

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN DES PYRIDINIUM-FLUOR-DITHIOPHOSPHORSÄURE-BETAINS

Ekkehard Fluck^a; Ricardo Schmidt^a; Wolfgang Haubold^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Schmidt, Ricardo and Haubold, Wolfgang(1978) 'REAKTIONEN DES PYRIDINIUM-FLUOR-DITHIOPHOSPHORSÄURE-BETAINS', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 5: 2, 141 — 146

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647808069879

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808069879>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN DES PYRIDINIUM-FLUOR-DITHIOPHOSPHORSÄURE-BETAINS

EKKEHARD FLUCK, RICARDO SCHMIDT und WOLFGANG HAUBOLD

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80

(Received March 28, 1978)

Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain (**1**) reagiert mit Hydrazin unter Bildung von Pyridinium-hydrazin-bis(fluor-dithiophosphate) (**3**), mit Phenylhydrazin unter Bildung von Pyridinium-phenylhydrazido-fluordithiophosphat (**5**). **3** und **5** können mit Methyljodid in die entsprechenden S-Methylester **7** und **8** überführt werden. Die Umsetzung der Titelverbindung **1** mit H₂S führt zu Pyridinium-difluor-pentathiodiphosphat (**9**). Das primäre Hydrolyseprodukt von **1** ist nicht stabil. Mercaptane und **1** reagieren zu den Pyridiniumsalzen der Fluor-trithiophosphorsäure-monoester (**10**), die durch Umsetzung mit Methyljodid in die Fluor-trithiophosphorsäure-diester (**12**) umgewandelt werden können. Die Reaktion von Phenyl-t-butyl-phosphan mit **1** hat eine P–P-Verknüpfung zur Folge. Reaktionsprodukt ist Pyridinium-phenyl-t-butyl-phosphido-fluor-dithiophosphat (**13**).

Pyridinium-fluor-dithiophosphoric betaine (**1**) reacts with hydrazine to give pyridinium hydrazine bis(fluoro-dithiophosphate) (**3**), with phenylhydrazine to give pyridinium phenylhydrazido fluoro-dithiophosphate (**5**). **3** and **5** can be converted into the corresponding S-methyl esters **7** and **8** by methyl iodide. Reaction of the title compound **1** with H₂S yields pyridinium difluoro pentathiodiphosphate (**9**). The primary hydrolysis product of **1** is not stable. Mercaptanes and **1** yield pyridinium salts of fluoro trithiophosphoric monoesters (**10**) which by reaction with methyl iodide can be converted into fluoro trithiophosphoric diesters (**12**). The reaction of phenyl t-butyl phosphane with **1** results in the formation of a P–P bond. Reaction product is pyridinium phenyl t-butyl phosphido fluoro dithiophosphate (**13**).

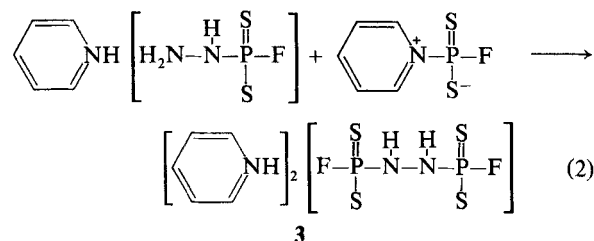
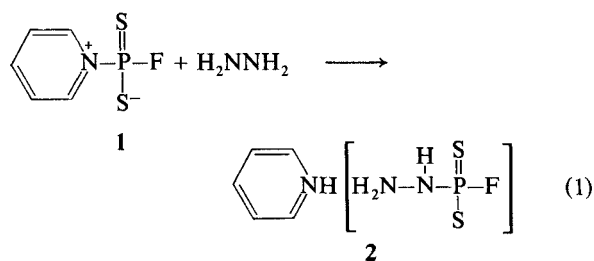
EINLEITUNG

In einer früheren Arbeit hatten wir das Verhalten von Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain (**1**) gegen Alkohole und Halogenwasserstoffe untersucht.¹ Ebenso waren die Reaktionen mit tertiären Phosphanen und Aminen studiert worden.¹ In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktionen mit Hydrazin und Phenylhydrazin, H₂S und Mercaptanen sowie einem sekundären Phosphan beschrieben.

A REAKTIONEN MIT HYDRAZIN UND PHENYLHYDRAZIN

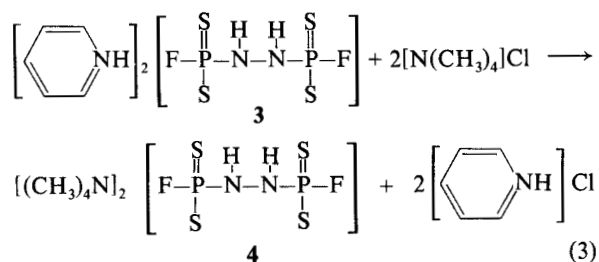
Wie schon früher beobachtet, vermögen starke Lewis-Basen nucleophil am Phosphoratom des Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betains (**1**) anzugreifen und Pyridin zu verdrängen. Dementsprechend reagiert **1** nach Gl. (1) auch leicht mit Hydrazin, ohne daß jedoch das Reaktionsprodukt der ersten Stufe, **2**, zu isolieren wäre. Das Anion von **2** ist offenbar immer noch eine ausreichend starke Lewis-Base, um aus einem weiteren Molekül des Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betains Pyridin zu verdrängen und das zweifach negativ

geladene Anion der Hydrazin-bis(fluordithiophosphorsäure) zu bilden. Die bislang unbekannte Säure kann in Form ihres Pyridiniumsalzes **3** isoliert werden.



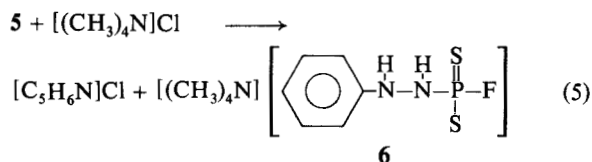
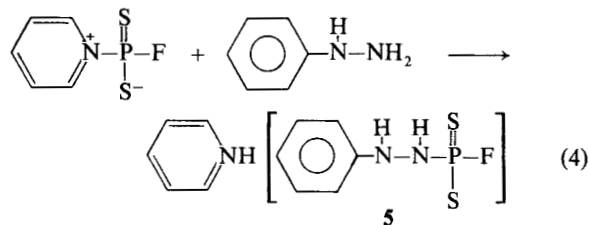
Die Reaktion kann entweder mit Hydraziniumhydroxid (80%) (zur Reaktion von **1** mit Wasser vgl. Abschnitt B) oder wasserfreiem Hydrazin durchgeführt werden.

Bei der Umsetzung mit Hydraziniumhydroxid fällt die Verbindung **3** als farbloses Pulver wenig rein an. In Pyridin gelöst, zeigt **3** ein aus einem breiten Dublett bestehendes ^{31}P -NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta = 119$ ppm, die Kopplungskonstante $^1J(\text{PF}) = 1103$ Hz. Als sehr reine Verbindung kann dagegen das Tetramethylammoniumsalz der Hydrazin-bis-(fluor-dithiophosphorsäure) (**4**) durch doppelte Umsetzung von **3** mit Tetramethylammoniumchlorid nach Gl. (3) dargestellt werden. Die farblosen, blättrigen Kristalle von **4** bilden sich, wenn eine wäßrige konz. ammoniakalische Lösung von **3** mit einer wäßrigen konz. ammoniakalischen Lösung von Tetramethylammoniumchlorid versetzt wird. Der Schmelzpunkt beträgt $215\text{--}218^\circ\text{C}$. Die chemische Verschiebung der wäßrigen Lösung von **4** wurde zu $\delta = 118$ ppm, die Kopplungskonstante $^1J(\text{PF})$ zu 1111 Hz bestimmt.

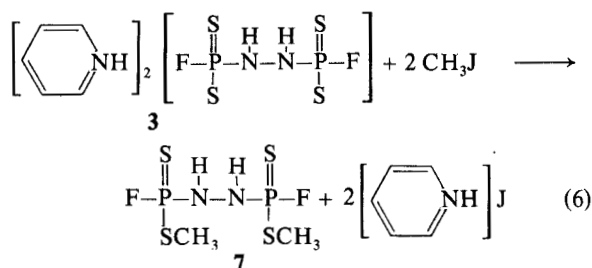


Setzt man **1** mit wasserfreiem Hydrazin um, so wird auch das Pyridiniumsalz **3** in reiner Form erhalten. Die farblosen Kristalle schmelzen bei $142\text{--}143^\circ\text{C}$ (unter Zers.). Die Verbindung ist in Wasser und Pyridin gut löslich. Auch Phenylhydrazin ist in der Lage, Pyridin in **1** nucleophil zu verdrängen und nach Gl. (4) Pyridinium-phenylhydrazido-fluor-dithiophosphat (**5**) zu bilden. **5** ist ein gelber, kristalliner Festkörper. Im ^{31}P -NMR-Spektrum einer wäßrigen Lösung tritt ein Dublett mit einer Verschiebung von $\delta = 120$ ppm und einer Kopplungskonstante $^1J(\text{PF}) = 1109$ Hz auf. Durch doppelte Umsetzung mit Tetramethylammoniumchlorid nach Gl. (5) kann das entsprechende Tetramethylammoniumsalz **6** isoliert werden. Eine wäßrige Lösung dieses Salzes zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts. Die chemische Verschiebung von **6** in Wasser wurde zu $\delta = 116,6$ ppm bestimmt. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{PF})$ beträgt 1121 Hz, die Kopplungskonstante $^2J(\text{PNH}) = 36,43$ Hz.

Die Anionen in **3** und **5** können durch Umsetzung mit Methyljodid in Molekülverbindungen übergeführt werden. Die Reaktion von **3** erfolgt in



Benzol und mit einem Überschuß von Methyljodid nach Gl. (6) zu Hydrazin-1.2-bis(fluor-dithiophosphorsäure-methylester) (**7**) und Pyridiniumjodid:

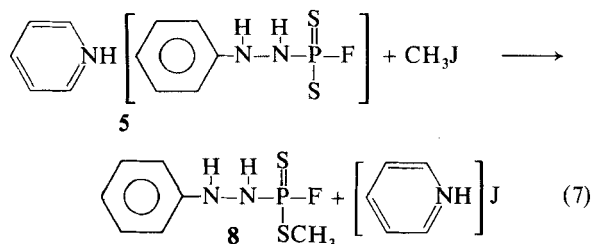


7 fällt als farbloses Öl an, das, wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht, mit geringen Mengen Pyridiniumjodid verunreinigt ist, die sich jedoch nicht entfernen ließen und möglicherweise die Kristallisation verhindern. **7** ist in Benzol und Dichlormethan leicht löslich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer Lösung von **6** in CH_2Cl_2 besteht aus einem Dublett, dessen Komponenten weiter aufgespalten sind. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett, das von den Methylprotonen verursacht ist. Ein weiteres Dublett rührt von den Protonen der Hydrazingruppe her. Die Intensitäten der Signale

TABELLE I
NMR-Daten der Verbindungen **7** und **8** (in CH_2Cl_2)

	7	8
$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	104	103
$^1J(\text{PF})/\text{Hz}$	1150	1140
$\delta(^1\text{H})(\text{CH}_3)/\text{ppm}$	2,53	2,43
$\delta(^1\text{H})(\text{NH})/\text{ppm}$	6,0	5,8
$\delta(^1\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{ppm}$	—	ca. 7.1
$^3J(\text{HCSP})/\text{Hz}$	20	19
$^2J(\text{HNP})/\text{Hz}$	36	42

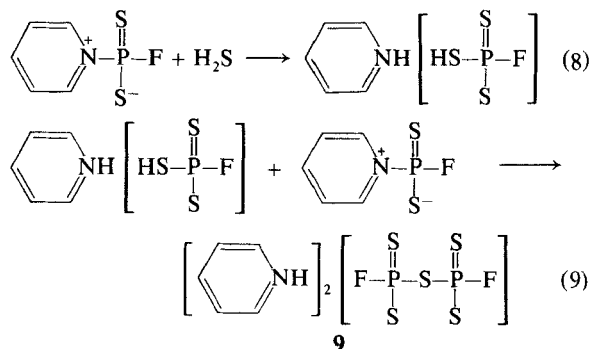
entsprechen der Erwartung. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die Reaktion zwischen **5** und Methyljodid führt zum Phenylhydrazido-fluor-dithiophosphorsäure-methylester (**8**), der jedoch im Gegensatz zu Verbindung **7** als kristalliner Festkörper isoliert werden kann:



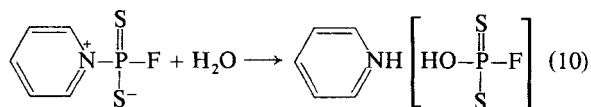
Die NMR-Daten von **8** sind ebenfalls in Tabelle I verzeichnet.

B REAKTIONEN MIT H₂S UND H₂O

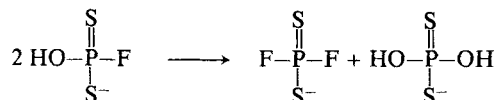
Leitet man in eine benzolische Lösung von Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain bei Raumtemperatur 15 min lang einen schwachen, trockenen H₂S-Strom ein, so erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum anstelle des ursprünglichen Dubletts mit einer Verschiebung von 112 ppm ein Dublett, dessen Verschiebung $\delta = 119$ ppm beträgt und das im Gegensatz zum ersteren scharflinig ist. Die Kopplungskonstante J(PF) wurde zu 1190 Hz bestimmt. Die Reaktion verläuft offensichtlich über zwei Stufen, die durch die Gl. (8) und (9) beschrieben werden, und führt zum Pyridiniumsalz der Difluorpentathio-diphosphorsäure (**9**), die erstmalig, wenn auch nur in geringer Ausbeute, in Form ihres Tetra-*n*-propylammoniumsalzes durch Reaktion von P₄S₁₀ mit Natriumfluorid und anschließende doppelte Umsetzung mit *n*-Propylammoniumbromid hergestellt worden war.²



Weniger einheitlich als die Umsetzung von Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain (**1**) mit H₂S verläuft die Hydrolyse. Wird **1** mit der äquimolaren oder auch mit der zwei- oder dreifach molaren Menge Wasser in Acetonitril zur Reaktion gebracht, beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches ein Dublett bei $\delta = 107,5$ ppm. Die Kopplungskonstante ¹J(PF) beträgt 1128 Hz. Vermutlich ist dieses Spektrum vom Anion der Fluordithiophosphorsäure verursacht, das nach Gl. (10) gebildet wird, aber nicht isoliert werden konnte.



Im Verlauf von ca. einer Stunde verändert sich das ³¹P-NMR-Spektrum. Es zeigt jetzt ein 1:2:1-Triplett mit einer Verschiebung von $\delta = 120$ ppm und einer Kopplungskonstante ¹J(PF) = 1199 Hz, das von Difluordithiophosphat herrührt sowie ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta = 50,3$ ppm, das vermutlich das Resonanzsignal von Dithiophosphat im vorliegenden Reaktionsgemisch ist. Die beiden Verbindungen sind das Ergebnis einer Ligandenaustauschreaktion zwischen Spezies des primären Hydrolyseproduktes.



C REAKTION MIT MERCAPTANEN

In analoger Weise wie mit Alkoholen reagiert Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain auch mit Mercaptanen. Pyridin wird nucleophil durch die Mercaptogruppe verdrängt, während sich das Proton des Mercaptans mit dem freigesetzten Pyridin zum Pyridiniumion vereinigt. Reaktionsprodukte sind die Pyridinium-salze der Fluor-trithiophosphorsäure-monoester (**10**). Als Nebenprodukte treten im Reaktionsgemisch Pyridinium-difluordithiophosphat und Dialkyl(diaryl)-tetrathio-phosphate (**11**) auf. Die Ausbeute an **10** kann durch sorgfältige Trocknung der Ausgangsstoffe verbessert werden.

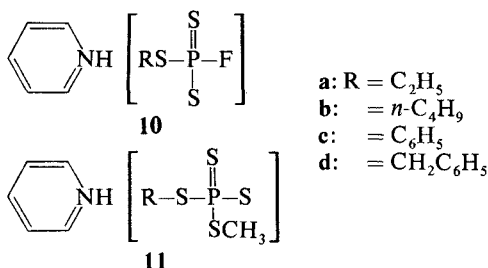
Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur und ist schwach exotherm. Die Reaktionsprodukte **10** fallen als gelbe Öle an, deren ³¹P-NMR-Spektren jeweils ein Dublett aufweisen. Die Komponenten des Dubletts zeigen Feinstruktur, die durch Kopplung

TABELLE II

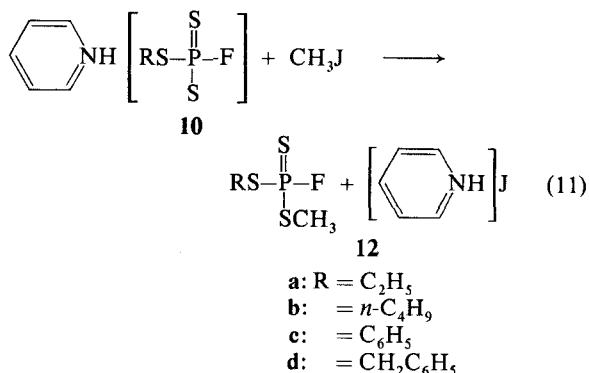
Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ und Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{PF})$ der Verbindungen **10a-d**

	10a	10b	10c	10d
$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	132,7	133,7	127,4	131,0
$^1\text{J}(\text{PF})/\text{Hz}$	1174	1178	1184	1180

der Protonen der Alkyl- bzw. Arylgruppen mit dem Phosphorkern verursacht ist. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ und Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{PF})$ von **10a-d** sind in Tabelle II zusammengefaßt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Werte der Kopplungskonstanten in sehr guter Übereinstimmung mit der von uns früher aufgestellten Inkrementen-Regel sind.³ Eine vollständige Reinigung der Pyridinium-fluor-trithiophosphor-monoester (**10**) gelang nicht. Dagegen konnten die verunreinigten Reaktionsprodukte aus der Umsetzung



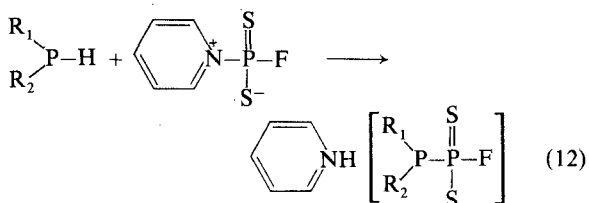
von **1** mit Mercaptanen mittels Methyljodid in die entsprechenden Fluor-trithiophosphorsäure-diester **12** übergeführt werden, die sich durch Destillation leicht abtrennen und in reinem Zustand isolieren lassen. Die Reaktion wird mit überschüssigem Methyljodid in Benzol durchgeführt. Entstehendes Pyridiniumjodid scheidet sich ab. Nach Entfernung des Benzols können die Reaktionsprodukte unter reduziertem Druck destilliert werden. Die Siedepunkte und NMR-Daten der Verbindungen **12a-d** sind in Tabelle III zusammengefaßt. Verbindungen dieses Typs sind bisher



nur vereinzelt in der Literatur erwähnt. Beispiele dafür sind die von H. Roesky⁴ beschriebenen Verbindungen (CH₃S)₂P(S)F und (C₂H₅S)₂P(S)F.

D REAKTION MIT PHENYL-t-BUTYL-PHOSPHAN

Ziel dieser Untersuchung war die Antwort auf die Frage, ob sek. aliphatische, aromatische oder aliphatisch-aromatische Phosphane sich wie andere protische Nucleophile gegenüber Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain (**1**) verhalten. Danach¹ wäre zu erwarten, daß die Umsetzung entsprechend Gl. (12) verläuft:

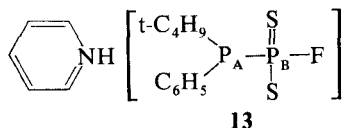


Wird **1** in Acetonitril oder Benzol gelöst und das sek. Phosphan zugetropft, so zeigt die Auswertung der NMR-Spektren der Reaktionsgemische sofort, daß von den eingesetzten sek. Phosphanen Phenyl-t-butyl-phosphan, Diphenylphosphan und Di-t-butyl-

TABELLE III
NMR-Daten und Siedepunkte der Verbindungen **12a-d**

	12a	12b	12c	12d
$\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}$	125,8	125,8	122,5	125,0
$^1\text{J}(\text{PF})/\text{Hz}$	1160	1160	1180	1170
$\delta(^{19}\text{F})/\text{ppm}$	52,0	51,8	48,2	52,0
$\delta(^1\text{H})(\text{SCH}_3)/\text{ppm}$	2,13	2,52	2,35	2,22
$\delta(^1\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{ppm}$	—	—	ca. 7,35	ca. 7,30
$\delta(^1\text{H})(\text{CH}_3)/\text{ppm}$	—	—	—	4,24
$^3\text{J}(\text{HCSP})/\text{Hz}$	19	20	19	20
Kp./°C/mmHg	56/6	58/3	120–130/10 ⁻¹	120–130/10 ⁻¹

phosphan nur die erstgenannte Verbindung unter Ausbildung einer P–P-Bindung nach Gl. (12) reagiert. Es entsteht das Pyridiniumsalz **13**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **13** erscheint für das Phosphoratom P_B ein Dublett von Dubletts verursacht durch



die Kopplung mit den benachbarten Phosphor- und Fluorkernen, während für das Phosphoratom P_A bei höheren Feldstärken ein Dublett mit größeren Linienbreiten auftritt, die eine Bestimmung der Kopplungskonstante $J(\text{P}_\text{A}\text{F})$ nicht mehr zulässt. Die dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **13** entnommenen Daten sind in Tabelle IV wiedergegeben. Vgl. hierzu.⁵

TABELLE IV
NMR-Daten der Verbindung **13**

$\delta(^{31}\text{P}_\text{A})/\text{ppm}$	35,6
$\delta(^{31}\text{P}_\text{B})/\text{ppm}$	140
$^1J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})/\text{Hz}$	309
$^1J(\text{P}_\text{B}\text{F})/\text{Hz}$	1093

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienen die Kernresonanzspektrometer WP 60 und HFX-90 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe sowie NMC-60 HL der Firma Jeol. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen $\delta(^{19}\text{F})$ auf CF_3COOH als äußeren Standard und die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ auf $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als inneren Standard. Positive Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken relativ zur Bezugssubstanz.

Pyridinium-fluor-dithiophosphorsäure-betain (1): Die früher veröffentlichte Arbeitsvorschrift¹ wurde abgewandelt, um zu einem reineren Produkt zu gelangen. Eine Suspension von 293 g (1,4 mol) Pyridinium-chlor-dithiophosphorsäure-betain, hergestellt nach¹ (vgl. auch⁶), 1300 ml abs. Acetonitril und 56 g (1,4 mol) bei 500°C getrocknetes, fein gemahlenes Natriumfluorid wird über Nacht bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird der Feststoff auf einer Glasfritte im geschlossenen System gesammelt und das Filtrat im Rotationsverdampfer weitgehend eingengt. Nahezu farblos und kristallin anfallendes **1** wird mit kaltem Benzol oder Toluol gewaschen. Ist das Produkt gelbbraun, muß aus Benzol oder Acetonitril umkristallisiert werden. Fp. 110–112°C (unter Zers.). Ausbeute: 135 g, d.s. 50% d.Th.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{FNPS}_2$ (193,2)

Ber. C 31,09 H 2,61 N 7,25 P 16,03 S 33,19%
Gef. C 31,14 H 2,66 N 7,14 P 15,87 S 32,40

Pyridinium-hydrazin-1.2-bis(fluor-dithiophosphat) (3): In einem 50-ml-Rundkolben, der mit Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und einem P_2O_5 -Trockenrohr versehen ist, wird eine eisgekühlte Suspension von 3,86 g (0,02 mol) Pyridin-fluor-dithiophosphorsäure-betain (**1**) in 10 ml Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren wird eine Lösung von 0,32 g (0,01 mol) wasserfreiem Hydrazin in 10 ml Acetonitril zugetropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird danach 30 min bei Zimmertemperatur gerührt, das feste Produkt durch Filtration abgetrennt, zweimal mit wenig Dichloräthan gewaschen und im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 142–143°C (unter Zers.). Ausbeute: 3,97 g, d.s. 95% d.Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (418,5)

Ber. C 28,70 H 3,37 N 13,39 P 14,80 S 30,65%
Gef. C 27,64 H 3,24 N 13,10 P 14,50 S 32,40

Tetramethylammonium-hydrazin-1.2-bis(fluor-dithio-phosphat) (4): Eine konz. ammoniakalische, wäßrige Lösung von 5,03 g (0,012 mol) **3** wird mit einer konz. ammoniakalischen, wäßrigen Lösung von 2,6 g (0,014 mol) Tetramethylammoniumchlorid versetzt. Die ausfallenden farblosen, blättrigen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Dichloräthan auf der Fritte gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur von Lösungsmittelresten befreit. Schmelzpunkt: 215–218°C. Ausbeute: 3 g, d.s. 62% d.Th.

$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{F}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (406,5)

Ber. C 23,64 H 6,45 N 13,78 P 15,24 S 31,55%
Gef. C 23,34 H 6,42 N 13,58 P 14,27 S 30,14

Pyridinium-phenylhydrazido-fluor-dithiophosphat (5): In einem 50-ml-Rundkolben, der mit Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und P_2O_5 -Trockenrohr versehen ist, wird eine eisgekühlte Lösung von 3,87 g (0,02 mol) Pyridin-fluor-dithiophosphorsäure-betain (**1**) in 25 ml Acetonitril vorgelegt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 2,16 g (0,02 mol) Phenylhydrazin in 10 ml Acetonitril zugetropft. Der größte Teil des Lösungsmittels wird im Rotationsverdampfer (Wasserstrahlvakuum) abdestilliert, der Rückstand im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur so weit wie möglich von Lösungsmittelresten befreit. Die Analyse des zurückbleibenden braunen Öls entspricht nahezu der Zusammensetzung von **5** (s.u.), sein ^{31}P -NMR-Spektrum läßt keine phosphorhaltigen Verunreinigungen erkennen. Wird das Öl mit Dichlormethan versetzt und einige Zeit geschüttelt, kristallisiert **5** als Festkörper aus, der abgetrennt und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet wird. Die feinen, gelben Kristalle schmelzen bei 76,5–77,5°C. Ihr ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum stimmt mit dem des Öls überein. Ausbeute: 2,92 g, d.s. 97% d.Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FN}_3\text{PS}_2$ (301,3)

Ber. C 43,84 H 4,35 N 13,94 P 10,28 S 21,28%
Öl Gef. C 42,80 H 4,74 N 13,47 P 11,41 S 19,46
Krist. Gef. C 43,10 H 4,45 N 13,19 P 10,87 S 21,60

Tetramethylammonium-phenylhydrazido-fluor-dithio-phosphat (6): Wird eine konz. ammoniakalische wäßrige Lösung von 3,01 g (0,01 mol) **5** mit einer konz. ammoniakalischen, wäßrigen Lösung von 1,09 g (0,01 mol) Tetramethylammoniumchlorid versetzt, so scheiden sich nach einigen Minuten farblose Kristalle ab, die abgetrennt und bei Zimmertemperatur im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelresten

befreit werden. Schmelzpunkt: 131–132°C. Ausbeute: 1,7 g, d.s. 58% d.Th.

$C_{10}H_{19}FN_3PS_2$ (295,4)

Ber. C 40,66 H 6,48 N 14,23 P 10,49 S 21,71%

Gef. C 40,45 H 6,34 N 14,21 P 10,27 S 21,56

Hydrazin - 1,2 - bis(fluor - dithiophosphorsäure - methylester) (7): Eine Suspension von 4,18 g (0,01 mol) **3** in 50 ml Benzol wird mit 5,68 g (0,04 mol) Methyljodid versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Ausgeschiedenes Pyridiniumjodid wird mittels einer Glasfritte abgetrennt und das Filtrat im Rotationsverdampfer von überschüssigem Methyljodid und Benzol befreit. Das farblose Öl wird im Ölpumpenvakuum bei 50°C von Lösungsmittelresten befreit. Das Produkt enthält noch Pyridiniumjodid.

Phenylhydrazido-fluor-dithiophosphorsäure-methylester (8): Eine Suspension von 2,91 g (0,01 mol) **5** in 50 ml Benzol wird mit 2,84 g (0,02 mol) Methyljodid versetzt und unter Ausschluß von Licht 15 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt. Das gebildete Pyridiniumjodid wird mittels einer Glasfritte abgetrennt und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Das hellgelbe Öl wird im Ölpumpenvakuum bei 50°C von Lösungsmittelresten befreit. Nach dem Abkühlen kann das Öl durch Einleiten von Stickstoff zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute: 1,7 g, d.s. 72% d.Th.

$C_7H_{10}FN_2PS_2$ (236,3)

Ber. C 35,59 H 4,27 N 11,86 P 13,11 S 27,14%

Gef. C 35,02 H 4,25 N 11,14 P 13,30 S 26,35

Pyridinium-pentathio-difluor-diphosphat (9): In eine Lösung von 3,86 g (0,02 mol) **1** in 60 ml abs. Benzol wird bei Zimmertemperatur 15 min lang ein schwacher, trockener H_2S -Strom eingeleitet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer verdampft. Der farblose Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Die Kristalle werden im Ölpumpenvakuum 4 Stdn. bei Zimmertemperatur von Lösungsmittelresten befreit. Fp. 109–110°C. Ausbeute: 2,4 g, d.s. 53% d.Th.

$C_{10}H_{12}F_2N_2P_2S_5$ (420,5)

Ber. C 28,57 H 2,88 N 6,66 P 14,73 S 38,13%

Gef. C 28,70 H 2,90 N 6,80 P 14,50 S 38,40

Pyridinium-fluor-trithiophosphorsäure-äthylester (10a): In einem 100-ml-Rundkolben werden 3,86 g (0,02 mol) **1** mit 20 ml Äthanthiol versetzt. Im Verlaufe von 30 min löst sich **1** auf. Danach wird überschüssiges Äthanthiol im Rotationsverdampfer entfernt. **10a** bleibt als hellgelbes Öl zurück, das jedoch noch geringe Mengen von Verunreinigungen enthält.

Pyridinium-fluor-trithiophosphorsäure-n-butylester (10b), Pyridinium-fluor-trithiophosphorsäure-phenylester (10c), und Pyridinium-fluor-trithiophosphorsäure-benzylester (10d): Es wird wie für die Darstellung von **10a** beschrieben verfahren, anstelle von Äthanthiol jedoch n-Butanthiol, Thiophenol bzw. Benzylmercaptan verwendet. In allen Fällen sind die als Öle anfallenden Reaktionsprodukte **10b–d** nicht rein.

Fluor-trithiophosphorsäure-methyl-äthyl-ester (12a): In einem 100-ml-Rundkolben wird eine Lösung von 4,3 g (0,017 mol) rohem **10a** in 50 ml abs. Benzol vorgelegt. Die Lösung wird mit 2,5 ml Methyljodid versetzt und 15 Stdn. bei Zimmertemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Gebildetes Pyridiniumjodid wird auf einer Glasfritte gesammelt. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum von überschüssigem Methyljodid und Benzol befreit, der Rückstand bei 6 mmHg fraktionie-

rend destilliert. Bei 56°C geht **12a** über. Ausbeute: 2,4 g, d.s. 75% d.Th., bezogen auf reines **10a** als Ausgangsmaterial.

$C_3H_8FPS_3$ (190,3)

Ber. C 18,94 H 4,24 P 16,28 S 50,56%

Gef. C 18,94 H 4,03 P 15,90 S 50,40

Fluor-trithiophosphorsäure-methyl-n-butyl-ester (12b): Es wird wie für die Darstellung von **12a** beschrieben verfahren. 5 g **10b** (0,018 mol) werden mit 2 ml Methyljodid umgesetzt. **12b** destilliert bei 58°C/3 mmHg. Ausbeute: 2,8 g, d.s. 73% d.Th., bezogen auf reines **10b** als Ausgangsmaterial.

$C_5H_{12}FPS_3$ (218,3)

Ber. C 27,51 H 5,54 P 14,19 S 44,06%

Gef. C 27,23 H 5,41 P 14,20 S 43,00

Fluor-trithiophosphorsäure-methyl-phenyl-ester (12c): Es wird wie für die Darstellung von **12a** beschrieben verfahren. 3,1 g (0,01 mol) **10c** werden mit 1,2 ml Methyljodid umgesetzt. **12c** destilliert bei 120–130°C/10⁻¹ mmHg. Ausbeute: 2,1 g, d.s. 86% d.Th., bezogen auf reines **10c** als Ausgangsmaterial.

$C_7H_8FPS_3$ (238,3)

Ber. C 35,28 H 3,38 P 13,00 S 40,37%

Gef. C 35,13 H 4,13 P 11,30 S 39,60

Fluor-trithiophosphorsäure-methyl-benzyl-ester (12d): Es wird wie für die Darstellung von **12a** beschrieben verfahren. 4,3 g (0,014 mol) **10d** werden mit 1,6 ml Methyljodid umgesetzt. **12d** destilliert bei 120–130°C/10⁻¹ mmHg. Ausbeute: 2,7 g, d.s. 79% d.Th., bezogen auf reines **10d** als Ausgangsmaterial.

$C_8H_{10}FPS_3$ (252,3)

Ber. C 38,08 H 4,00 P 12,28 S 38,12%

Gef. C 38,19 H 4,14 P 12,60 S 37,50

Pyridinium - phenyl - t - butyl - phosphido - fluor - dithiophosphat (13): Eine Lösung von 3,86 g (0,02 mol) **1** in 30 ml Acetonitril wird tropfenweise und unter Rühren bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 3,32 g (0,02 mol) Phenyl-t-butyl-phosphan in 10 ml Acetonitril versetzt. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es bleibt **13** als gelbes Öl zurück.

$C_{15}H_{20}FNP_2S_2$ (359,4)

Ber. C 50,13 H 5,61 N 3,90 P 17,24 S 17,84%

Gef. C 49,73 H 6,24 N 3,82 P 17,01 S 16,90

DANK

Einer der Autoren (R.S.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Doktorandenstipendium.

LITERATUR

1. E. Fluck, P. J. Retuert und H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **397**, 225 (1973).
2. H. W. Roesky, F. N. Tebbe und E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **9**, 831 (1970).
3. E. Fluck und G. Heckmann, *Z. Naturforsch.* **24b**, 953 (1969).
4. H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **101**, 2977 (1968).
5. E. Fluck und H. Binder, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **3**, 307 (1967).
6. M. Meisel und H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360**, 277 (1968).