

Herbert W. Roesky und Hermann Beyer

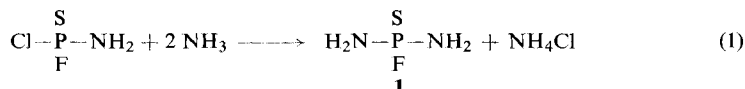
Substitutionsreaktionen an Thiophosphorylhalogenid-Verbindungen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

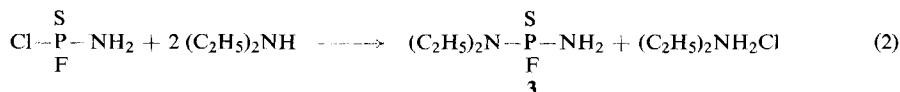
(Eingegangen am 7. Februar 1969)

SPFCINH₂ reagiert mit Ammoniak, Dimethylamin, Diäthylamin und Methylamin unter HCl-Abspaltung zu SPF(NH₂)₂, (CH₃)₂NPSFNH₂, (C₂H₅)₂NPSFNH₂ und CH₃NHPSFNH₂ (1–4). Die entsprechende Verbindung C₂H₅NHPSFNH₂ (5) wird aus C₂H₅NHPSF₂ mit Ammoniak unter NH₄F-Abspaltung synthetisiert. In Gegenwart von (C₂H₅)₃N reagieren Alkohole oder Mercaptane zu CH₃OPSFNH₂ (6) und C₂H₅SPSFNH₂ (7). C₂H₅OPSFNH₂ (8) konnte durch Ammonolyse der entsprechenden Fluor-Verbindung dargestellt werden. Im SPFCINH₂ und SPF₂NH₂ läßt sich ein Proton durch eine (CH₃)₃Si-Gruppe ersetzen, dabei erhält man (CH₃)₃SiNHPSFCl (9) und (CH₃)₃SiNHPSF₂ (10). Die Fluorierung von (CH₃)₂NPSCl₂ und C₂H₅OPSCl₂ mit SbF₃ unter reduziertem Druck liefert die gemischten Fluor-Chlor-Verbindungen (CH₃)₂NPSFCl (11) und C₂H₅OPSFCl (12). Analysen, IR-Spektren, ¹H- und ¹⁹F-NMR-Daten, Massenspektren und Brechungsindizes werden mitgeteilt.

Einige Thiophosphoryldihalogenide S=PX₂NH₂ (X = F und/oder Cl) konnten kürzlich bei –80° in Diäthyläther aus den entsprechenden Thiophosphoryltrihalogeniden und Ammoniak hergestellt werden²⁾. Auch ein weiteres Halogenatom kann unter ähnlichen Bedingungen substituiert werden (1).



Nimmt man anstelle von Ammoniak ein organisches Amin wie (CH₃)₂NH, (C₂H₅)₂NH und CH₃NH₂, so erhält man ebenfalls unter Substitution des Cl-Atoms die Verbindungen 2–4 (2).

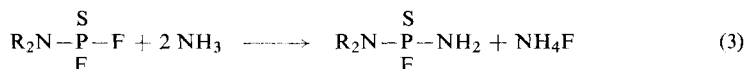


2–4 sind farblose Verbindungen, die sich im Ölpumpenvak. unzersetzt destillieren lassen.

¹⁾ Phosphorverbindungen, XXX. Mittel.; XXIX. Mittel.: H. W. Roesky und H. H. Giere, Chem. Ber. 102, 2330 (1969).

²⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. 101, 3679 (1968).

Für die Darstellung von Verbindungen $R_2N-PSFNH_2$ oder $RNH-PSFNH_2$ bietet sich auch folgender Syntheseweg an:

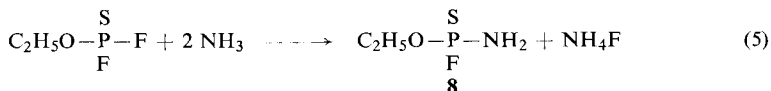
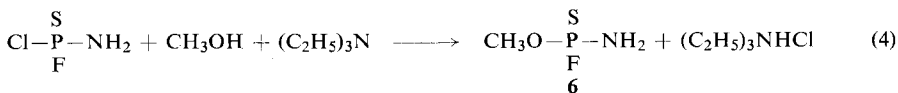


Neue Thiophosphorylhalogenid-Verbindungen

Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	n_D^{20}
1 $H_2N-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	73	110–112°/0.01 (Zers.) (23.5°)	—
2 $(CH_3)_2N-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	66	61–62°/0.05	1.5090
3 $(C_2H_5)_2N-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	56	59–61°/0.02	1.4950
4 $CH_3NH-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	71	58–60°/<0.01	1.5229
5 $C_2H_5NH-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	53	76°/0.03	1.5222
6 $CH_3O-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	39	28°/0.01	1.4738
7 $C_2H_5S-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	38	76°/0.01	1.5527
8 $C_2H_5O-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-NH_2$	41	39°/0.02	1.4666
9 $(CH_3)_3SiNH-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-F$	54	41°/0.01	1.4771
10 $(CH_3)_3SiNH-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-F$	40	59–61°/15	1.4351
11 $(CH_3)_2N-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-Cl$	16.5	47°/15	1.4761
12 $C_2H_5O-\underset{\text{F}}{\overset{\text{S}}{\text{P}}}-Cl$	22	26°/15	1.4493

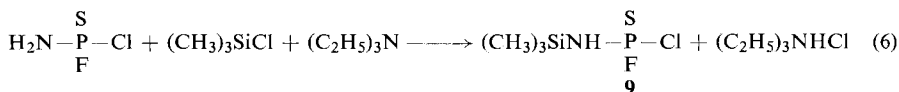
Im Falle von $R = CH_3$ konnten wir selbst bei Raumtemperatur keine Reaktion nach Gleichung (3) feststellen. In $C_2H_5NH-PSF_2$ dagegen läßt sich ein Fluoratom gegen eine NH_2 -Gruppe austauschen (5). Die Reaktion setzt in Äther bei etwa 0° ein.

In Gegenwart von $(C_2H_5)_3N$ als HCl-Fänger reagiert $SPFCINH_2$ mit Alkoholen oder Mercaptanen unter HCl-Abspaltung (4). Entsprechend ließ sich **7** herstellen. Alkoxythiophosphoryldifluoride liefern mit Ammoniak die gleichen Verbindungen (5).



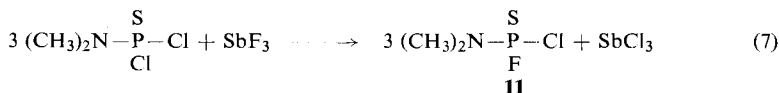
6–8 sind destillierbare, farblose Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch.

Weiterhin sollte es möglich sein, in der NH_2 -Gruppe ein oder beide Protonen durch funktionelle Reste zu ersetzen. Trimethylchlorsilan reagiert mit $SPFCINH_2$ oder SPF_2NH_2 in Gegenwart von $(C_2H_5)_3N$ unter HCl-Abspaltung zu den Phosphor-Stickstoff-Silicium-Verbindungen **9** und **10**, z. B.



In den Verbindungen **9** und **10** ließ sich auch im Überschuß von $(CH_3)_3SiCl$ ein weiteres Proton am Stickstoff nicht substituieren. Beide Verbindungen sind thermisch sehr stabil. **10** ist bei Normaldruck destillierbar.

Bei der Fluorierung von $(CH_3)_2N-PSCl_2$ bzw. $C_2H_5O-PSCl_2$ mit SbF_3 entstehen bei Anwesenheit von $SbCl_5$ als Katalysator neben den Difluoriden³⁾ in geringer Ausbeute auch die teilsubstituierten Verbindungen **11** (Gleichung 7) und **12**, die durch zweimalige Destillation über eine Füllkörperkolonne rein erhalten werden konnten.



IR-Untersuchungen

Aus den IR-Spektren kann man eindeutig NH -Valenz- und δNH_2 -Schwingungen zuordnen. Im $SPF(NH_2)_2$ (**1**) liegen die NH -Valenzschwingungen bei $\sim 3270/cm$, die δNH_2 -Schwingungen bei $1550/cm$. Die Banden bei $980/cm$ werden versuchsweise der $\nu_{as}PN$ - und bei $900/cm$ der ν_sPN -Schwingung zugeordnet. Die PF -Valenzschwingung liegt bei $815/cm$ und fällt somit in den Erwartungsbereich. Vergleichsweise findet man $\nu P-F$ im $SPFCINH_2$ bei $855/cm$. Die starke Bande bei $630/cm$ wird der $\nu P=S$ -Schwingung zugeordnet. In den übrigen Verbindungen lassen sich die $N-H$ -Schwingungen zuordnen, während dies für die übrigen Banden infolge von Überlagerungen nicht eindeutig möglich ist.

³⁾ G. A. Olah und A. A. Oswald, J. org. Chemistry **25**, 603 (1960).

Herrn Dipl.-Chem. E. Niecke danken wir für die Messung von ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren. Herr Professor Dr. H. Hoffmann von den Farbenfabriken Bayer stellte uns freundlicherweise die Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danken wir für seine stete Förderung. Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Richtlinien zur Versuchsführung, verwendete Geräte, Meßtechnik und Meßstandards wurden kürzlich beschrieben⁴⁾. Die Verbindungen wurden in Substanz ohne Lösungsmittel vermessen.

Thiophosphorylfluoridchlorid-amid, SPFCINH_2 , wurde nach Literaturangaben hergestellt²⁾.

Thiophosphorylfluorid-diamid (**1**): In einen 1-*l*-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Tieftemperaturkühler und aufgesetztem T-Stück zur Stickstoffzuführung, werden 500 cm Diäthyläther und 46 g SPFCINH_2 ²⁾ gegeben. Kühler und Kolben werden mit Methanol/Trockeneis auf ca. -70° gebracht. Dann läßt man aus einer Falle 10.5 g NH_3 ⁵⁾ über den Tieftemperaturkühler einkondensieren. Nach der Zugabe wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, das entstandene NH_4Cl unter Stickstoff abfiltriert, der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp._{0.01} 110–112° (Zers.), Schmp. 23.5°, Ausb. 28.9 g (73 %).

$\text{H}_4\text{FN}_2\text{PS}$ (114.1) Ber. H 3.53 F 16.66 N 24.54 P 27.17 S 28.10

Gef. H 3.5 F 16.9 N 24.3 P 26.1 S 27.5

NMR: $\delta_{\text{F}} = 30.6$ ppm ($J_{\text{F-P}} = 1012$ Hz), $\delta_{\text{H}} = -4.76$.

IR (KBr): ~ 3270 st, 1550 st, 980 sst, 900 st, 815 sst, 630/cm sst.

Thiophosphorylfluorid-amid-dimethylamid (**2**): Die Versuchsführung entspricht der Darstellung von **1**. Nach Absaugen des Äthers bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die im Ölpumpenvak. destillierbar ist. 57 g SPFCINH_2 und 37 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ergeben 40.2 g (66 %) **2** vom Sdp._{0.05} 61–62°.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{FN}_2\text{PS}$ (142.1) Ber. C 16.90 H 5.67 F 13.37 N 19.71 P 21.79 S 22.56

Gef. C 16.7 H 5.8 F 13.4 N 19.8 P 21.4 S 22.6

NMR: $\delta_{\text{F}} = 45.8$ ppm d sep. ($J_{\text{F-P}} = 1009$, $J_{\text{F-CH}_3} = 1.7$ Hz), $\delta_{\text{CH}_3} = -3.06$ dd, $\delta_{\text{NH}_2} = -4.42$ ($J_{\text{CH}_3\text{-P}} = 13.0$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3300 sst, 3090 s, 3010 s, 2930 m, 2860 s, 2830 s, 1550 st, 1478 s, 1460 m, 1300 st, 1180 st, 1065 st, 988 sst mit Sch., 827 sst, 737 sst, 616/cm st.

Thiophosphorylfluorid-amid-diäthylamid (**3**): Ähnlich wie bei **1** und **2** werden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer zu 45 g SPFCINH_2 500 cm Äther gegeben. Der Kolben wird auf ca. -40° gebracht (Methanol/Trockeneis), und dann werden 49.7 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ zugetropft. Anschließend läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen; das entstandene $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ wird unter Stickstoff abfiltriert, der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert. Sdp._{0.02} 59–61°, Ausb. 31.9 g (56 %).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{FN}_2\text{PS}$ (170.2) Ber. C 28.20 H 7.12 F 11.16 N 16.48 P 18.20 S 18.84

Gef. C 28.3 H 7.1 F 11.9 N 16.4 P 18.0 S 18.5

⁴⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. **101**, 2977 (1968).

⁵⁾ Ammoniak und Amine wurden meistens im Unterschluß eingesetzt.

NMR: $\delta_F = 41.4$ ppm d ($J_{F-P} = 1015$ Hz), $\delta_{CH_3} = -1.41$ t ($J_{CH_3-CH_2} = 7.0$ Hz), $\delta_{NH_2} = -4.17$, $\delta_{CH_2} = -3.52$ dqd ($J_{CH_2-N-P} = 140$, $J_{CH_2-N-P-F} = 1.9$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3300 sst, 3100 m, 2960 st, 2940 st, 2900 m, 1555 st, 1460 st, 1385 st, 1300 m, 1210 sst, 1170 sst, 1095 m, 1065 sst, 1030 st, 955 st, 927 st, 805 st, 718 sst, 615/cm st.

Thiophosphorylfluorid-amid-methylamid (4): Versuchsführung wie **1** und **2**. 62.4 g *SPFCINH₂* und 29.0 g *CH₃NH₂* ergeben 43 g (71%) **4**. Sdp. < 0.01 58–60°.

CH_6FN_2PS (128.1) Ber. C 9.38 H 4.72 F 14.83 N 21.87 P 24.18 S 25.03

Gef. C 9.0 H 4.9 F 15.1 N 21.9 P 23.9 S 25.5

NMR: $\delta_F = 41.2$ ppm d ($J_{F-P} = 1011$ Hz), $\delta_{CH_3} = -4.00$ d, $\delta_{NH_2} = -4.46$ ($J_{CH_3-N-P} = 15.5$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3310 sst, 2970 m, 1555 st, 1475 m, 1390 st, 1105 sst, 950 st, 820 st mit Sch., 662 m, 623/cm m.

Thiophosphorylfluorid-amid-äthylamid (5): Versuchsführung wie bei **1**, **2** und **4**. Zu 125 g *C₂H₅NHSPF₂* in Äther werden bei ca. -70° über einen Tieftemperaturkühler (Methanol/Trockeneis) 27 g *NH₃* einkondensiert. Sdp. $_{0.03}$ 76°, Ausb. 64 g (53%).

$C_2H_8FN_2PS$ (142.1) Ber. C 16.90 H 5.67 F 13.37 N 19.71 P 21.79 S 22.56

Gef. C 16.3 H 5.2 F 12.8 N 19.7 P 20.8 S 22.5

NMR: $\delta_F = 85.8$ ppm d ($J_{F-P} = 1090.5$ Hz), $\delta_{CH_3} = -1.51$ t, $\delta_{CH_2} = -3.43$ dq, $\delta_{NH_2} = -4.34$ ($J_{CH_3-CH_2} = 7.25$, $J_{CH_2-N-P} = 7.25$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3350 sst, 3100 m, 3000 st, 2950 m, 2900 m, 1555 st, 1460 m, 1415 st, 1385 m, 1120 sst, 1082 st, 975 st, 930 st, 812 sst, 778 st, 657 st, 623/cm st.

Massenspektrum: (*m/e*) 142 (41.0%) *SPFNH₂NHC₂H₅*, 127 (1.6%) *SPFNH₂NHCH₂*, 109 (33.3%) *PFN₂C₂H₇*, 98 (13.3%) *SPFNH₂*, 81 (4.6%) *PFN₂H₃*, 66 (21.2%) *PFNH₂*, und andere Bruchstücke.

Thiophosphorsäure-O-methylester-fluorid-amid (6): In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter werden zu 500 ccm Äther 50 g *SPFCINH₂* und 37.9 g (*C₂H₅*)₃*N* gegeben. Auf den Kolben ist weiterhin ein mit trockenem Stickstoff gespültes T-Stück aufgesetzt, um ein Eindringen von Luft und Feuchtigkeit zu verhindern. Man kühlt den Kolben auf ca. -70° (Methanol/Trockeneis) ab und läßt anschließend 12 g *Methanol* zutropfen. Dann wird langsam auf Raumtemp. erwärmt, das entstandene (*C₂H₅*)₃*NHCl* unter Stickstoff abfiltriert, der Äther i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp. $_{0.01}$ 28°, Ausb. 19 g (39%).

CH_5FNOPS (129.1) Ber. C 9.30 H 3.90 F 14.72 N 10.85 P 23.99 S 24.84

Gef. C 9.5 H 3.8 F 15.1 N 10.6 P 23.9 S 25.2

NMR: $\delta_F = 41.2$ ppm d ($J_{F-P} = 1041.8$ Hz), $\delta_{CH_3} = -4.11$ d ($J_{CH_3-O-P} = 14.15$ Hz), $\delta_{NH_2} = -4.51$.

IR (kapillar): ~ 3500 st, ~ 3400 sst, 3000 m, 1550 st, 1460 m, 1190 st, 1050 sst, 975 sst, 810 st mit Sch., 635/cm st.

Massenspektrum: (*m/e*) 129 (95%) *H₃COPSFNH₂*, 100 (87.8%) *CH₃OPF₂*, 99 (30.7%) ?, 95 (50.8%) *SPONH₂*, 82 (7.8%) *OPFNH₂*, 81 (13.4%) *CH₃OPF*, 79 (22.9%) *OPS*, 66 (100%) *OPF/PFNH₂*, 64 (1.8%) *PFN*, und andere Bruchstücke.

Dithiophosphorsäure-äthylester-fluorid-amid (7): Versuchsführung wie bei **6**. 46.4 g *SPFCINH₂* und 35.1 g (*C₂H₅*)₃*N* in 600 ccm Äther ergeben mit 21.6 g *C₂H₅SH* 21 g (38%) **7**. Sdp. $_{0.01}$ 76° unter teilweiser Zers.

$C_2H_7FNPS_2$ (159.2) Ber. C 15.09 H 4.43 F 11.93 N 8.80 P 19.46 S 40.29

Gef. C 15.9 H 4.5 F 12.5 N 8.9 P 18.7 S 40.3

NMR: $\delta_F = 20.8$ ppm dtq ($J_{F-P} = 1100.7$ Hz), $\delta_{CH_3} = -1.78$ t, $\delta_{CH_2} = -3.42$ dqd, $\delta_{NH_2} = -4.80$ ($J_{CH_3-CH_2} = 7.35$, $J_{CH_3-S-P} = 18.25$, $J_{CH_2-S-P-F} = 1.0$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3450 st, 3320 sst, 3000 m, 2950 m, 1545 sst, 1460 m, 1385 m, 1270 m, 1055 m, 950 sst, 820 sst, 672 sst, 515 /cm st.

Massenspektrum: (m/e) 159 (66.9%) $C_2H_5SPSFNH_2$, 131 (75.0%) PS_2FNH_2 , 114 (8.7%) PS_2F , 98 (61.7%) $SPFNH_2$, 82 (3.6%) SPF , 66 (100%) $PFNH_2$, 63 (6.6%) SP , 61 (30.6%) C_2H_5S , 50 (2.5%) PF , 47 (6.1%) PNH_2 , 46 (27.0%) PNH , 45 (11.2%) PN .

Thiophosphorsäure-O-äthylester-fluorid-amid (8): Versuchsführung wie bei 1. 132 g $C_2H_5OPSF_2$ in 800 ccm Äther geben mit 28 g NH_3 53 g (41%) 8. Sdp._{0.02} 39°.

C_2H_7FNOPS (143.1) Ber. C 16.78 H 4.93 F 13.28 N 9.79 P 21.64 S 22.40

Gef. C 17.6 H 5.1 F 13.9 N 9.9 P 21.2 S 22.8

NMR: $\delta_F = 36.7$ ppm d ($J_{F-P} = 1123$ Hz), $\delta_{CH_3} = -1.63$ t, $\delta_{CH_2} = -4.46$ dq, $\delta_{NH_2} = -4.5$ liegt unter CH_2 ($J_{CH_3-CH_2} = 7.00$, $J_{CH_2-O-P} = 10.0$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3350 sst mit Sch. bei ~ 3450 , ~ 3000 m, 1550 st, 1490 m, 1450 m, 1395 m, 1295 m, 1170 m, 1100 m, 1030 sst, 975 sst, 835 st, 780 st, 628 /cm st.

Massenspektrum: (m/e) 143 (100%) $C_2H_5OPSFNH_2$, 128 (1.3%) $CH_2OPSFNH_2$, und andere Bruchstücke.

Thiophosphorylchloridfluorid-trimethylsilylamid (9): Versuchsführung wie bei 7 und 8. Zu 23 g $SPFCINH_2$ und 17.5 g (C_2H_5)₃N in 500 ccm Äther werden unter Eiskühlung 19.2 g (CH_3)₃SiCl getropft, Ausb. 19 g (54%) 9. Sdp._{0.01} 41°.

$C_3H_{10}ClFNPSi$ (205.7) Ber. C 17.52 H 4.90 Cl 17.24 F 9.24 N 6.81 P 15.05 S 15.58

Gef. C 17.6 H 5.0 Cl 17.1 F 9.6 N 6.9 P 14.9 S 15.5

NMR: $\delta_F = 5.09$ ppm d ($J_{F-P} = 1118.7$ Hz), $\delta_{CH_3} = -0.56$, $\delta_{NH} = -4.6$ dd ($J_{NH-F} = 2.4$ Hz).

IR (kapillar): ~ 3260 st, 2970 m, 2900 s, 1420 m, 1260 sst, 1000 sst, 850 sst, 778 st, 764 m, 730 m, 708 st, 670 sst, 653 st, 608 st, 520 /cm sst.

Thiophosphoryldifluorid-trimethylsilylamid (10): Versuchsführung wie bei 9. 10 g SPF_2NH_2 , 7.6 g (C_2H_5)₃N und 8.1 g (CH_3)₃SiCl ergeben 6.5 g (40%) 10. Sdp.₁₅ 59–61°.

$C_3H_{10}F_2NPSSi$ (189.2) Ber. C 19.04 H 5.33 F 20.08 N 7.40 P 16.37 S 16.94

Gef. C 19.3 H 5.3 F 19.7 N 7.8 P 16.3 S 17.0

NMR: $\delta_F = 38.2$ ppm d ($J_{F-P} = 1089.0$ Hz), $\delta_{CH_3} = -0.45$.

IR (kapillar): ~ 3300 st, 2990 m, 2910 s, 1445 m, 1422 s, 1260 sst, 1015 sst, 900 sst, 855 st, 782 m, 763 m, 738 s, 714 m, 702 m, 658 sst, 637 st, 445 st, 415 /cm s.

Thiophosphorylchloridfluorid-dimethylamid (11): In einen Zweihalskolben mit ca. 80 g SbF_3 und 2–3 g $SbCl_5$ als Katalysator werden bei 3–4 Torr und 60° 120 g (CH_3)₂NPSCl₂ getropft. Die fluorierten Produkte 11 und (CH_3)₂NPSF₂ sind unter diesen Bedingungen flüchtig und können in einer Kondensationsfalle aufgefangen werden. Anschließend erfolgt Destillation über eine 30-cm-Füllkörperkolonne. Sdp.₁₅ 47°. Ausb. 18 g (16.5%) 11.

$C_2H_6ClFNPS$ (161.6) Ber. C 14.87 H 3.74 Cl 21.94 F 11.76 N 8.67 P 19.17 S 19.85

Gef. C 14.5 H 3.7 Cl 21.8 F 12.1 N 8.9 P 19.1 S 19.9

NMR: $\delta_F = 22.62$ ppm d sep. ($J_{F-P} = 1097.5$, $J_{F-P-N-CH_3} = 1.55$ Hz), $\delta_{CH_3} = -3.10$ dd ($J_{CH_3-N-P} = 15.10$ Hz).

IR (kapillar): ~ 2900 m, 1460 st, 1300 st, 1170 st, 1065 m, 1000 sst, 872 sst mit Sch. bei 900, 772 sst, 652 sst, 493 /cm sst.

Thiophosphorsäure-O-äthylester-chlorid-fluorid (12): Versuchsführung wie bei **11**. Bei einer Reaktionstemp. von 60° werden die entstehenden Produkte bei 12–14 Torr in eine Kondensationsfalle gesaugt und anschließend destilliert. Sdp.₁₅ 26°. 320 g C₂H₅OPSCl₂ geben 63 g (22%) **12** und 142 g C₂H₅OPSF₂.

C₂H₅ClFOPS (162.5) Ber. C 14.78 H 3.10 Cl 21.81 F 11.69 P 19.05 S 19.72

Gef. C 14.7 H 3.2 Cl 22.6 F 11.2 P 18.9 S 19.7

NMR: $\delta_F = 14.45$ ppm d ($J_{F-P} = 1158$ Hz), $\delta_{CH_3} = -1.60$ t dd, $\delta_{CH_2} = -4.57$ dqd ($J_{CH_3-CH_2} = 6.96$, $J_{CH_3-C-O-P} = 0.8$, $J_{CH_2-O-P} = 11.8$, $J_{CH_2-O-P-F} = 0.4$ Hz).

IR (kapillar): ~3100 st, 3000 m, 1490 m, 1455 m, 1400 st, 1295 m, 1170 st, 1105 st, 1030 sst, 980 st, 900 sst, 810 sst, 758 st, 710 sst, 685 sst, 525/cm sst.

[36/69]