

CLAUS STÖLZER *) und ARTHUR SIMON †

Fluorphosphorverbindungen, V¹⁾

Weitere Untersuchungen zur alkylierenden Wirkung von
Fluorophosphorsäureestern. Darstellung von Oniumsalzen
verschiedener Fluoro-monophosphorsäuren und der *symm.*
*Difluoro-diphosphorsäure*²⁾

Aus der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden,
und aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen
Hochschule Dresden

(Eingegangen am 25. Juli 1962)

Durch Umsetzung der niederen Alkylester von Monofluoro- und Difluoro-monophosphorsäure und ihren Thionohomologen sowie von *symm.* Difluoro-diphosphorsäure mit tert. Aminen und Thioharnstoff werden Oniumsalze dieser Säuren gewonnen. Die Ester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure werden hierbei z. T. nur einfach entalkyliert.

Tert. Amine lassen sich, wie bisher gefunden wurde, mit Alkyl- und Benzylestern von Monophosphorsäure, Thiono- und Thiol-monophosphorsäure und Diphosphorsäure alkylieren bzw. benzylieren^{3–5, 6b, f, g)}. Die Ester der beiden Thiosäuren und der schwefelfreie Monophosphorsäure-trimethylester konnten auch zur Alkylierung von Thioharnstoff eingesetzt werden^{6b, c, h)} (vgl. dazu auch I. c.⁷⁾).

Die auch in der vorliegenden Arbeit verwendete Umsetzung von Phosphorsäureestern mit Thioharnstoff (s. u.) wurde inzwischen von weiteren Autoren untersucht. Neben verschiedenen Trialkylphosphaten wurden auch Dialkylphosphonate mit Thioharnstoff zur Reaktion gebracht^{8, 9)}. Bei allen diesen Umsetzungen erhält man die Oniumsalze der betreffenden Phosphorsäuren.

*) Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld.

†) IV. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. **96**, 288 [1963].

2) Vgl. unsere Kurzmitteilung: C. STÖLZER und A. SIMON: Naturwissenschaften **47**, 229 [1960].

3) A. R. TODD und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1948**, 1106; **1949**, 815; **1950**, 2023.

4) G. KOWOLLIK, Diplomarb. Humboldt-Univ. Berlin 1959.

5) P. CHABRIER und Mitarbb., C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **244**, 2730 [1957]; **254**, 2788 [1962].

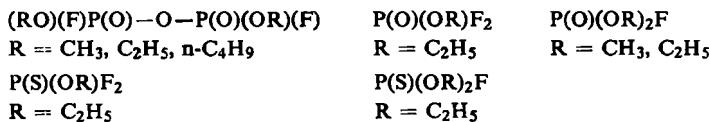
6) G. HILGETAG und Mitarbb., J. prakt. Chem. a) (4) **8**, 73 [1959]; b) (4) **8**, 90 [1959]; c) (4) **8**, 97 [1959]; d) (4) **8**, 104 [1959]; e) (4) **8**, 207 [1959]; f) (4) **9**, 3 [1959]; g) Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin **1**, 571 [1959]; h) J. prakt. Chem. (4) **16**, 45 [1962].

7) V. S. ABRAMOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **117**, 811 [1957]; C. A. **52**, 8038 a [1958].

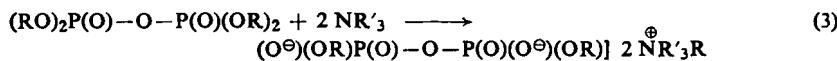
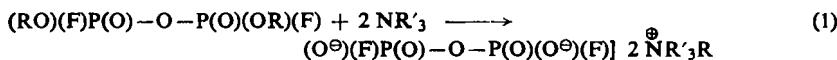
8) J. B. PARKER und D. T. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1961**, 442.

9) B. MILLER und T. P. O'LEARY JR., Chem. and Ind. **1961**, 55.

Es gelang, diese Reaktionen auf die folgenden Fluorophosphorsäureester zu übertragen:

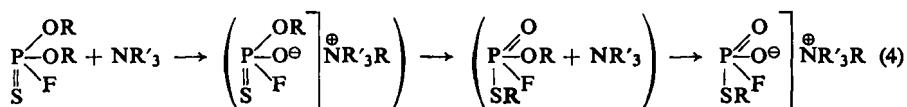


Auch Tetraäthyl- und Tetraisopropylester der (fluorfreien) Diphosphorsäure waren der Reaktion zugänglich; der letztgenannte jedoch nur mit geringer Ausbeute. An Aminen wurden eingesetzt Triäthylamin, Dimethylamin, Pyridin sowie Thioharnstoff. Die Reaktionsgleichungen lauten:



Zur Reaktion wurden die Komponenten in stöchiometrischer Menge gemischt. In einigen Fällen, besonders bei Umsetzungen mit Difluoro-diphosphorsäure- und Difluoro-monophosphorsäureestern, reagierten die Ausgangsstoffe exotherm miteinander. Im allgemeinen war jedoch mehrstündigiges Erwärmen erforderlich. Die so gewonnenen Rohprodukte wurden durch Umkristallisieren gereinigt. — In vielen Fällen konnten nur ölige Salze gewonnen werden. Die meisten zeigten aber nach Abtrennung petrolätherlöslicher Anteile die geforderten Analysenwerte. Viele der Umsetzungen verliefen unter Ausbildung zweier Phasen: Die (öligen) Salze trennten sich vom Ester/Amin-Gemisch. Hierauf ist es vermutlich zurückzuführen, daß bei Umsetzungen mit Difluoro-diphosphorsäureestern manchmal nur z. T. eine einfache Entalkylierung des Esters erfolgt: Durch Übertritt in die andere Phase entzieht sich das monoentalkylierte Produkt weiterer Reaktion. Unumgesetztes Amin bleibt zurück. Der Nachweis dieser Erscheinung kann analytisch und papierchromatographisch geführt werden.

Die mit tert. Aminen gewonnenen Oniumsalze der Fluorophosphorsäuren sind sehr hygroskopisch. Die mit Thioharnstoff hergestellten Isothiuroniumsalze sind dagegen sehr beständig gegenüber Luftfeuchtigkeit. Da sie außerdem sehr gut kristallisieren¹⁰⁾, eignen sie sich für viele Zwecke besser als die Oniumsalze der tert. Amine. Ähnliche Beobachtungen haben HILGETAG und Mitarbb.^{6b, e, h)} bei analogen Salzen von Thiono- und Thiolphosphorsäuren gemacht. — Nach Erfahrungen von HILGETAG und Mitarbb.^{6a-e)} bei der Untersuchung (fluorfreier) Thiophosphorsäureester konnte erwartet werden, daß die aus $\text{P}(\text{S})(\text{OR})_2\text{F}$ herstellbaren Salze infolge eines intermediären Rückalkylierungsschrittes in der Thiolform vorliegen:



¹⁰⁾ Lediglich das Isothiuroniumsalz der Difluoro-thio-monophosphorsäure ließ sich nicht kristallisiert erhalten.

Die IR-Spektren¹¹⁾ und gewisse Beobachtungen beim oxydativen Abbau sprechen dafür, daß tatsächlich Salze von Thiolester-phosphorsäuren vorliegen. — Die aus dem Ester $P(S)(OC_2H_5)_2F$ erhaltenen Salze scheinen in gewissem Sinne ein ähnliches Verhalten zu zeigen, obwohl nach üblicher Auffassung nur *ein* Resonanzhybrid — $F_2P(OS)^{1\ominus}$ — möglich sein sollte. Nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchung dürfte die Ladung des Anions im wesentlichen am Schwefel lokalisiert sein: $F_2P(O)S^{1\ominus}$. Hierüber wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Wie bei Entalkylierungsversuchen mit $NaJ^{11)}$ gelang es auch mit Thioharnstoff nicht, aus dem Triäthylester der Monofluoro-diphosphorsäure und dem Äthylester der Chlorfluoro-monophosphorsäure definierte Salze zu erhalten. — Mit tert. Aminen reagierte der letztgenannte Ester unter C_2H_5Cl -Abspaltung¹⁴⁾.

Der eine von uns (St.) dankt der Firma ISIS-CHEMIE, Zwickau, für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. GUTBIER vom Mikrochemischen Labor der Techn. Hochschule Dresden sind wir für die Ausführung der Stickstoff- und C,H-Bestimmungen ebenfalls zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden entsprechend den Angaben in unserer I. Mitteil.¹⁴⁾ ausgeführt. Alle Ergebnisse papierchromatographischer Untersuchungen (s. S. 461) beziehen sich auf saures Laufmittel, wenn nicht anders vermerkt.

Allgemeine Umsetzungsvorschrift: Die Reaktionspartner werden in kleine Bombenrohre eingeschmolzen und die angegebene Zeit im siedenden Wasserbad oder in einem Ölbad erhitzt. Thioharnstoff wird feinst gepulvert eingesetzt. Gelegentlich tritt während der Umsetzung eine Phasentrennung ein, die auch durch Verwendung von Aceton als Lösungsmittel nicht vermieden werden kann. Die gesuchten (ölichen) Salze finden sich in der unteren Schicht. Im Falle der Ester von *symm.* Difluoro-diphosphorsäure findet häufig z. T. nur Monoentalkylierung statt. Diese Erscheinung kann analytisch und papierchromatographisch nachgewiesen werden. Im Chromatogramm finden sich nämlich u. a. die den Ionen $PO_3F^{2\ominus}$ und $P(O)(OR)(F)O^{1\ominus}$ ¹⁵⁾ entsprechenden Flecke. Diese Ionen entstehen bei der Hydrolyse der zweifellos sehr instabilen monoentalkylierten Produkte vom Typ $(RO)(F)P(O)-O-P(O)(F)O^{1\ominus}$. — Sind die Reaktionsprodukte ölig, so werden sie zur Reinigung je dreimal mit Petroläther und Äther ausgeschüttelt und erst i. Vak., dann i. Hochvak. von Lösungsmittelfesten befreit. In diesem Falle werden keine Angaben über die Ausbeute gemacht, da durch die Art der

¹¹⁾ Bei den beiden aus $P(O)(OC_2H_5)_2F$ bzw. $P(S)(OC_2H_5)_2F$ und Thioharnstoff erhaltenen Salzen, deren IR-Spektren zur Entscheidung dieser Frage verglichen wurden, konnten u. a. folgende Absorptionsbanden beobachtet werden:

	Symm. bzw. antisymm. $P=O$ -Schwgg.	$P-S(C)-$ Schwgg.	$(P)O-C-C-$ Schwgg.
$P(O)(OC_2H_5)_2(F)O^{1\ominus} \text{ÄIT}^{\oplus}$ ¹²⁾	1115/cm	—	970/cm
A	1237/cm	—	1055/cm
$P(O)(SC_2H_5)_2(F)O^{1\ominus} \text{ÄIT}^{\oplus}$ ¹²⁾	1089/cm	597/cm	—
B	1224/cm		

Auch die Lage der C—H-Deformationsschwingungen in Verbindung B entsprach in charakteristischer Weise der Struktur $P-S-C$ ¹³⁾.

¹²⁾ ÄIT[⊕]: *S*-Äthyl-isothiuroniumion.

¹³⁾ A. MENESEE, D. O. ALFORD und C. B. SCOTT, J. org. Chemistry 22, 792 [1957].

¹⁴⁾ C. STÖLZER und A. SIMON, Chem. Ber. 93, 1323 [1960].

¹⁵⁾ Die Flecke der Ionen $P(O)(OR)(F)O^{1\ominus}$ können hier in einigen Fällen durch einen besonderen Effekt (s. S. 461) im Chromatogramm festgestellt werden. Vgl. hierzu unsere IV. Mitteil.¹¹⁾.

Reinigung und die Viskosität der Produkte große Verluste unvermeidlich sind. — Sind die gewonnenen Salze kristallin, so werden sie zur Reinigung aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierte Substanz. Bezogen auf die Rohprodukte sind die Ausbeuten, von einigen Ausnahmen abgesehen, fast quantitativ. Viele der dargestellten Salze sind äußerst hygrokopisch. Die für diese Stoffe bestimmten Schmelzpunkte sind deshalb mit Vorbehalt zu betrachten; sie sind in diesem Fall in Klammern angegeben. — Einige sehr rasch unter starker Wärmeentwicklung verlaufende Umsetzungen werden in großen Reagenzgläsern ausgeführt. Man arbeitet die gewonnenen Produkte sofort nach der Abkühlung auf. Diese abweichende Art der Versuchsführung wird jeweils besonders vermerkt. — Die schwefelhaltigen Ester werden in Stickstoffatmosphäre zur Umsetzung gebracht. — Alle Salze sind wasserlöslich.

Bis-[S-methyl-isothiuroniumsalz] der symm. Difluoro-diphosphorsäure: Aus 0.72 g Thioharnstoff, suspendiert in 8 ccm wasserfreiem Aceton, und 1.00 g $[P(O)(OCH_3)(F)]_2O$ in spontaner Reaktion. Ausb. 1.1 g (64.0% d. Th.). Glänzende Blättchen vom Schmp. 181° (aus Äthanol/Aceton 2:1).

$[(NH_2)_2CSCH_3]_2F_2O_5P_2$ (362.3) Ber. F 10.49 N 15.47 P 17.10 S 17.70
Gef. F 10.6, 10.9 N 15.16, 15.24 P 17.13, 17.06 S 17.86, 17.98

Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$.

Bis-[S-äthyl-isothiuroniumsalz] der symm. Difluoro-diphosphorsäure: Aus 2.56 g Thioharnstoff und 4.00 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ in spontaner Reaktion. Ausb. 4.1 g (62.5% d. Th.). Schichtweise zusammenhängende glänzende Blättchen vom Schmp. 159° (aus Methanol/Aceton).

$[(NH_2)_2CSC_2H_5]_2F_2O_5P_2$ (390.3) Ber. F 9.74 N 14.36 P 15.87 S 16.43
Gef. F 9.4, 9.5 N 14.31, 14.32 P 16.16, 16.15 S 16.15, 16.57

Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$.

Bis-[S-n-butyl-isothiuroniumsalz] der symm. Difluoro-diphosphorsäure: Aus 1.04 g Thioharnstoff und 2.00 g $[P(O)(O-n-C_4H_9)(F)]_2O$ während 5 Min. bei 120°. Ausb. 2.1 g (69.1% d. Th.). Stark lichtbrechende Prismen, die sich erst bei kräftigem Schütteln in Wasser lösen. Schmp. 164.5° (aus Methanol/Aceton/Äther).

$[(NH_2)_2CSC_4H_9]_2F_2O_5P_2$ (446.4) Ber. F 8.51 N 12.55 P 13.89 S 14.37
Gef. F 8.2, 8.3 N 12.35, 12.49 P 13.90, 13.86 S 14.49, 14.27

Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$.

Gemisch der Trimethylaniliniumsalze von symm. Difluoro-diphosphorsäure und Monomethyl-symm.-difluoro-diphosphorsäure: Aus 1.15 g Dimethylanilin und 1.00 g $[P(O)(OCH_3)(F)]_2O$ in spontaner Reaktion. Violette Öl.

$[C_6H_5N(CH_3)_3]_2F_2O_5P_2$ (452.4) und $[C_6H_5N(CH_3)_3]CH_3F_2O_5P_2$ (331.2)
Ber. F 8.40 bzw. 11.47 N 6.19 bzw. 4.23 P 13.69 bzw. 18.70
Gef. F 10.8 N 4.90, 5.05 P 16.07

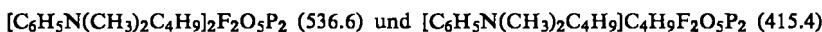
Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F_2^{2\ominus}$.

Bis-dimethyl-äthyl-aniliniumsalz der symm. Difluoro-diphosphorsäure: Aus 4.07 g Dimethylanilin und 4.00 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ während 7 Stdn. bei 100°. Hochviskoses, blaugraues Öl.

$[C_6H_5N(CH_3)_2C_2H_5]_2F_2O_5P_2$ (480.4) Ber. F 7.91 N 5.83 P 12.89
Gef. F 7.8, 8.0 N 5.54, 5.62 P 13.75, 13.80

Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, Spur $PO_3F_2^{2\ominus}$.

Gemisch der Dimethyl-n-butyl-aniliniumsalze von symm. Difluoro-diphosphorsäure und Mono-n-butyl-symm.-difluoro-diphosphorsäure: Aus 1.65 g *Dimethylanilin* und 2.00 g $[P(O)(O-n-C_4H_9)(F)]_2O$ während 15 Stdn. bei 100° (Phasentrennung). Viskoses, rotes Öl.

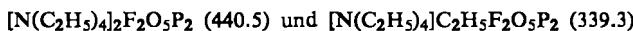


Ber. F 7.08 bzw. 9.15 N 5.22 bzw. 3.37 P 11.55 bzw. 14.91

Gef. F 9.0 N 4.43, 4.56 P 12.12

Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F^{2\ominus}$.

Gemisch der Tetraäthylammoniumsalze von symm. Difluoro-diphosphorsäure und Monoäthyl-symm.-difluoro-diphosphorsäure: Aus 1.70 g *Triäthylamin*, gelöst in 20 ccm wasserfreiem Aceton, und 2.00 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ während 20 Stdn. bei 100° (Phasentrennung). a: Rotes Öl (untere Phase) und b: gelbes Öl (obere Phase nach Entfernen des Acetons). Benutzt man kein Lösungsmittel, so verläuft die Reaktion spontan. Man erhält ein rotes Öl, dessen Zusammensetzung der von a entspricht.



Ber. F 8.63 bzw. 11.20 N 6.36 bzw. 4.13 P 14.07 bzw. 18.26

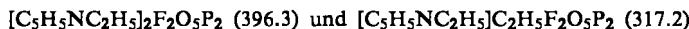
Gef. (a) F 10.0, 10.0 N 6.00, 6.28 P 17.17, 17.15

Gef. (b) F 9.7 N 3.85, 4.22 P 17.03

Papierchromatographie: (a) $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F^{2\ominus}$, $PO_4^{3\ominus}$, $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

(b) $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F^{2\ominus}$, $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

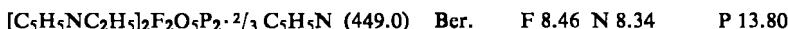
Gemisch der Äthylpyridiniumsalze von symm. Difluoro-diphosphorsäure und Monoäthyl-symm.-difluoro-diphosphorsäure: Aus 1.33 g *Pyridin*, gelöst in 20 ccm wasserfreiem Aceton, und 2.00 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ während 20 Stdn. bei 100°. Im allgemeinen tritt Phasentrennung unter Bildung eines roten Öls (a) ein. In einem Fall jedoch blieb die Lösung einheitlich. Lediglich eine geringe Menge eines farblosen Kristallsatz war beim Abkühlen entstanden. Durch Aufbewahren bei -12° konnte sie etwas vergrößert werden. Eindunstungsrückstand der Acetonlösung (b) und Kristallsat (c) wurden gesondert untersucht. — Das Kristallsat enthält vermutlich Kristallpyridin. — Benutzt man kein Lösungsmittel, so verläuft die Reaktion spontan.



Ber. F 9.59 bzw. 11.98 N 7.07 bzw. 4.42 P 15.63 bzw. 1953

Gef. (a) F 9.0, 9.0 N 5.93, 6.06 P 16.72, 16.73

Gef. (b) F 9.5, 9.3 N 5.45, 5.56 P 15.46, 15.36



Gef. (c) F 8.1 N 7.68, 7.75 P 13.50

Schmp. [212° (ab 88° Sintern)], derbe Säulen.

Papierchromatographie: (a) $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F^{2\ominus}$, Spur $PO_4^{3\ominus}$, $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

(b) $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F^{2\ominus}$, wenig $PO_4^{3\ominus}$, $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

(c) $P_2O_5F_2^{2\ominus}$.

Gemisch der n-Butylpyridiniumsalze von symm. Difluoro-diphosphorsäure und Mono-n-butyl-symm.-difluoro-diphosphorsäure: Aus 1.03 g *Pyridin* und 2.00 g $[P(O)(O-n-C_4H_9)(F)]_2O$ in spontaner Reaktion. Anschließend wird das Produkt noch 5 Min. auf 120° erhitzt. Farbloses Öl.



Ber. F 8.40 bzw. 10.18 N 6.19 bzw. 3.75 P 13.70 bzw. 16.60

Gef. F 8.9, 9.2 N 4.95, 5.11 P 15.71, 15.90

Papierchromatographie: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F^{2\ominus}$.

S-Äthyl-isothiuroniumsalz der Difluoro-monophosphorsäure: Aus 1.17 g Thioharnstoff und 2.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ während 5 Min. bei 100°. Ausb. 2.0 g (63.1 % d. Th.). Lange, dünne, harte Nadeln vom Schmp. 128.5° (aus wenig Aceton).

[$(NH_2)_2CSC_2H_5]F_2O_2P$ (206.2) Ber. F 18.43 N 13.59 P 15.03 S 15.55
Gef. F 18.5, 18.5 N 13.47, 13.73 P 14.82, 15.02 S 15.55, 15.84

Papierchromatographie: $PO_2F_2^{1\ominus}$.

Dimethyläthylaniliniumsalz der Difluoro-monophosphorsäure: Aus 1.86 g Dimethylanilin und 2.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ während 4 Stdn. bei 100°. Viskoses, grünlichgelbes Öl.

[$C_6H_5N(CH_3)_2C_2H_5]F_2O_2P$ (251.2) Ber. F 15.13 N 5.58 P 12.33
Gef. F 15.0, 15.0 N 5.68, 5.79 P 12.74, 12.77

Papierchromatographie: $PO_2F_2^{1\ominus}$, Spur $PO_3F_2^{2\ominus}$, Spur $PO_4^{3\ominus}$.

Tetraäthylammoniumsalz der Difluoro-monophosphorsäure: Aus 1.56 g Triäthylamin und 2.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ während 30 Min. bei 100°. Ausb. 1.5 g (42.1 % d. Th.). Glänzende, sehr hygroskopische Blättchen (aus Aceton/Äther), die ab etwa [70°] feucht werden, aber bei [200°] noch ungeschmolzene Anteile enthalten.

[$N(C_2H_5)_4]F_2O_2P$ (231.2) Ber. F 16.43 N 6.06 P 13.40
Gef. F 16.1, 16.2 N 5.88, 5.90 P 13.24, 13.49

Papierchromatographie: $PO_2F_2^{1\ominus}$.

Äthylpyridiniumsalz der Difluoro-monophosphorsäure: Aus 1.22 g Pyridin und 2.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ in spontaner Reaktion. Rotes Öl.

[$C_5H_5NC_2H_5]F_2O_2P$ (209.1) Ber. F 18.17 N 6.70 P 14.81
Gef. F 18.2, 18.2 N 6.28, 6.60 P 14.98, 15.08

Papierchromatographie: $PO_2F_2^{1\ominus}$, Spur $PO_3F_2^{2\ominus}$, Spur $PO_4^{3\ominus}$.

S-Methyl-isothiuroniumsalz der Monomethyl-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 1.19 g Thioharnstoff und 2.00 g $P(O)(OCH_3)_2F$ während etwa 6 Min. in spontaner Reaktion. Ausb. 2.7 g (84.6 % d. Th.). Blättchen vom Schmp. 94° (aus Aceton).

[$(NH_2)_2CSCH_3]CH_3FO_3P$ (204.2) Ber. F 9.31 N 13.72 P 15.17 S 15.71
Gef. F 9.5, 9.6 N 13.85, 13.99 P 14.85, 15.17 S 15.68, 15.85

Papierchromatographie: andeutungsweise $P(O)(OCH_3)(F)O^\ominus$ (?).

Trimethylaniliniumsalz der Monomethyl-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 1.89 g Dimethylanilin und 2.00 g $P(O)(OCH_3)_2F$ während 15 Min. bei 100°. Es entsteht ein hochviskoses Öl, das nach 2 Stdn. erstarrt. Ausb. 3.1 g (79.7 % d. Th.). Große, stabförmige, sehr hygroskopische Kristalle vom Schmp. [91–93°] (aus Aceton).

[$C_6H_5N(CH_3)_3]CH_3FO_3P$ (249.2) Ber. F 7.62 N 5.62 P 12.43
Gef. F 7.7, 7.5 N 5.77, 5.89 P 12.62, 12.63

Papierchromatographie: andeutungsweise $P(O)(OCH_3)(F)O^\ominus$ (?).

S-Äthyl-isothiuroniumsalz der Monoäthyl-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 1.95 g Thioharnstoff und 4.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ während 14 Stdn. bei 100°. Kleinere Ansätze können auch durch vorsichtiges Erhitzen über dem Brenner bis zum Einsetzen einer spontanen Reaktion zur Umsetzung gebracht werden. Ausb. 5.0 g (84.0 % d. Th.). Nadeln vom Schmp. 98.5° (aus Aceton).

[$(NH_2)_2CSC_2H_5]C_2H_5FO_3P$ (232.2) Ber. F 8.18 N 12.06 P 13.34 S 13.81
Gef. F 8.4, 8.5 N 12.24, 12.35 P 13.45, 13.52 S 13.84, 13.70

Papierchromatographie: andeutungsweise $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

Dimethyläthylaniliniumsalz der Monoäthyl-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 3.10 g *Dimethylanilin* und 4.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ während 15 Stdn. bei 100°. Man erhält ein hochviskoses Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Ausb. 4.0 g (56.3 % d. Th.). Äußerst hygrokopische Blättchen vom Schmp. [61—65°] (aus Aceton/Petroläther).

[$C_6H_5N(CH_3)_2C_2H_5]C_2H_5FO_3P$ (277.3)	Ber. F 6.85	N 5.05	P 11.17
	Gef. F 6.9, 7.1	N 4.75, 4.91	P 11.01, 11.34

Papierchromatographie: andeutungsweise $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

Tetraäthylammoniumsalz der Monoäthyl-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 2.59 g *Triäthylamin* und 4.00 g $P(O)(OC_2H_5)_2F$ während 7 Stdn. bei 100° (Phasentrennung). Gelbes Öl.

[$N(C_2H_5)_4C_2H_5FO_3P$ (257.3)]	Ber. F 7.39	N 5.44	P 12.04
	Gef. F 7.8, 7.9	N 6.57, 6.79	P 12.53, 12.27

Papierchromatographie: andeutungsweise $P(O)(OC_2H_5)(F)O^\ominus$.

S-Äthyl-isothiuroniumsalz der Difluoro-thio-monophosphorsäure: Aus 1.04 g *Thioharnstoff* und 2.00 g $P(S)(OC_2H_5)F_2$ bei 140° bis zur Bildung einer einheitlichen Phase. Dunkles Öl.

[$(NH_2)_2CSC_2H_5]F_2OPS$ (222.2)]	Ber. F 17.10	N 12.61	P 13.94	S 28.86
	Gef. F 16.9	N 12.62, 12.86	P 14.24	S 28.63

Papierchromatographie: $POSF_2^{1\ominus}$ sowie ein weiterer, nicht identifizierter Fleck.

Dimethyläthylaniliniumsalz der Difluoro-thio-monophosphorsäure: Aus 1.66 g *Dimethylanilin* und 2.00 g $P(S)(OC_2H_5)F_2$ während 15 Stdn. bei 100°. Bläuliches, dickflüssiges Öl.

[$C_6H_5N(CH_3)_2C_2H_5]F_2OPS$ (267.3)]	Ber. F 14.22	N 5.24	P 11.59	S 12.00
	Gef. F 14.4	N 4.75, 5.07	P 11.42	S 12.12

Papierchromatographie: $POSF_2^{1\ominus}$.

Tetraäthylammoniumsalz der Difluoro-thio-monophosphorsäure: Aus 1.39 g *Triäthylamin* und 2.00 g $P(S)(OC_2H_5)F_2$ während 2 Stdn. bei 100°. Bereits beim Mischen der Komponenten entsteht unter schwacher Erwärmung eine halbfeste Masse. — Das kristalline Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mit Petroläther gewaschen. Ausb. 3.1 g (91.5 % d. Th.). Äußerst hygrokopische Prismen.

[$N(C_2H_5)_4]F_2OPS$ (247.3)]	Ber. F 15.37	N 5.66	P 12.53	S 12.97
	Gef. F 16.2, 16.2	N 5.82, 6.19	P 12.72, 12.67	S 12.69, 12.81

Papierchromatographie: $POSF_2^{1\ominus}$.

Äthylpyridiniumsalz der Difluoro-thio-monophosphorsäure: Aus 1.08 g *Pyridin* und 2.00 g $P(S)(OC_2H_5)F_2$ in spontaner Reaktion. Gelbes Öl.

[$C_5H_5NC_2H_5]F_2OPS$ (225.2)]	Ber. F 16.87	N 6.22	P 13.75	S 14.24
	Gef. F 15.0	N 5.76, 5.90	P 13.48	S 13.95

Papierchromatographie: $POSF_2^{1\ominus}$ sowie Spur eines weiteren, nicht identifizierten Fleckes.

S-Äthyl-isothiuroniumsalz der Monoäthylthiol-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 1.77 g *Thioharnstoff* und 4.00 g $P(S)(OC_2H_5)_2F$ während 8 Stdn. bei 100° unter öfterem Schütteln des Rohres. Ausb. 3.0 g (52.0 % d. Th.). Blättchen vom Schmp. 118.5° (aus Aceton/Äther).

[$(NH_2)_2CSC_2H_5]C_2H_5FO_2PS$ (248.3)]	Ber. F 7.65	N 11.28	P 12.48	S 25.83
	Gef. F 7.7, 7.9	N 11.53, 11.65	P 12.20, 12.29	S 25.70, 25.63

Eine Schwefelbestimmung nach Aufschluß mit konz. Salpetersäure liefert einen Wert von nur S 0.83. U. a. hieraus kann auf das Vorliegen des Schwefels in der Thiolform geschlossen werden¹⁶⁾.

Papierchromatographie: $P(O)(SC_2H_5)(F)O^\ominus$.

¹⁶⁾ M. Delépine, Bull. Soc. chim. France (4) 11, 576 [1911].

Dimethyläthylaniliniumsalz der Monoäthylthiol-monofluoro-monophosphorsäure: Aus 1.41 g Dimethylanilin und 2.00 g $P(S)(OC_2H_5)_2F$ während 15 Stdn. bei 100°. Man erhält ein viskoses, gelbliches Öl, das beim Behandeln mit Petroläther erstarrt. Halbfestes, farbloses Kristallisat vom Schmp. [56–61°].

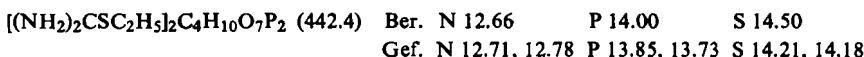


Ber. F 6.48 N 4.78 P 10.56 S 10.93

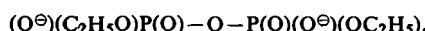
Gef. F 7.2, 7.2 N 4.49, 4.49 P 11.41, 11.48 S 10.57, 10.86

Papierchromatographie: $P(O)(SC_2H_5)(F)O^\ominus$, daneben ein zweiter Fleck und eine Spur eines dritten; diese wurden nicht identifiziert.

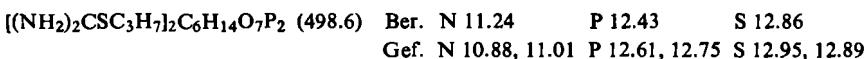
Bis-[S-äthyl-isothiuroniumsalz] der symm. Diäthyl-diphosphorsäure: Aus 1.05 g Thioharnstoff und 2.00 g $[P(O)(OC_2H_5)_2]_2O$ während 10 Min. bei 120°. Es entsteht ein hochviskoses Glas, das nach einigen Tagen kristallisiert. Ausb. 1.2 g (39.3 % d. Th.). Büschelartig angeordnete Stäbchen vom Schmp. 176° (aus Methanol/Äther).



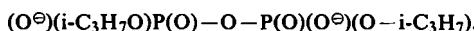
Papierchromatographie mit ammoniakalischem Laufmittel¹⁾:



Bis-[S-isopropyl-isothiuroniumsalz] der symm. Diisopropyl-diphosphorsäure: Aus 1.52 g Thioharnstoff und 3.46 g $[P(O)(O-i-C_3H_7)_2]_2O$ während 30 Min. bei 130°. Es entsteht ein hochviskoses Glas, das langsam kristallisiert. Zur Aufarbeitung wird das Rohprodukt aus Methanol unter Zusatz von viel Äther umkristallisiert. Man erhält einen gallertartigen Niederschlag, der nach dem Trocknen auf Ton zu einem farblosen, nur langsam in Wasser löslichen Pulver zerfällt. Das Rohprodukt kann auch aus wenig Wasser unter Zusatz von viel Aceton umkristallisiert werden. Ausb. 0.6 g (12.1 % d. Th.). Schmp. 209°.

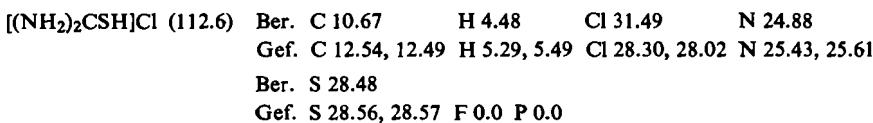


Papierchromatographie mit ammoniakalischem Laufmittel¹⁾:



Versuche zur Herstellung des Bis-[S-äthyl-isothiuroniumsalzes] der P¹-Monoäthyl-P²-mono-fluoro-diphosphorsäure aus Thioharnstoff und dem Triäthylester der Monofluoro-diphosphorsäure verlaufen erfolglos. Das Papierchromatogramm des erhaltenen hochviskosen Glases zeigt das Vorhandensein zahlreicher phosphorhaltiger Umlagerungs- oder Zersetzungprodukte, darunter auch symm. Difluoro-diphosphat $P_2O_5F_2^{2\ominus}$.

Auch ein S-Äthyl-isothiuroniumsalz der Chlorfluoro-phosphorsäure kann auf diesem Wege nicht erhalten werden. Bei der Umsetzung von $P(O)(OC_2H_5)(F)Cl$ mit Thioharnstoff im geschlossenen Rohr entsteht u. a. Äthylchlorid. Läßt man die Komponenten in Acetonlösung miteinander reagieren, so bildet sich unter Erwärmung eine kristalline Abscheidung, deren Analysenwerte auf ein Thiuroniumchlorid hindeuten. Eine endgültige Identifizierung der Substanz wurde nicht vorgenommen. Schmp. 114–115°; die Substanz ist wasserlöslich.



Zur Papierchromatographie der erhaltenen Salze

Die Salze wurden nach dem l. c.¹⁾ beschriebenen Verfahren chromatographisch untersucht. Dabei konnten die dort angegebenen R_F -Werte bestätigt werden. Folgende R_F -Werte wurden neu ermittelt:

Ion	R_F sauer	R_F ammoniakalisch
POF_2^-	0.89	—
$\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{O}^-$	0.85	—
$\text{P}(\text{O})(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{O}^-$	0.86	—
$[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{O}^-)]_2\text{O}$	—	0.59
$[\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{i-C}_3\text{H}_7)(\text{O}^-)]_2\text{O}$	—	0.70

Beim Monoäthyl-monofluoro-monophosphation gelang es in einigen Fällen, die zugehörigen Flecke sichtbar zu machen, obwohl ein Abbau zum unsubstituierten Monophosphat mittels der verwendeten Reagenzien nicht möglich war¹⁾: Liegen nämlich neben diesem Anion gewisse organische Kationen vor, die den gleichen oder einen dem Anion eng benachbarten R_F -Wert haben, dann heben sich die Flecke des Anions blaßblau von dem meist größeren und zwar rein weißen Flecken des Kations ab. Ohne den durch das Kation geschaffenen weißen Untergrund lassen sich die Anionenflecke nicht getrennt vom ebenfalls blaßblauen Gesamtuntergrund wahrnehmen. Geeignete Kationen sind das Tetraäthylammonium-, das Dimethyläthylanilinium- und das Äthylpyridiniumion.