

Läßt man  $R_2POK$  ( $R = n-C_4H_9$ <sup>[1]</sup> oder  $C_6H_5$ <sup>[2]</sup>), hergestellt durch Erhitzen von  $R_2P(O)H$  mit Kalium in  $n$ -Dioxan, zu  $(CH_3)_3SiCl$  tropfen (Methode A), so entstehen die Verbindungen (1) und (5). Höher chlorierte Organosilane ergeben nach dieser Methode uneinheitliche Produkte.

Werden sekundäre Phosphinoxide direkt mit verschiedenen substituierten Organochlorsilanen in Benzol und in Gegenwart von Triäthylamin erhitzt (Methode B), so lassen sich nach Filtrieren und Einengen der Lösungen die Verbindungen (1) bis (7) durch Destillation im Vakuum oder durch Umkristallisieren aus  $n$ -Hexan in guten Ausbeuten gewinnen. Spektren und chemisches Verhalten der Verbindungen (1) bis (7) beweisen die Phosphinigsäure-silylester-Struktur und schließen die Bildung tertiärer Phosphinoxide  $[R_2P(O)]_nSiR_{4-n}$  aus.

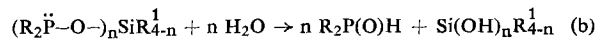
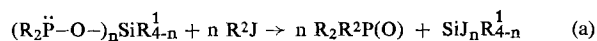
		Me- thode	Kp [°C/Torr] oder Fp [°C]	Ausb. [%]	Chem. Verschiebg. [a] [ppm]
(1)	$(C_6H_5)_2P-O-Si(CH_3)_3$	A	103–106/0,5	55	–94,1 ± 1,0
		B		81	
(2)	$[(C_6H_5)_2P-O]_2Si(CH_3)_2$	B	215–216/0,5	70	–98,1 ± 0,5
(3)	$[(C_6H_5)_2P-O]_3SiCH_3$	B	nicht dest. Öl	–	–97,7 ± 1,5
(4)	$(C_6H_5)_2P-O-Si(C_6H_5)_3$	B	85–88	82	–98,0 ± 1,0
(5)	$(C_4H_9)_2P-O-Si(CH_3)_3$	A	99–101/12	68	–116,0
		B		70	
(6)	$[(C_4H_9)_2P-O]_3SiCH_3$	B	128–130/0,01	73	–119,0
(7)	$(C_4H_9)_2P-O-Si(C_6H_5)_3$	B	165–167/0,01 41–42	72	–122,8 ± 0,5
(8)	$(C_4H_9)_2P-O-Ge(C_4H_9)_3$	A	136–138/1	72	–116,8 ± 1,0
(9)	$(C_4H_9)_2P-O-Sn(C_4H_9)_3$	A	165–167/1	77	–65,6 ± 0,5

[a] Bezogen auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure. — Herrn Dr. E. Fluck, Heidelberg, danken wir für die  $^{31}P$ -NMR-Messungen.

Phosphinigsäure-germanyl- und -stannylester lassen sich, wie es die Bildung von (8) und (9) nach Methode A zeigt, auf gleiche Weise darstellen. Die Verbindung (9) bildet sich auch aus  $R_2P(O)H$  und Diäthylamino-tributylstannan.

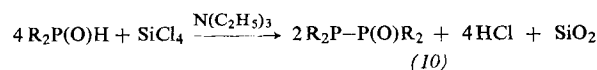
Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren der Verbindungen (1) bis (9) weisen jeweils nur eine Resonanzlinie auf, deren große negative chemische Verschiebung von gleicher Größenordnung ist wie für andere P-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3. IR-spektroskopisch läßt sich zwischen 1150 und 1250  $cm^{-1}$  keine P=O-Valenzschwingungsbande nachweisen.

Anders als Phosphinigsäurealkyl- oder -arylester lassen sich die Verbindungen (1) bis (7) thermisch (mit Jod als Katalysator) nicht zu den tert. Phosphinoxiden isomerisieren. Versuche, die Isomere von (4) und (7) durch Umsetzung von  $R_2P(O)Cl$ ,  $R = n-C_4H_9$  oder  $C_6H_5$ , mit  $LiSi(C_6H_5)_3$  in Tetrahydrofuran darzustellen, führten infolge eines Metall-Halogen-Austausches zu  $(C_6H_5)_6Si_2$  und  $R_4P_2(O)_2$ . Mit Alkyljodid reagieren die Verbindungen (1) bis (7) im Sinne einer Arbusov-Reaktion zu tert. Phosphinoxiden und Organojodsilanen (a). Durch Wasser werden sie hydrolysiert (b).



Erhitzen der Verbindungen (1) bis (7) und (9) mit Schwefel in Benzol führt zu den entsprechenden Thionophosphinsäuresilyl- bzw. -stannylestern.

Die Umsetzung von  $(n-C_4H_9)_2P(O)H$  mit  $SiCl_4$  im Molverhältnis 4:1 nach Methode B führt nicht zu Tetrakis-(di-n-butylphosphinigsäure)-silylester, sondern zu Tetrabutyl-diphosphinmonoxid (10),  $R = n-C_4H_9$ , (Ausbeute 75%) und



Siliciumdioxid. Für den  $^{31}P$ -NMR-spektroskopischen Vergleich wurde (10) aus  $(n-C_4H_9)_2P(O)H$  und  $(n-C_4H_9)_2PCl$  in Benzol bei Gegenwart von  $N(C_2H_5)_3$  dargestellt (Ausbeute

64%). Es ist eine farblose Flüssigkeit,  $K_p = 120-125^\circ C/0,01$  Torr, Derivat  $(n-C_4H_9)_2P(O)-P(O)(n-C_4H_9)_2$ :  $K_p = 150-152^\circ C/0,01$  Torr. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von (10),  $R = n-C_4H_9$ , hat eine AB-Struktur, Signale bei 55,6, 46,7, –45,3 und –54,8 ppm;  $J_{pp} = 216$  Hz.

Eingegangen am 31. Oktober 1966 [Z 362]

[\*] Prof. Dr. K. Issleib  
Dipl.-Chem. B. Walther  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Halle  
X 402 Halle/Saale  
Weinbergweg

[\*\*] L. Mitteilung über Alkalimetall-Phosphor-Verbindungen; XLIX. Mitteilung: K. Issleib u. G. Harzfeld, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[1] M. Sander, Chem. Ber. 93, 1220 (1960).

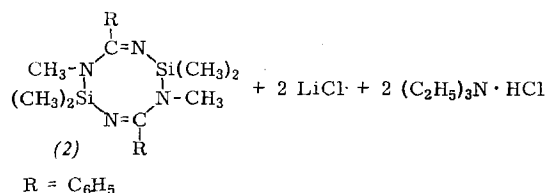
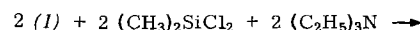
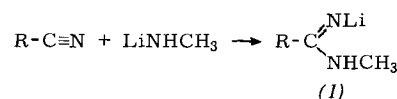
[2] B. B. Hunt u. B. C. Saunders, J. chem. Soc. (London) 1957, 2413.

## Silicium-Stickstoff-Heterocyclen mit C=N-Doppelbindungen

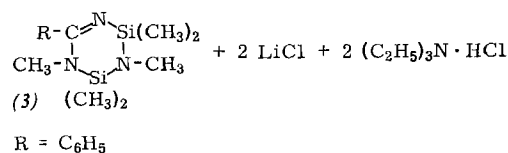
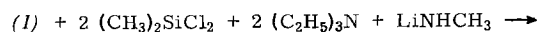
Von O. J. Scherer und P. Hornig[\*]

Si–N-Ringsysteme mit C=N-Bindungen waren bisher gar nicht bekannt, und solche mit C=C-Bindungen lassen sich nur in Form von Mono- oder Bis-o-phenylen-Derivaten darstellen<sup>[1]</sup>.

Wir erhielten Si–N-Heterocyclen mit C=N-Bindungen bei der Umsetzung des Additionsproduktes (1) von Benzonitril an Lithium-methylamid mit Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin.



1,2,2,5,6,6 - Hexamethyl - 4,8-diphenyl-1,3,5,7-tetraaza-2,6-disila-3,7-cyclooctadien (2) bildet farblose, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die in Äther, Benzol und  $CCl_4$  gut, in Petroläther mäßig löslich sind. Fp = 77–79°C; Ausbeute: 43%.



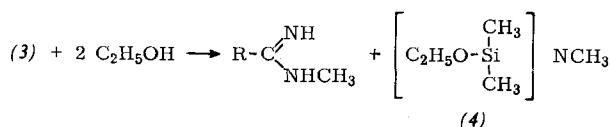
Ist bei der Reaktion auch Lithium-methylamid zugegen, so erhält man einen sechsgliedrigen Heterocyclen mit nur einer C=N-Bindung, nämlich das 1,2,2,3,4,4-Hexamethyl-6-phenyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-5-cyclohexen (3) mit einer Ausbeute von 45% in Form farbloser Kristalle vom Fp = 62–64°C, die ebenfalls sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und sich in Äther, Benzol,  $CCl_4$  und Petroläther gut lösen.

Während (3) im  $^1H$ -NMR-Spektrum für die verschiedenartig gebundenen Protonen fünf scharfe Signale bei  $\tau = 9,90$

und 9,78 (CH<sub>3</sub>Si),  $\tau = 7,51$  und 7,43 (CH<sub>3</sub>N),  $\tau = 2,78$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard) hat, enthält das Spektrum von (2) bei Raumtemperatur nur bei  $\tau = 7,32$  (CH<sub>3</sub>N) und  $\tau = 2,74$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) scharfe Signale. Die Protonen der Dimethylsilylgruppe ergeben bei 30 °C zwei breite [ $\tau = 10,12$  und 9,49 (CH<sub>3</sub>Si)], bei ca. 0 °C zwei schärfere und bei ca. 50 °C ein breites Signal, was auf das Vorliegen von Konformationsisomeren hinweist. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen für beide Verbindungen gut mit den berechneten überein.

Im IR-Spektrum läßt sich für (2) und (3) bei 1620 cm<sup>-1</sup> die C=N-Bande zuordnen, die in beiden Fällen von zwei schwächeren Banden bei 1600 und 1580 cm<sup>-1</sup> begleitet ist.

Die Umsetzung beider Verbindungen mit Äthanol verläuft exotherm. Sie ergibt bei (2) unter quantitativer Spaltung der Si-N-Bindungen *N*-Methylbenzamidin (nachgewiesen als Hydrochlorid) und Dimethyl-diäthoxysilan. Bei (3) entsteht neben dem Amidin-Derivat mit einer Ausbeute von 60 % das



Bis(äthoxy-dimethylsilyl)methylamin (4) [ $\tau = 9,89$  (CH<sub>3</sub>Si),  $\tau = 8,85$ (t) und 6,38(q) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>),  $\tau = 7,52$  (CH<sub>3</sub>N)] als farblose Flüssigkeit vom K<sub>p</sub> = 50–53 °C/0,1 Torr.

#### Arbeitsvorschrift:

Synthese von (2): 3,1 g (100 mmol) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> werden in 50 ml Äther gelöst und bei -70 °C mit 6,4 g Butyllithium in Hexan (100 mmol, 44 ml Lösung) metalliert (Rühren, Feuchtigkeitsschluß, N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Die Suspension versetzt man bei 0 °C mit 10 g (97 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN in 35 ml Äther und rührt 2 Std. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von 10,1 g (100 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiN werden bei Raumtemperatur 12,9 g (100 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in 30 ml Äther zugetropft, wobei starkes Sieden eintritt. Das Gemisch wird 2 Std. gerührt, filtriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert. K<sub>p</sub> = 174–176 °C/0,1 Torr, F<sub>p</sub> = 77 bis 79 °C (umkristallisiert aus Pentan). Ausbeute 43 %, bezogen auf eingesetztes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN [Vorlauf ca. 40 % eines Gemisches aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN und (3)].

Synthese von (3): die Verbindung wird unter gleichen Bedingungen wie (2) dargestellt, jedoch werden statt 10 g nur 5 g (48,5 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN eingesetzt. (3) erhält man beim Fraktionieren als trübes Öl, K<sub>p</sub> = 103–106 °C/0,1 Torr. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Äther, Filtrieren und erneute Destillation. K<sub>p</sub> = 104 °C/0,1 Torr; F<sub>p</sub> = 62–64 °C. Ausbeute 45 %, bezogen auf eingesetztes C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN [Vorlauf ca. 5 % C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN; Rückstand ca. 30 % (2)].

Eingegangen am 14. November 1966 [Z 374]

[\*] Dr. O. J. Scherer  
Dipl.-Chem. P. Hornig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg  
87 Würzburg  
Röntgenring 11

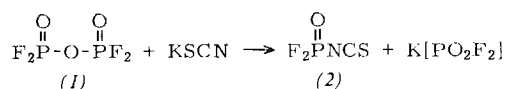
[1] W. Fink, Angew. Chem. 78, 803 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 760 (1966).

### Darstellung von Phosphoryl-difluorid-isothiocyanat und Phosphorylfluorid-diisothiocyanat

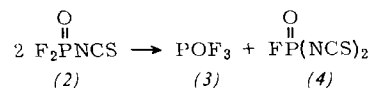
Von H. W. Roesky[\*]

Phosphorylfluorid-isothiocyanate sind bisher nicht bekannt gewesen. Sie können als Ausgangsstoffe für die Darstellung neuer Phosphorverbindungen dienen.

Zur Synthese von Phosphoryl-difluorid-isothiocyanat (2) wurde Difluorphosphorsäure-anhydrid (1) [1] mit Kaliumrhodanid (Molverhältnis 1:1,2) 12 Std. bei 25 °C kräftig ge-



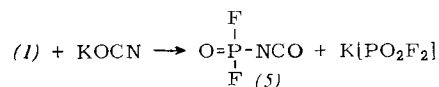
rührt. Nach dem Absaugen wurde unter reduziertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute an (2) [K<sub>p</sub> = 35–36 °C/87 Torr, Molgewicht nach Regnault 142,5, kryoskopisch in Benzol 168] beträgt 50 %. Nebenprodukte der Reaktion sind POF<sub>3</sub>, (SCN)<sub>2</sub> und (SCN)<sub>x</sub>.



Erhitzt man (2) eine Stunde bei 65 °C unter Stickstoff bei Normaldruck, so erhält man Phosphoryltrifluorid (3) und Phosphorylfluorid-diisothiocyanat (4), letzteres mit einer Ausbeute von 40 % [K<sub>p</sub> = 64–65 °C/3,5 Torr, Molgewicht = 203 (kryoskopisch in Benzol)]. Als Nebenprodukt tritt (SCN)<sub>x</sub> auf.

Die Verbindungen (2) und (4) sind wasserklare Flüssigkeiten. Spuren von Feuchtigkeit zersetzen sie unter Gelb- bis Braunfärbung.

Mit Kaliumcyanat reagiert (1) (Molverhältnis 1,2:1) bei 25 °C zum Phosphoryl-difluorid-isocyanat (5) [2]. Man iso-



liert es nach dem Absaugen des Reaktionsgemisches durch Destillation unter Normaldruck (K<sub>p</sub> = 69 °C, Ausbeute 50–55 %).

	<sup>19</sup> F-NMR [a]			<sup>31</sup> P-NMR [a]		
	J <sub>F-P</sub> [Hz]	δ <sub>F</sub> [ppm]	Intensität	J <sub>P-F</sub> [Hz]	δ <sub>P</sub> [ppm]	Intensität
(1)	1054	+ 81	1:1	1048	+ 39,3	1:2:1
(2)	1012	+ 71,6	1:1	1016	+ 36,4	1:2:1
(4)	957	+ 55,0	1:1	940	+ 47,7	1:1
(5)	998	+ 72,2	1:1	1000	+ 29,5	1:2:1

[a] Als äußerer Standard diente CCl<sub>3</sub>F bzw. 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

	ν (CN)	ν (PO)	ν (SC)	ν <sub>as</sub> (PF)	ν <sub>s</sub> (PF)	Deformations- schwingungen
(2) [a]	1995 sst [c]	1380 sst	1090 s	965 sst	895 sst	657 s 528 s
(4b) [b]	1930 sst	1320 sst	1075 s	ν (PF) 885 sst		505 sst 650 sst

[a] Aufnahme in der Gasphase.

[b] Aufnahme als Flüssigkeit.

[c] s = schwach, sst = sehr stark.

Eingegangen am 25. Oktober 1966 [Z 358]

[\*] Dr. H. W. Roesky  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen  
34 Göttingen  
Hospitalstraße 8–9

[1] E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 40, 1725 (1962); U. Wannagat u. J. Rademachers, Z. anorg. allg. Chem. 289, 66 (1957).

[2] S. J. Kuhn u. G. A. Olah, Canad. J. Chem. 40, 1951 (1962); O. Glemser u. U. Biermann, Chem. Ber., im Druck.

### Synthese von Thiophosphoryl-difluorid-isothiocyanat und Thiophosphorylfluorid-diisothiocyanat

Von H. W. Roesky[\*]

Thiophosphorylfluorid-isothiocyanate waren bisher nicht bekannt. Als Ausgangsmaterial für ihre Synthese verwendeten wir Thiophosphoryl-isothiocyanat (1) [1]. Wird Antimontrifluorid (2) bei 100 °C und einem Druck von 1 bis 2 Torr