneis) sammelt sich *Methanthiophosphonsäure-difluorid* (9). Bei nochmaliger Destillation unter Normalbedingungen erhält man 54 g (23%) vom Sdp. 61–62°, Lit.^{8,9)}: 59–61°. Die Ausb. an 9 kann durch größeren HF-Einsatz erhöht werden.

7: CH_4FPS_2 (130.1) Ber. C 9.22 H 3.10 F 14.60 P 23.80 S 49.28
 Gef. C 9.4 H 3.1 F 14.8 P 23.7 S 49.0
 Mol.-Gew. 127 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3000 s, 2900 s, 2475 st, 1406 m, 1302 m, 922 sst, 896 st, 810 sst, 760/cm sst.
 AgCl- und KBr-Platten werden von der Verbindung stark angegriffen.

NMR: $\delta_F = 36.8$ ppm, $J_{F-P} = 1107$ Hz, $\delta_H = -2.50$ ppm, $J_{P-H} = 14.6$ Hz, $J_{F-H} = 7.5$ Hz, $\delta_{SH} = -4.40$ ppm. Bei -65° spaltet das Resonanzsignal in ein Dublett auf: $J \sim 9$ Hz; $\delta_P = -115.1$ ppm, $J_{P-F} = 1108$ Hz.

Massenspektrum: *m/e* 130 (59.2%) $H_3CPSFSH$, 115 (5.1%) $PSFSH$, 95 (13.8%) PS_2 , 82 (17.8%) PFS , 77 (42%) H_2CPS , 65 (31.0%) H_3CPF , 63 (64%) PS , 50 (24%) PF , 45 (100%) H_2CP , 33 (23%) SH und andere Bruchstücke.

Für 9 erhält man:

CH_3F_2PS (116.1) Ber. C 10.35 H 2.60 F 32.74 P 26.68 S 27.63
 Gef. C 10.4 H 2.6 F 33.0 P 26.9 S 27.4
 Mol.-Gew. 117.5 (kryoskop. in Benzol)

NMR: $\delta_H = -2.30$ ppm, $\delta_F = 41.7$ ppm, $J_{F-P} = 1148$ Hz, $J_{F-H} = 6.5$ Hz, $J_{P-H} = 16.5$ Hz.
 IR: ~ 3060 s, ~ 2980 s, 1415 m, 1335 s, 1317 m, 946 sst, 926 sst, 863 st, 850 st, 820 sst, 768 s, 725 s, 653 m, 633 m, 487 s, 457/cm s.

Äthandithiophosphonsäure-fluorid (**8**) und Äthanthiophosphonsäure-difluorid (**10**) werden entsprechend **7** und **9** hergestellt. Für **8** erhält man Sdp.₁₂₋₁₃ 64–67°, Ausb. 127 g (44%).

$C_2H_6FPS_2$ (144.2) Ber. C 16.66 H 4.20 F 13.18 P 21.48 S 44.48

Gef. C 16.7 H 4.2 F 13.3 P 21.6 S 44.2

Mol.-Gew. 152 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3000 s, 2950 s, 2910 s, 2880 s, 2485 st, 1460 st, 1405 m, 1389 s, 1268 s, 1236 s, 1038 st, 1011 st, 858 sst, 810 sst, 755 st, 735/cm sst.

NMR: $\delta_{CH_3} = -1.7$ ppm, $\delta_{CH_2} = -2.83$ ppm, $\delta_{SH} = -4.38$ ppm. Bei -50° spaltet das Resonanzsignal in ein Dublett von $J \sim 10$ Hz auf. $J_{CH_2-CH_3} = 7.3$ Hz, $\delta_F = 46.1$ ppm, $J_{F-P} = 1115.5$ Hz, $J_{CH-F} = 4.6$ Hz, $\delta_P = -124.6$ ppm, $J_{P-F} = 1124$ Hz.

Für **10** erhält man: Sdp. 89–90°, Lit.⁸⁾: 90–93°, Ausb. 30 g (11%). Die Ausbeute an **10** hängt von der Menge des eingesetzten Fluorwasserstoffs ab.

$C_2H_5F_2PS$ (130.1) Ber. C 18.46 H 3.87 F 29.21 P 23.81 S 24.65

Gef. C 18.7 H 3.87 F 28.6 P 23.6 S 24.8

Mol.-Gew. 133 (kryoskop. in Benzol)

NMR¹⁷⁾: $\delta_F = 50.1$ ppm, $J_{F-P} = 1165$ Hz, $J_{F-H} = 5$ Hz, $\delta_{CH_3} = -1.29$ ppm, $\delta_{CH_2} = -2.3$ ppm, $J_{CH_3-CH_2} = 7.5$ Hz, $J_{P-CH_3} = 25$ Hz.

IR: 3020 s, 2960 s, 2940 s, 2900 s, 1468 m, 1412 s, 1396 s, 1343 s, 1283 s, 1243 s, 1045 m, 1025 m, 988 s, 885 sst, 803 st, 785 st, 642 m, 614 m, 428/cm sst.

Methandithiophosphonsäurefluorid-anhydrid (**11**): 51 g **7** werden 15 Stdn. auf 70° und 3 Stdn. auf 130° im Rundkolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr erhitzt. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Sdp._{0.01} 55–56°, Ausb. 4.0 g (9%). Erhitzt man 25 g **7** 12 Stdn. auf 150°, so erhält man 5 g **11** (23%).

$C_2H_6F_2P_2S_3$ (226.2) Ber. C 10.62 H 2.68 F 16.80 P 27.38 S 42.52

Gef. C 10.5 H 2.76 F 16.0 P 26.3 S 41.6

Mol.-Gew. 224.5 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3010 m, 2910 m, 1408 st, 1303 st, 972 m, 927 sst, 885 sst, 825 sst, 795 sst, 653 st, 625 sst, 485 st, 462/cm sst.

Massenspektrum: m/e 226 (6.1%) $(CH_3)_2P_2S_3F_2$, 210 (63.4%) $P_2S_3F_2CH_2$, 177 (17.8%) P_2S_3F , 146 (3.3%) $P_2SF_2CH_2$, 132 (5%) P_2SF_2 und andere Bruchstücke.

NMR: $\delta_F = 40.5$ ppm, $J_{F-P} = 1129$ Hz $\pm 10\%$, Multiplett $\delta_H = -1.2$ ppm (Isomere).

Äthandithiophosphonsäurefluorid-anhydrid (**12**): 30 g **8** werden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler 16 Stdn. auf 125° und dann noch 3 Stdn. auf 170–180° erwärmt. Es entweicht dabei H_2S . Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. scheiden sich farblose Nadelchen von Äthandithiophosphonsäureanhydrid ab (1.2 g). Sie werden abfiltriert. Das Filtrat wird fraktioniert destilliert und ergibt 3 g **10** und 15 g (57%) **12** vom Sdp._{0.05-0.01} 79–80°.

$C_4H_{10}F_2P_2S_3$ (254.3) Ber. C 18.90 H 3.96 F 14.95 P 24.36 S 37.83

Gef. C 18.7 H 3.94 F 14.5 P 24.2 S 37.7

Mol.-Gew. 246 (kryoskop. in Benzol)

IR: 3000 m, 2950 m, 2910 s, 2880 s, 1460 st, 1404 m, 1390 m, 1268 s, 1235 m, 1034 st, 1010 st, 845 sst, 773 st, 755 st, 738 st, 658 s, 637 s, 628 s, 610 sst, 512 m, 495 m, 467 st, 552/cm m.

NMR: $\delta_{CH_3} = -1.39$ ppm, $J_{CH_3-CH_2} = 7.5$ Hz, $J_{CH_3-P} = 27.5$ Hz, $\delta_{CH_2} = -2.7$ ppm, Multiplett, $\delta_F = 48.1$ ppm, $J_{F-P} = 1146$ Hz $\pm 10\%$. Es treten zwei Multipletts auf, die durch 40 Hz voneinander getrennt sind (Isomere).

Massenspektrum: m/e 254 (44%) $(C_2H_5)_2P_2S_3F_2$ (Molekülion) und eine Vielzahl von Bruchstücken.

¹⁷⁾ Vgl. R. Schmutzler, Fluorides of Phosphorus, S. 261, Advances in Fluorine Chemistry, Butterworths, London 1965. [193/68]