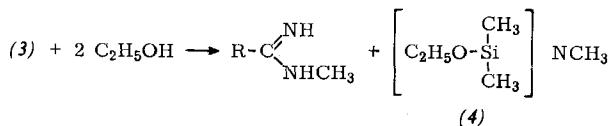


und 9,78 (CH_3Si), $\tau = 7,51$ und 7,43 (CH_3N), $\tau = 2,78$ (C_6H_5) (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in CCl_4 , Tetramethylsilan als innerer Standard) hat, enthält das Spektrum von (2) bei Raumtemperatur nur bei $\tau = 7,32$ (CH_3N) und $\tau = 2,74$ (C_6H_5) scharfe Signale. Die Protonen der Dimethylsilylgruppe ergeben bei 30 °C zwei breite [$\tau = 10,12$ und 9,49 (CH_3Si)], 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^{-1} die C=N-Bande zuordnen, die in beiden Fällen von zwei schwächeren Banden bei 1600 und 1580 cm^{-1} 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_3Si), $\tau = 8,85(t)$ und 6,38(q) (C_2H_5), $\tau = 7,52$ (CH_3N)] als farblose Flüssigkeit vom $K_p = 50-53$ °C/0,1 Torr.

Arbeitsvorschrift:

Synthese von (2): 3,1 g (100 mmol) CH_3NH_2 werden in 50 ml Äther gelöst und bei -70 °C mit 6,4 g Butyllithium in Hexan (100 mmol, 44 ml Lösung) metalliert (Röhren, Feuchtigkeitsausschluß, N_2 -Atmosphäre). Die Suspension versetzt man bei 0 °C mit 10 g (97 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ in 35 ml Äther und röhrt 2 Std. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von 10,1 g (100 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ werden bei Raumtemperatur 12,9 g (100 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in 30 ml Äther zugetropft, wobei starkes Sieden eintritt. Das Gemisch wird 2 Std. geröhrt, filtriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat fraktioniert destilliert. $K_p = 174-176$ °C/0,1 Torr, $F_p = 77$ bis 79 °C (umkristallisiert aus Pentan). Ausbeute 43 %, bezogen auf eingesetztes $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ [Vorlauf ca. 40 % eines Gemisches aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ 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) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ eingesetzt. (3) erhält man beim Fraktionieren als trübes Öl, $K_p = 103-106$ °C/0,1 Torr. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Äther, Filtrieren und erneute Destillation. $K_p = 104$ °C/0,1 Torr; $F_p = 62-64$ °C. Ausbeute 45 %, bezogen auf eingesetztes $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ [Vorlauf ca. 5 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$; 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

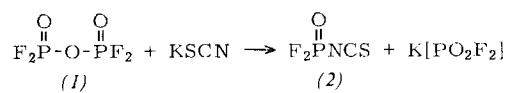
[1] W. Fink, Angew. Chem. 78, 803 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 760 (1966).

Darstellung von Phosphoryl-difluorid-isothiocyanat und Phosphorylfluorid-diisothiocyanat

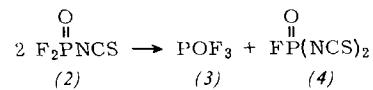
Von H. W. Roesky [*]

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

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



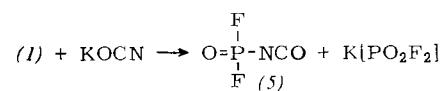
röhrt. Nach dem Absaugen wurde unter reduziertem Druck fraktioniert. Die Ausbeute an (2) [$K_p = 35-36$ °C/87 Torr, Molgewicht nach *Regnault* 142,5, kryoskopisch in Benzol 168] beträgt 50 %. Nebenprodukte der Reaktion sind POF_3 , $(\text{SCN})_2$ und $(\text{SCN})_x$.



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 % [$K_p = 64-65$ °C/3,5 Torr, Molgewicht = 203 (kryoskopisch in Benzol)]. Als Nebenprodukt tritt $(\text{SCN})_x$ 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 ($K_p = 69$ °C, Ausbeute 50-55 %).

	$^{19}\text{F}-\text{NMR}$ [a]			$^{31}\text{P}-\text{NMR}$ [a]		
	δ_{F} [ppm]	Inten-	δ_{P} [ppm]	Inten-		
	J _{F-P} [Hz]	sität	J _{P-F} [Hz]	sität		
(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_3F bzw. 85 % H_3PO_4 .

	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{PO})$	$\nu(\text{SC})$	$\nu_{\text{as}}(\text{PF})$	$\nu_{\text{s}}(\text{PF})$	Deforma-
						tionsschw-
						gungen
(2) [a]	1995 sst [c]	1380 sst	1090 s	965 sst	895 sst	657 s
(4b) [b]	1930 sst	1320 sst	1075 s	$\nu(\text{PF})$	885 sst	528 s
						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 [*]

Thiophosphoryl-fluorid-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