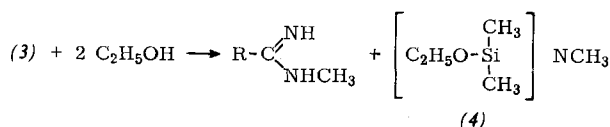


und 9,78 (CH<sub>3</sub>Si),  $\tau = 7,51$  und 7,43 (CH<sub>3</sub>N),  $\tau = 2,78$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard) hat, enthält das Spektrum von (2) bei Raumtemperatur nur bei  $\tau = 7,32$  (CH<sub>3</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 zugegeben, 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

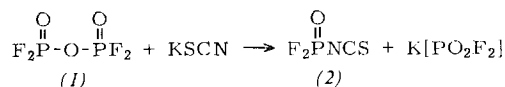
[1] W. Fink, Angew. Chem. 78, 803 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 760 (1966).

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

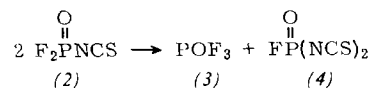
Von H. W. Roesky[\*]

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-



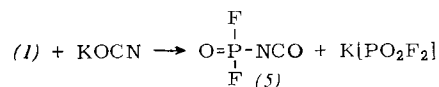
rührt. Nach dem Absaugen wurde unter reduziertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute an (2) [K<sub>p</sub> = 35–36 °C/87 Torr, Molgewicht nach Regnault 142,5, kryoskopisch in Benzol 168] beträgt 50 %. Nebenprodukte der Reaktion sind POF<sub>3</sub>, (SCN)<sub>2</sub> und (SCN)<sub>x</sub>.



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).

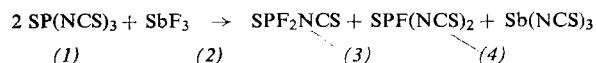
[2] S. J. Kuhn u. G. A. Olah, Canad. J. Chem. 40, 1951 (1962); O. Glemser u. U. Biermann, Chem. Ber., im Druck.

## 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

tropfenweise mit (1) versetzt (Molverhältnis 1,5:1), so bilden sich Thiophosphoryl-difluorid-isothiocyanat (3) und Thiophosphoryl-fluorid-diisothiocyanat (4).



Die Verbindung (4) wird während der Reaktion abdestilliert (Ausbeute 45 %,  $K_p = 66-67^\circ/1,5$  Torr), während sich (3) in einer Kältefalle ( $-78^\circ\text{C}$ ; Aceton/Trockeneis) sammelt und durch anschließende Fraktionierung gereinigt wird (Ausbeute 18 %,  $K_p = 89,5-90^\circ\text{C}$ ).

Die Elementaranalyse bewies die Zusammensetzung von (3) und (4). Die Molgewichte betragen für (3) 159,1 (Regnault), 160 (kryoskopisch in Benzol) und für (4) 199 (kryoskopisch in Benzol).

Für (3) erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks die Dampfdruckgleichung

$$\log p = (-1756,3/T) + 7,7150$$

einen extrapolierten Siedepunkt von  $90,1 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , eine Verdampfungswärme von  $L = 8,049$  kcal/mol und eine Trouton-Konstante von  $22,2$  cal/Grad. Beide Verbindungen sind helle Flüssigkeiten, die sich in Gegenwart von Wasserspuren unter Gelb- bis Braunfärbung zersetzen.

	$^{19}\text{F}$ -NMR [a]			$^{31}\text{P}$ -NMR [a]		
	$J_{\text{F-P}}$ [Hz]	$\delta_{\text{F}}$ [ppm]	Intensität	$J_{\text{F-P}}$ [Hz]	$\delta_{\text{P}}$ [ppm]	Intensität
$\text{SP(NCS)}_3$	—	—	—	—	—	—
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}$	1061	+ 27,4	1:1	1060	+ 9,1	1
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}_2$	1123	+ 36,6	1:1	1132	+ 28,6	1:1 [2]

[a] Als äußerer Standard diente  $\text{CCl}_3\text{F}$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %).

	$\nu$ (CN)	$\nu$ (SC)	$\nu_{\text{as}}$ (PF)	$\nu_{\text{s}}$ (PF)	$\nu$ (PS)	Deform.
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}_2$	1970 sst [b]	1080 st	934 st	910 st	735 st	590 m
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}$	1950 sst	1065 st	$\nu$ PF		745 st	487 st
			905 st			640 sst
						485 st

[b] Alle Zahlen bedeuten  $\text{cm}^{-1}$ ; m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

Eingegangen am 8. November 1966 [Z 370]

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

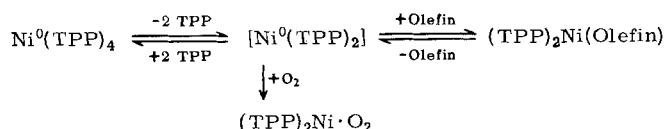
[1] B. S. Green, D. B. Sowerby u. K. J. Wihksne, Chem. and Ind. 1960, 1306.

[2] Vgl. E. Fluck, Z. Naturforsch. 19b, 869 (1964).

## Sauerstoffkomplexe von nullwertigem Nickel, Palladium und Platin

Von G. Wilke, H. Schott<sup>[1]</sup> und P. Heimbach<sup>[\*]</sup>

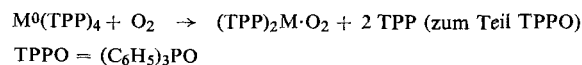
Sauerstoff reagiert bei  $-78^\circ\text{C}$  in Äther oder Toluol mit Bis-(triphenylphosphin)-olefin-nickel(0)-Komplexen und Tetrakis-(triphenylphosphin)-nickel(0). Dabei entsteht eine in Lösung unterhalb  $-35^\circ\text{C}$  stabile Verbindung der Zusammensetzung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$ . Wahrscheinlich reagiert in allen Fällen das im Dissoziationsgleichgewicht wenigstens in Spuren vorhandene Bis-(triphenylphosphin)-nickel(0).



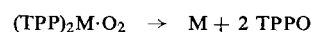
$\text{TPP} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

Aus Bis-(tricyclohexylphosphin)-äthylen-nickel(0) und Bis-(tripiperidinophosphin)-äthylen-nickel(0) konnten die analogen Komplexe  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$  und  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$  dargestellt werden, die in Lösung bis ca.  $-5^\circ\text{C}$  bzw.  $-30^\circ\text{C}$  stabil sind. Die steigende Stabilität der Komplexe mit Triphenylphosphin, Tripiperidinophosphin und Tricyclohexylphosphin entspricht der Stabilitätszunahme bei den analogen Äthylenkomplexen<sup>[3]</sup>.

Aus  $\text{Pd}(\text{O})(\text{TPP})_4$  und  $\text{Pt}(\text{O})(\text{TPP})_4$  konnten durch Sauerstoffeinwirkung in Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  analoge Komplexe erhalten werden:



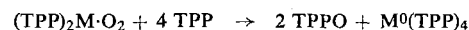
Diese Komplexe ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) sind stabiler als der Nickelkomplex, zersetzen sich aber bei tagelangem Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  z.B. in Benzol ebenfalls. Die Zersetzung verläuft bei allen Komplexen nach folgendem Schema:



$\text{M} = \text{Ni}$  (schnelle Reaktion oberhalb  $-35^\circ\text{C}$ )

$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$  (schnelle Reaktion oberhalb  $+90^\circ\text{C}$ , langsame Reaktion auch bei  $+20^\circ\text{C}$  in Lösung)

Das freiwerdende Metall kann durch Zugabe überschüssigen Triphenylphosphins als  $\text{M}(\text{O})$ -Komplex abgefangen werden.



$\text{M} = \text{Ni}$  ( $-35^\circ\text{C}$ , Ausbeute 56 %)

$\text{M} = \text{Pd}$  ( $+50^\circ\text{C}$ , Ausbeute 85 %)

Das gebildete  $\text{M}^0(\text{TPP})_4$  kann wieder mit Sauerstoff zum  $(\text{TPP})_2\text{M}\cdot\text{O}_2$  reagieren. Läßt man auf eine Mischung von  $\text{Ni}^0(\text{TPP})_4$  und überschüssigem TPP in Toluol Sauerstoff bei einer Temperatur (bei Ni oberhalb  $-35^\circ\text{C}$ ) einwirken, bei der die Sauerstoffverbindung bereits wieder zerfällt, dann wird TPP katalytisch mit molekularem Sauerstoff zum TPPO oxidiert. Mit Ni-Komplexen können so pro Ni-Atom ca. 50 Moleküle TPP oxidiert werden, mit Pd-Komplexen mindestens 500. Der maximal mögliche katalytische Umsatz wurde nicht bestimmt.

Die Hydrolyse des  $(\text{TPP})_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$  mit wassergesättigtem Äther und Acetylaceton bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 83,5 % Ausbeute und außerdem TPP. Brom reagiert mit  $(\text{TPP})_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$  oder  $(\text{TPP})_2\text{Pd}\cdot\text{O}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  bzw.  $0^\circ\text{C}$  in Äther. Dabei werden 31 bzw. 83 % der im Komplex gebundenen Menge an Sauerstoff frei.

Von den relativ stabilen Komplexen  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}\cdot\text{O}_2$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}\cdot\text{O}_2$  konnten IR-Spektren aufgenommen werden. Die Pd- und Pt-Verbindung zeigen neben den Banden des Triphenylphosphins Banden bei ca. 875 bzw. 830  $\text{cm}^{-1}$ , die den O-O-Schwingungen der komplexgebundenen Sauerstoffmoleküle zugeordnet werden können. Im Spektrum der Ni-Verbindung ist die O-O-Bande nicht zuzuordnen, da Tricyclohexylphosphin im gleichen Bereich absorbiert. In diesem Zusammenhang sei auf das  $\text{O}_2\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$  von Vaska<sup>[2]</sup> hingewiesen (O-O-Bande bei 860  $\text{cm}^{-1}$ ).

Eingegangen am 24. Oktober 1966 [Z 369]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Prof. Dr. G. Wilke  
Dr. H. Schott  
Dr. P. Heimbach  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr  
433 Mülheim/Ruhr  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Schott, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[2] L. Vaska, Science (Washington) 140, 809 (1963).

[3] G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.