

CLAUS STÖLZER*) und ARTHUR SIMON†

Fluorophosphorverbindungen, VIII¹⁾

Über die Phosphorylierung einiger Säureanionen mit Fluoro-diphosphorsäurederivaten

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 19. September 1962)

Fluorid-, Nitrat- und Acetationen werden durch den Diäthylester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure(I), Fluoridionen auch durch gewisse andere Fluoro-diphosphorsäurederivate unter Spaltung der P—O—P-Brücke phosphoryliert. Im Falle der Fluoridionenspaltung von I wird das außerdem entstehende Mono-äthyl-monofluoro-monophosphat in gekoppelter Reaktion vom Phosphorylierungsprodukt $P(O)(OC_2H_5)_2$ alkylert. — Einige Gedanken zur Theorie der beschriebenen Reaktionen werden dargelegt.

In unserer IV. Mitteil.²⁾ berichteten wir über die alkylierende Wirkung von Fluorophosphorsäureestern u. a. auf verschiedene anorganische und organische Salze wie NaJ, KJ, LiCl, $C_5H_5NHCl^{\oplus}$. Bemerkenswerterweise ließ sich aber mit einigen weiteren Salzen, die bereits von anderer Seite³⁻⁵⁾ erfolgreich zu ähnlichen Reaktionen verwendet wurden, keine Entalkylierung der eingesetzten Ester erzielen. So konnte mit KF weder bei Fluoro-monophosphorsäureestern noch bei Fluoro-diphosphorsäureestern Alkylfluoridbildung herbeigeführt werden. $AgNO_3$ und CH_3CO_2Ag bewirkten nur bei Fluoro-diphosphorsäureestern eine äußerst geringe Entalkylierung, und CH_3CO_2Na führte nur mit Fluoro-monophosphorsäureestern zu Essigsäure-alkylester. Alle diese zur Entalkylierung ungeeigneten Salze reagierten jedoch mit Fluoro-diphosphorsäurederivaten unter Spaltung der P—O—P-Brücke. Wir haben die Reaktionen einiger Difluoro-diphosphorsäurederivate mit KF, $AgNO_3$ sowie CH_3CO_2Ag näher untersucht.

PHOSPHORYLIERUNG VON FLUORIDIONEN

Läßt man wasserfreies, fein gepulvertes KF im Molverhältnis 1 : 1 auf den Diäthylester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure (I) einwirken, so bildet sich in exothermer

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

1) VII. Mitteil.: C. STÖLZER und A. SIMON†, Chem. Ber. 96, 896 [1963], vorstehend.

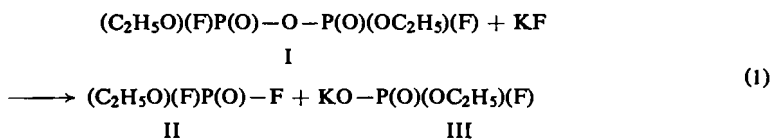
2) C. STÖLZER und A. SIMON†, Chem. Ber. 96, 288 [1963].

3) V. M. CLARK und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1950, 2030.

4) G. HILGETAG und Mitarbb., J. prakt. Chem. [4] 8, 104 [1959]; [4] 8, 207 [1959]; Chem. Ber. 93, 2687 [1960].

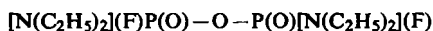
5) W. V. COHEN, J. org. Chemistry 26, 4021 [1961].

Reaktion Difluoro-monophosphorsäure-äthylester (II) und das Kaliumsalz des Mono-fluoro-monophosphorsäure-äthylesters (III):

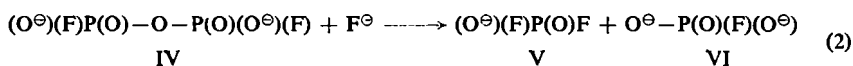


Der Ester II kann jedoch nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen in geringer Menge isoliert werden. Als starkes Alkylierungsmittel²⁾ alkyliert er das Salz III in gekoppelter Reaktion zum Diäthylester der Monofluoro-monophosphorsäure. Daneben beteiligt sich noch unumgesetztes I an der Alkylierung von III. Beide Alkylierungsreaktionen lassen sich auch isoliert von der Umsetzung nach Gl. (1) ausführen. — Als Reaktionsprodukte fielen demzufolge vor allem $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{F}$, $\text{P}(\text{O})\text{F}_2\text{OK}$ und etwas $(\text{KO})(\text{F})\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OK})(\text{F})$ an. Außerdem dürfte auch $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{F})\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{F})(\text{OK})$ vorhanden sein, nachgewiesen allerdings nur durch sein Hydrolyseprodukt, das Monofluoro-monophosphation PO_3F^{2-} . Die Aufklärung dieser Reaktion erfolgte vornehmlich mit Hilfe der Papierchromatographie. —

Auch das Bis-diäthylamid der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure



ließ sich, allerdings langsamer und aus äußeren Gründen nur unvollständig, mit KF spalten. Da hier eine Alkylierung nicht möglich ist, wurden die primären Reaktionsprodukte $\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{F}_2$ und $\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2](\text{F})\text{OK}$ gefunden. — Selbst in wäbr. Lösung konnte eine Spaltung der $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Brücke im *symm.* Difluoro-diphosphation durch F^- -Ionen erzielt werden *):



Der Nachweis dieser Reaktion erfolgte wieder papierchromatographisch und außerdem durch Isolierung des Difluoro-monophosphats als (schwerlösliches) Nitronsalz.

Auch wasserfreier Fluorwasserstoff reagierte unter Spaltung der $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Brücke. So war aus dem Ester I auf diesem Wege wieder Difluoro-monophosphorsäure-äthylester, $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{F}_2$, erhältlich. Daneben fiel unreiner Monofluoro-monophosphorsäure-monoäthylester, $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{OH}$, an. Deren Alkylierung zu Diäthylfluorophosphat konnte nicht nachgewiesen werden und ist auch unter den angewandten Bedingungen wenig wahrscheinlich.

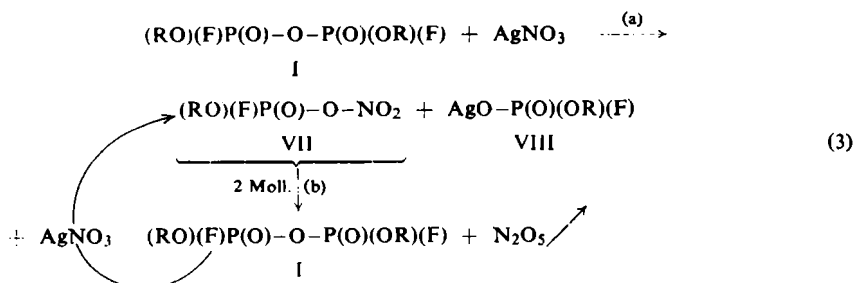
PHOSPHORYLIERUNG VON NITRATIONEN

Erhitzt man gepulvertes AgNO_3 im Molverhältnis 2:1 mit dem Ester I in Dioxanlösung zum Sieden, so setzt eine lebhafte Abgabe von Stickoxyden ein. Nach Ende

*) Man vergleiche dazu auch die von BLASER⁶⁾ beschriebene Spaltung von Diphosphoriger Säure ($\text{P}^{\text{III}}-\text{O}-\text{P}^{\text{III}}\text{-Säure}$) mit F^\ominus -Ionen in wäbr. Lösung.

6) B. BLASER, Angew. Chem. 71, 468 [1959], Vortragsreferat, und B. BLASER und K. H. WORMS, Z. anorg. allg. Chem. 312, 146 [1961].

der Gasentwicklung wird aus der Lösung das Silbersalz des Monofluoro-monophosphorsäure-äthylesters (VIII) isoliert *):



Die Stufe (b) stellt dabei eine in der Chemie der Phosphorverbindungen häufigen Symmetrisierungen dar. — Eine verwandte Reaktion, die Umsetzung von Trifluoroacetanhydrid mit HNO_3 , beschreibt BOSCHAN⁷⁾. Das Silbersalz VIII kann durch Umsetzung mit Äthyljodid zum Monofluoro-monophosphorsäure-diäthylester charakterisiert werden. — Difluoro-diphosphat war chromatographisch nur in Spuren nachweisbar.

PHOSPHORYLIERUNG VON ACETATIONEN

Unter den Umsetzungsprodukten von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ mit I im Molverhältnis 1 : 2 fand sich Acetanhydrid. Difluoro-diphosphat war chromatographisch nur in geringer Menge nachzuweisen. Demnach findet auch hier im wesentlichen eine P—O—P-Spaltung statt, die — analog Gl. (3) — über ein sicher unbeständiges^{8–10)} intermediäres Phosphorsäure-essigsäure-anhydrid zu Acetanhydrid und $\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)(F)O}^\ominus$ führt.

THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

A. R. TODD und Mitarbeiter^{11, 12)} haben zuerst am Beispiel der Umsetzung des Diphosphorsäure-tetraphenylesters mit Dibenzylphosphationen nachgewiesen, daß energiereiche Anionen einer schwächeren Säure durch nucleophilen Angriff auf den Phosphor die Anionen stärkerer Säuren freisetzen. Diese Erkenntnis läßt sich auf die Reaktion zwischen dem Ester I und Fluoridionen übertragen: Die energiereicheren Fluoridionen (pK von HF : 3.15) führen eine Umanhydridisierung herbei, indem sie sich an die Stelle der energieärmeren Fluorophosphationen (pK von $\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)(F)OH}$: etwa 0) setzen, die ausgeschieden werden. In Übereinstimmung hiermit und mit den pK -Werten der in Betracht kommenden Säuren und damit den Energie-

*) Es ist möglich, daß die Umsetzung etwas komplizierter ist als in Gl. (3) angegeben, da bei Einsatz nur eines Mols AgNO_3 jeweils nur sehr wenig $\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5\text{)(F)OAg}$ isoliert werden konnte.

7) R. BOSCHAN, J. org. Chemistry **25**, 1450 [1960].

8) F. CRAMER und K.-G. GÄRTNER, Chem. Ber. **91**, 704 [1958].

9) K. A. PETROW und A. A. NEJMYSCHEWA: Shurn. obschtsch. Khim. **29**, 1822 [1959]; C. A. **54**, 8600^e [1960].

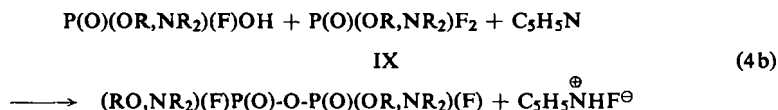
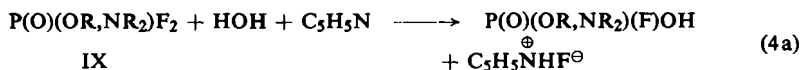
10) B. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3924 [1960].

11) H. S. MASON und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2267.

12) N. S. CORBY, G. W. KENNER und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1234.

gehalten der zugehörigen Ionen war es demzufolge auch nicht möglich, aus P(O)(OC₂H₅)₂F und P(O)(OC₂H₅)₂O[⊖] unter Abspaltung von F[⊖]-Ionen Tetraäthyl-diphosphat herzustellen (pK von P(O)(OC₂H₅)₂OH: 1.39) (M. PIANKA¹³⁾ *).

Um den Gültigkeitsbereich der Befunde von PIANKA¹³⁾ zu ermitteln, wurde versucht, auch die Verbindungen P(O)(OC₂H₅)F₂ und P(O)[N(C₂H₅)₂]F₂ (IX) (in derselben Weise wie die entsprechenden Chlorofluorophosphorsäurederivate¹⁴⁾) mit Wasser und tert. Aminen unter Abspaltung von F[⊖]-Ionen zu kondensieren:



Auch hier verlief die Reaktion erwartungsgemäß nur in der ersten Stufe (4a). Eine Kondensation zu Difluoro-diphosphorsäurederivaten trat trotz der großen allgemeinen Reaktionsfähigkeit der Ausgangsverbindungen IX nicht ein. Die Durchführbarkeit der ersten Stufe war auch theoretisch zu erwarten. Das Fluoridion kann hier ebenso wie bei den bekannten Umsetzungen von P(O,S)F₃, P(O,S)(OR, NR₂)F₂ und P(O,S)(OR, NR₂)₂F mit Wasser und OH[⊖]-Ionen (Hydrolyse), Aminen^{15, 16)}, Alkoholen^{17–20)} und RO[⊖]-Ionen²¹⁾ abgespalten werden, da es in diesem Falle das energieärmere Ion darstellt.

Wie im Falle der Gl. (1) folgte der Stufe (4a) bei den Estern noch eine Alkylierung, so daß Pyridinium-difluoro-monophosphat und Monofluoro-monophosphorsäure-diäthylester isoliert wurden.

Im Falle der Gl. (2) sollte nach dieser Theorie eigentlich keine Umsetzung stattfinden, da das Fluoridion, verglichen mit dem Monofluoro-monophosphation der 2. Dissoziationsstufe, das Ion einer stärkeren Säure ist (pK von HF: 3.15, pK der 2. Dissoziationsstufe von H₂PO₃F: 4.80). Da jedoch das gebildete Difluoro-monophosphation PO₂F₂^{1⊖} unter den angewandten Bedingungen (100°) relativ rasch hydro-

*) Bemerkenswerterweise gelang es aber auch nicht¹³⁾, in gleicher Weise aus P(O)[N(CH₃)₂]₂F und P(O)[N(CH₃)₂]₂O[⊖] Tetrakis-dimethylamido-diphosphat herzustellen, obwohl die Säure P(O)[N(CH₃)₂]₂OH schwächer ist (pK 6.7) als Fluorwasserstoff. Möglicherweise ist das F[⊖]-Ion in organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig sehr viel weniger stabil als in Wasser. Das Ausbleiben der Kondensation wäre dann auf eine Umkehrung des Stärkeverhältnisses der beteiligten Säuren im organischen Lösungsmittel zurückzuführen.

¹³⁾ J. appl. Chem. **5**, 109 [1955].

¹⁴⁾ C. STÖLZER und A. SIMON†, Chem. Ber. **93**, 2578 [1960].

¹⁵⁾ G. A. OLÁH und A. OSWALD, J. org. Chemistry **24**, 1443 [1959].

¹⁶⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. G. SCHRADER), D. A. S. 1099 532 [1961].

¹⁷⁾ B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD, und I. G. E. WILDING, J. chem. Soc. [London] **1948**, 699.

¹⁸⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. G. SCHRADER), Dtsch. Bundes-Pat 1006416 [1955], C. **1958**, 10189; und FARBENFABRIKEN BAYER AG, Engl. Pat. 786013 [1957], C. **1959**, 12676.

¹⁹⁾ G. A. OLÁH und A. OSWALD, J. org. Chemistry **24**, 1568 [1959].

²⁰⁾ G. A. OLÁH und A. OSWALD, J. org. Chemistry **25**, 603 [1960].

²¹⁾ S. SASS, N. BEITSCH und C. U. MORGAN, Analytic. Chem. **31**, 1970 [1959].

lysiert und damit aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird, kann man die Reaktion durch längeres Erhitzen bis zur völligen Zersetzung des Difluoro-diphosphats führen. Natürlich ist dann auch kein Difluoro-monophosphat mehr nachweisbar, sondern nur noch Monofluoro-monophosphat, PO_3F^{2-} , und fluorfreies Monophosphat (als sekundäres Hydrolyseprodukt). Die Reaktion (2) zeigt in Übereinstimmung mit J. O. EDWARDS²²⁾, daß das Fluoridion nucleophiler ist als das Wassermolekül. Andernfalls verlief die Hydrolyse rascher als die Umanhydridisierung. Auf diesen Effekt ist es auch zurückzuführen, daß sich $\text{P}(\text{O})(\text{NR}_2)_2\text{Cl}_2$ mit KF in wäßriger Lösung fluorieren läßt²³⁾. Ein weiteres Beispiel ist die Gewinnung von $\text{P}(\text{O})(\text{NR}_2)(\text{N}_3)$ bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{O})(\text{NR}_2)_2\text{Cl}$ mit NaN_3 in wäßriger Lösung²⁴⁾. Auch das N_3^- -Ion ist nucleophiler als Wasser (s. EDWARDS²²⁾).

Einige Umanhydridisierungen fluorfreier organischer Polyphosphorsäureverbindungen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff und in einem Falle auch mit Fluoridionen wurden von anderen Autoren studiert^{25–27)}. Ihre Ergebnisse lassen sich den oben gegebenen Erklärungen einfügen.

Zusammenfassend ist zu den Umsetzungen mit Fluoridionen zu bemerken, daß die nucleophile Aktivität des Fluoridions zwar nicht zur gleitenden Reaktion am quartären C-Atom ausreicht (Alkylierung), jedoch für den weniger schwierigen Eingriff am elektrophilen P-Atom genügt, da dessen äußere Schale noch die Möglichkeit der direkten Unterbringung von Elektronenpaaren bietet.

Eine andere Begründung ist für die Spaltung durch Nitrationen erforderlich, denn diese dürften einen ähnlichen Energiegehalt besitzen, wie die durch die Reaktion gebildeten $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{O}^-$ -Ionen. Es sollte also eigentlich keine Umsetzung stattfinden. Man kann nun aber annehmen, daß das Reaktionsgleichgewicht der Stufe (3a) durch die fortlaufende Zersetzung des intermediären Anhydrids VII (Stufe (3b)) in Richtung auf die Spaltung verschoben wird.

Bei der Acetationenspaltung von I liegen die Verhältnisse wie für die Reaktion mit Fluoridionen beschrieben (pK von $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: 4.76). Außerdem dürfte das gemischte Phosphorsäure-essigsäure-anhydrid — ähnlich wie im Falle der Umsetzung mit AgNO_3 — leicht in die *symm.* Verbindungen übergehen, wodurch die Phosphorylierung ebenfalls vorangetrieben wird.

Der eine von uns (St.) dankt der Firma ISIS-CHEMIE, Zwickau, für die Unterstützung der Arbeit. Herr Dr. GUTBIER vom Mikrochemischen Labor der Technischen Hochschule Dresden fertigte dankenswerter Weise die C, H- und N-Bestimmungen an. Für die flammenphotometrische Bestimmung der Alkalimetalle danken wir Herrn Dipl.-Gärtner K.-H. FRITZSCHE vom Bodenkundlichen Labor des Institutes für Forstwissenschaften Tharandt, Zweigstelle Graupa, der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin.

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 1540 [1954].

²³⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. G. SCHRADER und O. BAYER), Dtsch. Reichs-Pat. 664438 [1938], C. 1938 II, 4356.

²⁴⁾ D. SAMUEL und F. H. WESTHEIMER, Chem. and Ind. **1959**, 51.

²⁵⁾ A. HOOD und W. LANGE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4956 [1950].

²⁶⁾ W. H. WHITE und A. HOOD, J. Amer. chem. Soc. **74**, 853 [1952].

²⁷⁾ UNION CARBIDE CORP. (Erf. W. M. LANHAM), D. A. S. 1020640 [1958], C. **1959**, 8257.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden entsprechend den Angaben in unserer I.²⁸⁾ und II. Mitteil.¹⁴⁾ ausgeführt. Die Alkalimetalle wurden flammenphotometrisch bestimmt.

Umsetzung des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure (I) mit KF: 12.5 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ werden in einem kleinen Kölbchen mit 3.05 g wasserfreiem (geglühtem) und gepulvertem KF versetzt. Obwohl die Reaktion auch von allein unter Wärmeentwicklung verläuft, bringt man das Kölbchen sofort in ein auf 110° vorgeheiztes Ölbad, nachdem man es mit einem Destillieraufsatz samt Thermometer, Kühler, Vorstoß, Vorlage und Trockenrohr versehen hat. Das Aufheizen ist erforderlich, um wenigstens eine geringe Menge des intermediär gebildeten Difluoro-monophosphorsäure-äthylesters, $P(O)(OC_2H_5)F_2$, zu isolieren: Zwischen 85 und 100° destilliert etwa 1 ccm einer farblosen, säurehalogenidartig riechenden Flüssigkeit über, die durch Redestillation gereinigt wird. — Im Kolben verbleibt eine dünnbreiige Masse. Diese wird nach dem Abkühlen mittels Stieltfritte in einen festen Rückstand und ein weiteres flüssiges Produkt zerlegt. — Der Fritteninhalt wird auf gesonderter Saugflasche mit absol. Äther gewaschen und auf Ton im Exsikkator getrocknet. Die Substanz besteht dann aus einem teils pulvrigen, teils krümeligen, farblosen Salzgemisch. — Das Filtrat wird i. Wasserstrahlvak. redestilliert. Man gewinnt den Diäthylester der Monofluoro-monophosphorsäure $P(O)(OC_2H_5)_2F$. — Durch die Trenn- und Reinigungsoperationen sind größere Substanzverluste nicht zu vermeiden. Dies gilt besonders für die krümeligen, anfangs sogar teils schmierigen Salzanteile. Außerdem dürfte das Salzgemisch nicht völlig homogen sein. — Isolierte Produkte:

$P(O)(OC_2H_5)F_2$: Ausb. 0.7 g. Sdp. 86—89°, n_D^{20} 1.3189.

$C_2H_5F_2O_2P$ (130.0) Ber. F 29.22 P 23.82 Gef. F 28.7, 28.4 P 23.42, 23.13

Salzgemisch: Ausb. 4.0 g. Gef. F 24.0, 23.5 P 17.33, 17.31.

Die Analysenwerte fielen unterschiedlich aus. Ein anderes Präparat zeigte z. B. folgende Werte: Gef. F 27.0, 27.6 P 20.27, 19.81. Papierchromatographisch werden die Ionen $P_2O_5F_2^{2-}$, $PO_2F_2^{1-}$ und PO_3F^{2-} gefunden; letzteres dürfte aus dem Ion $(C_2H_5O)(F)P(O)-O-P(O)(F)O^{\ominus}$ durch Hydrolyse entstanden sein. Das Ion $P(O)(OC_2H_5)(F)O^{\ominus}$ ist chromatographisch nicht nachweisbar²⁾. (Verfahren mit saurem Laufmittel, s. 1. c.²⁾). Das Ion $PO_2F_2^{1-}$ kann außerdem als schwerlösliches Nitronsalz durch Fällung mit Nitronacetat aus wäbr. Lösung nachgewiesen werden.

$P(O)(OC_2H_5)_2F$: Ausb. 4.2 g. Sdp.₁₀ 58—59°, n_D^{20} 1.3722.

$C_4H_{10}FO_3P$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.84 Gef. F 12.6, 12.4 P 20.17, 19.93

Umsetzung des Bis-diäthylamids der symm. Difluoro-diphosphorsäure mit KF: 6.0 g $\{P(O)[N(C_2H_5)_2](F)]_2O$ werden mit 1.2 g wasserfreiem, gepulvertem KF und 3 großen Glasperlen in ein Glasrohr eingeschmolzen. Durch kräftiges Schütteln wird das zusammengeballte Kaliumfluorid fein verteilt und das Rohr 3 Stdn. im siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Rohrinhalt abgefrittet. Man wäscht mit absol. Äther, entfernt das Lösungsmittel aus dem Filtrat durch Eindunsten i. Vak. und destilliert den Rückstand. Als leichtflüchtige, i. Wasserstrahlvak. siedende Substanz wird $P(O)[N(C_2H_5)_2]F_2$ gewonnen. Außerdem fällt als schwerflüchtiges, i. Hochvak. zu destillierendes Produkt unumgesetztes Ausgangsamid an. Da die Reaktion nicht in homogener Phase verläuft, wird ein Teil des Ausgangsamids der Umsetzung infolge mangelhafter Durchmischung entzogen. — Der

²⁸⁾ C. STÖLZER und A. SIMON†, Chem. Ber. 93, 1323 [1960].

Fritteninhalt wird im Vakuumexsikkator von Lösungsmittelresten befreit. Er besteht aus einem Gemisch von $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)OK$ und unumgesetztem KF. — Isolierte Produkte:

$P(O)[N(C_2H_5)_2]F_2$: Ausb. 2.0 g. Sdp.₁₁ 42–43°, n_D^{20} 1.3730.

$C_4H_{10}F_2NOP$ (157.1) Ber. F 24.19 N 8.92 P 19.72

Gef. F 24.4, 24.5 N 8.64, 8.87 P 19.67, 19.90

Zurückgewonnenes Ausgangsamid: 1.9 g. Sdp._{1.5} 110–115°, n_D^{20} 1.4207.

Salzgemisch $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)OK + KF$: Ausb. 2.5 g. Für das reine Amidofluorophosphat errechnet sich:

$KC_4H_{10}FNO_2P$ (193.2) Ber. F 9.83 P 16.03 Gef. F 19.2, 19.2 P 11.45, 11.40

Mittels Papierchromatographie (ammoniakalisches Laufmittel, Verfahren nach 1. c. 28)) wird das Vorhandensein nur des Ions $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)O^\ominus$ nachgewiesen. Das F^\ominus -Ion ist mit dem angewendeten Entwicklungsverfahren nicht identifizierbar.

Umsetzung des Natriumsalzes der symm. Difluoro-diphosphorsäure mit KF in wäßr. Lösung — Papierchromatographischer Nachweis der Umsetzung: Eine geeignet verdünnte wäßr. Lösung der beiden genannten Salze wird mit saurem Laufmittel²⁾ chromatographiert. Folgende Ionen sind nachweisbar: $P_2O_5F_2^{2\ominus}$, $PO_3F_2^\ominus$, $PO_2F_2^{1\ominus}$.

Isolierung des Difluoro-monophosphats als Nitronsalz: Eine Lösung von 0.37 g $Na_2P_2O_5F_2$ und 0.095 g KF in 5 ccm Wasser wird 15 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man mit einer mäßig konzentrierten Nitronacetatlösung, wobei das Gesamtvoll. 15 ccm nicht übersteigen soll. Es werden 0.19 g Nitron-difluoro-monophosphat²⁹⁾ (27.9 % d.Th.) gewonnen.

$C_{20}H_{17}F_2N_4O_2P$ (414.4) Ber. F 9.17 P 7.48 Gef. F 9.3 P 7.49

Das Salz kann außerdem chromatographisch (saures Laufmittel) identifiziert werden.

Umsetzung des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure mit wasserfreiem Fluorwasserstoff^{*)}: 20.0 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ und 1.7 g wasserfreier Fluorwasserstoff werden in einer Polyäthylenflasche gemischt. Größere Wärmetönung ist hierbei nicht festzustellen. Nach 3 Tagen wird die Flasche geöffnet und der Inhalt i. Wasserstrahlvak. destilliert. Die bei diesem Unterdruck gasförmigen Anteile werden in einer zwischen Pumpe und Destillationsapparat angebrachten Kühlfalle (Trockeneis/Äthanol) aufgefangen. — Aus dem Falleninhalte (etwa 6.5 g) wird durch Redestillation über eine 15-cm-Kolonne $P(O)(OC_2H_5)F_2$ in fast reiner Form isoliert. — Der Rückstand der ersten Destillation besteht den Analysenwerten nach aus stark verunreinigtem $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$. — Während der Destillation tritt Zersetzung ein, hervorgerufen durch gewisse Mengen unumgesetzten Fluorwasserstoffs. — Isolierte Produkte:

$P(O)(OC_2H_5)F_2$: Sdp. 80–83°, n_D^{20} 1.3184.

$C_2H_5F_2O_2P$ (130.0) Ber. F 29.22 P 23.82

Gef. F 31.9, 31.6 P 23.39, 23.19 (absorbierter Fluorwasserstoff!)

$P(O)(OC_2H_5)(F)OH$:

$C_2H_6FO_3P$ (128.1) Ber. F 14.84 P 24.19

Gef. F 16.8, 16.8 P 24.71, 24.97 Äquiv.-Gew. 144, 150

Umsetzung des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure mit $AgNO_3$: Eine Lösung von 3.0 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ in 25 ccm wasserfreiem Dioxan wird mit 4.3 g gut getrock-

*) Dieser Versuch wurde im Labor und mit den Arbeitsmitteln des VEB Fluorwerke Dohna ausgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

²⁹⁾ W. LANGE, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 786 [1929].

netem und gepulvertem AgNO_3 versetzt (Molverhältnis 1 : 2). Man kocht die Suspension unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler, bis die Entwicklung von Stickoxyden beendet ist. Das Silbernitrat geht dabei zum großen Teil in Lösung. Man filtriert noch heiß und läßt im Dunkeln erkalten. Häufig setzt die Kristallisation des gebildeten Silber-monoäthyl-monofluoro-monophosphats, $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{OAg}$, bereits hierbei ein. Andernfalls führt man sie durch Zusatz absol. Äthers herbei. Das Kristallisat wird abgefrittet, mit einem 1 : 1-Gemisch von absol. Äther und wasserfreiem Dioxan gewaschen und auf Ton im Dunkeln getrocknet. Man kann das Salz aus wasserfreiem Aceton umkristallisieren, wodurch sich aber die enthaltene Verunreinigung von AgNO_3 (s. u.) nicht entfernen läßt. — Rohausb. 2.5 g (42.2% d. Th.). Farblose, lichtempfindliche Blättchen von unregelmäßigem Umriß; Schmp. 119° (aus Aceton).

$\text{AgC}_2\text{H}_5\text{FO}_3\text{P}$ (234.9)	Ber. Ag 45.92	C 10.23	H 2.15	F 8.09
	Gef. Ag 47.27, 47.26	C 9.10, 8.79	H 1.97, 1.90	F 7.9, 7.7
	Ber. N 0.00	P 13.19		
	Gef. N 1.23, 1.37	P 11.05, 11.03		

Bei der papierchromatographischen Untersuchung mit saurem Laufmittel²⁾ läßt sich kein Fleck feststellen; auch am Startpunkt ist kein phosphathaltiger Stoff nachweisbar. Die Substanz enthält also*) trotz gewisser Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Analysenwerten als phosphorhaltige Komponente nur das Silber-monoäthyl-monofluoro-monophosphat und daneben eine geringe Menge Silbernitrat **). — Zur weiteren Beweisführung kann das Silbersalz mit Äthyljodid in Diäthyl-fluorophosphat übergeführt werden:

2.7 g $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{OAg}$ werden in einer Lösung von 1.8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in 20 ccm absol. Benzol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. (Die Umsetzung beginnt bereits in der Kälte). Nach dem Erkalten filtriert man vom ausgeschiedenen AgJ ab, befreit das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand. Es werden 0.7 g (39% d. Th.) $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{F}$ erhalten. Sdp.₁₂ $59-60^\circ$, n_D^{20} 1.3731.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{FO}_3\text{P}$ (156.1)	Ber. F 12.17	P 19.84	Gef. F 12.1	P 19.79
--	--------------	---------	-------------	---------

Aus der Mutterlauge der AgNO_3 -Umsetzung läßt sich mit viel Äther eine geringe Menge eines öligen Produktes fällen, das im Vakuumexsikkator zu einer halbfesten Masse erstarrt.

Gef. Ag 47.01, 46.82	C 10.72, 10.73	H 2.35, 2.30	F 6.5, 6.5	N 1.56, 1.60	P 10.49, 10.52
----------------------	----------------	--------------	------------	--------------	----------------

Den Analysenwerten nach besteht es hauptsächlich auch aus $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{OAg}$. Chromatographisch läßt sich jedoch eine geringe Menge Monofluoro-monophosphat, PO_3F^{2-} , nachweisen. Dies deutet auf eine — bezogen auf die Gesamtumsetzung allerdings sehr geringfügige — Entalkylierung hin. — Setzt man den Diäthylester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure mit AgNO_3 nur im Molverhältnis 1 : 1 um, so läßt sich aus der Dioxanlösung selbst bei Zusatz von absol. Äther nur eine sehr geringe Menge unsauberes $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{OAg}$ gewinnen.

Umsetzung des Diäthylesters der symm. Difluoro-diphosphorsäure mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$: 1.0 g $[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})]_2\text{O}$ wird in 20 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst. Man setzt 1.4 g $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ zu und kocht die Suspension unter Rückfluß. Hierbei geht das Silberacetat in Lösung. Es fällt

*) Das Ion $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{F})\text{O}^-$ ist chromatographisch nicht nachweisbar²⁾.

**) Auch die infrarotspektroskopische Untersuchung des Salzes bestätigt diesen Befund. Das Spektrum entspricht völlig dem des analogen Kaliumsalzes. Lediglich bei $1389/\text{cm}$ ist eine zusätzliche starke Absorption festzustellen, die auf die Verunreinigung mit NO_3^- zurückzuführen ist³⁰⁾.

30) S. L. J. BELLAMY: „Ultrarotspektrum und chemische Konstitution“, S. 235, deutsche Übersetzung von W. BRÜGEL, Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1957.

jedoch ein sehr feiner roter Niederschlag aus (offensichtlich ein Zersetzungsprodukt), der durch Filtration der erkalteten Lösung nur unvollkommen entfernt werden kann. — Beim Versetzen des Filtrats mit absol. Äther scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das man von der Ätherlösung trennt und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} und KOH aufbewahrt. Hierbei erstarrt es zu einer halbfesten, hygroskopischen Masse. — Die papierchromatographische Untersuchung des Produktes mit saurem Laufmittel²⁾ erweist das Vorhandensein der Ionen $PO_3F_2^{\ominus}$ und $P_2O_5F_2^{2\ominus}$ in geringer Menge. Außerdem ist ein weiterer Fleck vorhanden, dessen R_F -Wert dem $PO_4^{3\ominus}$ -Ion entspricht, dessen Habitus aber eher an ein organisch substituiertes Phosphat erinnert. Die Hauptmenge des Produktes dürfte wieder aus $P(O)(OC_2H_5)(F)OAg$ bestehen. — Außer der Umanhydridisierung findet also auch eine Entalkylierung statt.

Umsetzung mit CH_3CO_2Ag ohne Lösungsmittel: 5.0 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ werden in einem Kölbchen mit 7.0 g CH_3CO_2Ag versetzt, das den Ester hierbei aufsaugt. Man erwärmt den Kolbeninhalt in einem Luftbad langsam, bis eine exotherme Reaktion einsetzt. Das Substanzgemisch verflüssigt sich und trennt sich in zwei Phasen. Die untere Schicht ist viskos und enthält noch unumgesetztes Silberacetat, die obere ist dünnflüssig, farblos und klar und riecht stechend. Beim Versuch, die obere Phase unter Normaldruck zu destillieren, tritt Zersetzung ein. Unter den Zersetzungsprodukten befindet sich Essigsäure-äthylester, Acetanhydrid und Äthylen. Hiernach kann angenommen werden, daß die obere Phase aus Anhydridverbindungen von Monofluoro-monophosphorsäure-äthylester und Essigsäure besteht.

*Versuch zur Kondensation von $P(O)(OC_2H_5)F_2$ *) mit Wasser und Pyridin:*

In einem mit Thermometer, Tropftrichter, KPG-Rührer und Trockenrohr versehenen Dreihalskolben wird eine Lösung von 40.0 g $P(O)(OC_2H_5)F_2$ in 250 ccm absol. Äther vorgelegt. Unter Rühren und Kühlung (-5 bis 0°) tropft man ein Gemisch aus 24.3 g Pyridin und 2.77 g Wasser zu. Hierbei scheidet sich kein flockiger Niederschlag, sondern ein gelbliches Öl ab. Nach Ende des Eintropfens wird noch 30 Min. bei der angegebenen Temperatur gerührt. Man läßt absitzen, dekantiert die Ätherschicht und wäscht den öligen Rückstand im Kolben mit etwas absol. Äther nach. — Die vereinigten Ätherlösungen werden i. Wasserstrahlvak. vom Lösungsmittel befreit. Hierbei werden gleichfalls unumgesetztes $P(O)(OC_2H_5)F_2$ und ein Teil des nicht gebundenen Pyridins entfernt. Der Rückstand (etwa 14 g) besteht aus weiterem Pyridin und $P(O)(OC_2H_5)_2F$. Letzteres wird durch Fraktionierung rein erhalten.

Das ausgeschiedene Öl löst sich in Wasser. Aus dieser Lösung (also ohne Aufschluß) kann Ammoniumphosphormolybdat gefällt werden. Das Öl enthält also anorganisch gebundenes Phosphat. Mit Nitronacetat ist aus essigsaurer Lösung Nitron-difluoro-monophosphat fällbar. — Zur Aufarbeitung wird das Öl zunächst über Nacht bei -12° aufbewahrt. Hierbei kristallisiert es zum Teil. Die kristallinen Anteile werden abgefrittet, mit einem 1:1-Gemisch von absol. Äther und absol. Aceton gewaschen und im Vakuumexsikkator von Lösungsmittelresten befreit. Man erhält eine großblättrige, kaum hygroskopische Kristallmasse. Aus deren wäßr. Lösung kann mit Nitronacetat wieder Nitron-difluoro-monophosphat gefällt werden. — Die Papierchromatogramme des Rohöls, des kristallinen Anteils und der gewonnenen Nitronsalze zeigen alle ausschließlich das Vorliegen des Ions $PO_2F_2^{1\ominus}$. Das Ion $P(O)(OC_2H_5)(F)O^{\ominus}$, das wahrscheinlich auch im Rohöl vorhanden ist, kann papierchromatographisch nicht nachgewiesen werden (s. I. c.²⁾). Isolierte Produkte:

$P(O)(OC_2H_5)_2F$: Sdp.₉ $49-51^\circ$, n_D^{20} 1.3728.

$C_4H_{10}FO_3P$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.84 Gef. F 12.0, 12.2 P 19.88, 19.85

*) Die Verbindung wurde dargestellt nach einem etwas modifizierten Verfahren von B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD und I. G. E. WILDING, s. I. c.¹⁷⁾.

Pyridiniumsalz der Difluoro-monophosphorsäure (Kristallmasse, s. o.)*).

$C_5H_5N \cdot HF_2O_2P$	(181.1)	Ber. F 20.98	N 7.74	P 17.11
$C_5H_5N \cdot HF \cdot HF_2O_2P$	(201.1)	Ber. F 28.34	N 6.96	P 15.40
$C_5H_5N \cdot 2HF \cdot HF_2O_2P$	(221.1)	Ber. F 34.37	N 6.34	P 14.01
Versuch in Ätherlösung:		Gef. F 34.9, 34.4	N 6.98, 6.94	P 15.85, 15.47
Versuch in Benzollösung:		Gef. F 25.8, 25.6	N 7.36, 7.47	P 16.29

Der Versuch kann auch in Benzollösung ausgeführt werden. Man erhält die gleichen Ergebnisse. Lediglich das aus dem Rohöl isolierte Kristallisat ist fluorärmer und sehr hygroskopisch. Es zeigt jedoch chromatographisch auch nur das Vorhandensein des $PO_2F_2^{\ominus}$ -Ions.

Setzt man in einer dritten Ausführungsform 12.3 g $P(O)(OC_2H_5)_2F_2$ mit 12.1 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OH$ und 7.5 g *Pyridin* in Ätherlösung um, so entsteht ebenfalls Diäthylfluorophosphat und ein Öl, in dem $PO_2F_2^{\ominus}$ nachgewiesen werden kann. Beide Stoffe fallen jedoch hier trotz verlängerter Einwirkungsdauer nur in sehr geringer Menge an. Es scheint also, daß die Alkylierung des $P(O)(OC_2H_5)(F)O^{\ominus}$ -Ions in Form einer gekoppelten Reaktion an eine energieliefernde Reaktion, hier die Hydrolyse einer P—F-Bindung, gebunden ist. — Bei keiner der beschriebenen Versuchsausführungen wird der Diäthylester der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure isoliert.

Versuch zur Kondensation von $P(O)[N(C_2H_5)_2]F_2^{2,3)}$ mit Wasser und Pyridin: In einem mit Thermometer, KPG-Rührer und Trockenrohr versehenen Kölbchen werden 16.1 g $P(O)[N(C_2H_5)_2]F_2$ vorgelegt und unter heftigem Rühren mit einem Gemisch aus 8.1 g *Pyridin* und 0.92 g *Wasser* versetzt. Mittels Infrarotlampe wird der Kolbeninhalt erwärmt, bis bei etwa 60° eine exotherme Reaktion einsetzt. Die Temperatur steigt rasch auf 100°. Durch Unterhalten eines Wasserbades wird ein weiterer Temperaturanstieg abgebremsst. Man heizt noch 30 Min. auf 80–90° nach und läßt dann unter Rühren abkühlen. Schließlich wird das doppelte Vol. absol. Petroläthers zugesetzt, wobei die salzartigen Anteile ausfallen. Man läßt weitere 60 Min. rühren, frittet dann ab und wäscht mit absol. Petroläther. Der Fritteninhalt wird im Vakuumexsikkator von Lösungsmittelresten befreit. — Vom Filtrat destilliert man den Petroläther ab. Der Rückstand besteht aus *Pyridin* und unumgesetztem Ausgangsamid. Das Gemisch kann infolge der benachbarten Siedepunkte nur unter Verlusten getrennt werden. Isolierte Produkte:

Unumgesetztes $P(O)[N(C_2H_5)_2]F_2$: Sdp.₁₁ 43–46°, n_D^{20} 1.3715.

Salzgemisch: Papierchromatographisch ist das Ion $P(O)[N(C_2H_5)_2](F)O^{\ominus}$ (neben einer Spur $PO_3F_2^{\ominus}$) nachzuweisen (ammoniakalisches Laufmittel, Verfahren nach I. c.²⁸⁾). Das Salzgemisch enthält Phosphor und Fluor, jedoch sind die Ergebnisse der quantitativen Analyse schwankend und nicht mit einem bestimmten Stoff oder Stoffgemisch in Beziehung zu bringen. In diesem Zusammenhang sei auf die Isolierung von ungebundenem *Pyridin* auch bei diesem Versuch hingewiesen. Das Bis-diäthylamid der *symm.* Difluoro-diphosphorsäure bildet sich bei dieser Umsetzung nicht.

Alkylierung von $P(O)(OC_2H_5)(F)OK$ mit Fluorophosphorsäureestern in getrennter Reaktion

Alkylierung mit dem Äthylester der Difluoro-monophosphorsäure: 2.0 g $P(O)(OC_2H_5)_2F_2$ und 2.55 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OK$ (Herstellung s. I. c.^{14,28)} werden, in einem dickwandigen Glasrohr eingeschmolzen, 4 Std. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird

*¹⁾ Die Analysenwerte legen im Zusammenhang mit den papierchromatographischen Befunden die Annahme nahe, daß außer Difluoro-monophosphorsäure noch ein oder zwei Molekeln HF an ein und dasselbe Pyridinmolekül gebunden sind. Dies könnte in Zusammenhang mit der Isolierung nicht umgesetzten *Pyridins* gebracht werden. An sich müßte alles *Pyridin* durch die entstehenden Säuren gebunden werden.

das Rohr geöffnet. Man frittet den Inhalt ab und wäscht auf gesonderter Saugflasche mit absol. Äther nach. — Das erste Filtrat wird i. Wasserstrahlvak. destilliert. Es besitzt einen einheitlichen Siedepunkt. — Der Fritteninhalt wird in heißem Methanol gelöst, durch Zusatz von absol. Äther wieder ausgefällt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Isolierte Produkte:

$P(O)(OC_2H_5)_2$: Rohausb. 2.0 g (83.3% d. Th.). Sdp.₁₁ 61–63°, n_D^{20} 1.3726.

$C_4H_{10}FO_3P$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.84 Gef. F 12.2 P 19.77

$P(O)(F)_2OK$: Rohausb. 1.8 g (83.7% d. Th.). Farbloses Kristallpulver; im Papierchromatogramm mit saurem Laufmittel wurde nur das Ion $PO_2F_2^{1-}$ gefunden. — Das Salz wurde auf anderem Wege bereits von LANGE dargestellt²⁹⁾.

KF_2O_2P (140.1) Ber. K 27.91 F 27.13 P 22.11 Gef. K 26.61 F 27.3, 27.6 P 21.78, 22.01

Alkylierung mit dem Diäthylester der symm. Difluoro-diphosphorsäure: 2.0 g $[P(O)(OC_2H_5)(F)]_2O$ und 2.79 g $P(O)(OC_2H_5)(F)OK$ werden zur Umsetzung gebracht und aufgearbeitet, wie vorstehend beschrieben. — Das anfallende Rohsalz ist in Methanol unlöslich. Es kann trotz Extraktion im Soxhlet-Apparat nicht völlig rein erhalten werden. Da die Reaktion nicht in homogener Phase verläuft, wird ein geringer Teil des Ausgangssalzes in Form von Einschlüssen der Umsetzung und dem Auswaschen entzogen. Isolierte Produkte:

$P(O)(OC_2H_5)_2F$: Rohausb. 1.2 g (45.8% d. Th.). Sdp.₁₁ 62–63°, n_D^{20} 1.3732.

$C_4H_{10}FO_3P$ (156.1) Ber. F 12.17 P 19.84 Gef. F 12.3 P 19.95

$(KO)(F)P(O)-O-P(O)(OK)(F)$: Rohausb. 2.2 g (101.4% d. Th.). Farbloses Kristallpulver; im Papierchromatogramm mit saurem Laufmittel wird nur das Ion $P_2O_5F_2^{2-}$ gefunden (das Ion des Ausgangssalzes ist chromatographisch nicht nachweisbar).

$K_2F_2O_5P_2$ (258.2) Ber. K 30.29 F 14.72 P 24.00 Gef. K 28.14 F 14.8, 14.8 P 23.30, 23.20