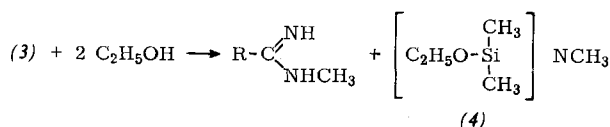


und 9,78 (CH<sub>3</sub>Si),  $\tau$  = 7,51 und 7,43 (CH<sub>3</sub>N),  $\tau$  = 2,78 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard) hat, enthält das Spektrum von (2) bei Raumtemperatur nur bei  $\tau$  = 7,32 (CH<sub>3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

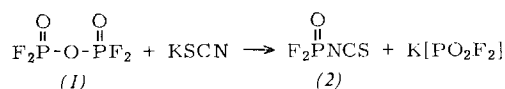
[1] W. Fink, Angew. Chem. 78, 803 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 760 (1966).

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

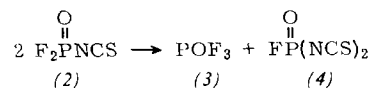
Von H. W. Roesky[\*]

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-



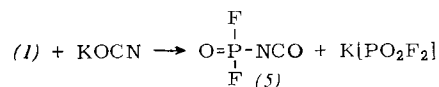
rührt. Nach dem Absaugen wurde unter reduziertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute an (2) [K<sub>p</sub> = 35–36 °C/87 Torr, Molgewicht nach Regnault 142,5, kryoskopisch in Benzol 168] beträgt 50 %. Nebenprodukte der Reaktion sind POF<sub>3</sub>, (SCN)<sub>2</sub> und (SCN)<sub>x</sub>.



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