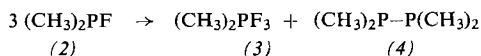


zu erwartenden Septetts. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Absorption im CH_3 -Bereich; durch die H-F - und H-P -Kopplung werden vier Signalkomponenten mit gleicher Intensität hervorgerufen. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in der Tabelle zusammengestellt.

^{31}P -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Daten des Dimethylfluorophosphins.

^{31}P (H_3PO_4 , ext.)			^{19}F (CFCl_3 , ext.)			^1H (TMS, ext.)		
δP	$\text{J}_{\text{P-F}}$	$\text{J}_{\text{P-H}}$	δF	$\text{J}_{\text{F-P}}$	$\text{J}_{\text{F-H}}$	δH	$\text{J}_{\text{H-P}}$	$\text{J}_{\text{H-F}}$
ppm	Hz	Hz	ppm	Hz	Hz	ppm	Hz	Hz
-187	820	6,0	+195,5	823	18,5	-1,45	5,9	18,5

Dimethylfluorophosphin ist eine äußerst reaktionsfähige Verbindung, die sich an Luft sofort entzündet und sich bei Raumtemperatur entsprechend



einheitlich in Dimethyltrifluorphosphoran (3) und Tetramethyldiphosphin (4) zersetzt. (Identitätsbeweis für (3): ^{19}F -NMR-Spektrum^[4], für (4): ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum^[5].) Durch Wasser wird (2) ebenso wie (1) zu Dimethylphosphinoxid, $(\text{CH}_3)_2\text{PHO}$, hydrolysiert.

Wie Methylfluorophosphin^[6] verbindet sich (2) mit Fluorwasserstoff im Molverhältnis 1:1 zu einer Verbindung mit einer Phosphor-Wasserstoff-Bindung, deren $^1\text{H}_\text{P}$ -Signal bei -7,45 ppm ($\text{J}_{\text{P-H}} = 733 \text{ Hz}$) und deren charakteristische IR-Bande bei 2435 cm^{-1} zu beobachten ist. (1) und (2) reagieren mit Übergangsmetallen bereits bei niedrigen Temperaturen unter Bildung farbiger Koordinationsverbindungen, die zur Zeit untersucht werden.

Eingegangen am 1. Juni 1967 [Z 542b]

[*] Prof. Dr. F. Seel, Dipl.-Chem. K. Rudolph, W. Gombler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] Dargestellt nach H. E. Ulmer, L. C. D. Groenweghe u. L. Maier, J. inorg. nucl. Chem. 20, 82 (1961).

[2] F. Seel u. D. Göltz, Z. anorg. allg. Chem. 327, 28 (1964).

[3] F. Seel, K. Rudolph u. R. Budenz, Z. anorg. allg. Chem. 341, 196 (1965).

[4] E. L. Muetterties, N. Mahler u. R. Schmutzler, J. inorg. Chem. 2, 613 (1963).

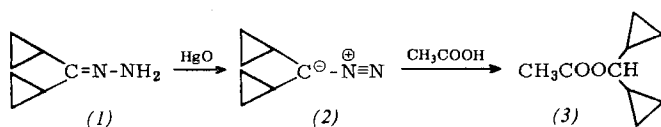
[5] R. K. Harris u. R. G. Hayter, Canad. J. Chem. 42, 2282 (1964).

[6] F. Seel u. R. Budenz, unveröffentlicht.

Dicyclopropyldiazomethan

Von H. M. Ensslin und M. Hanack[*]

Von zwei Seiten^[1,2] wurde kürzlich über die Darstellung des Cyclopropyldiazomethans berichtet. Das Dicyclopropyldiazomethan (2) kann ebenfalls gefaßt werden; seine Darstellung ist im Vergleich zu der des Cyclopropyldiazomethans sogar wesentlich einfacher: Eine auf 0°C gebrachte Lösung von 24 g frisch destilliertem Dicyclopropylketonhydrazon (1) (aus Dicyclopropylketon und 80-proz. Hydrazinhydrat unter Zusatz von Bariumoxid leicht zugänglich^[3]) in wasserfreiem Äther gibt man unter Rühren bei 0°C schnell zu einer Aufschlämmung von 56,2 g (1,33 Äquivalenten) gelbem Quecksilberoxid in 20 ml Äther, die 10 Tropfen einer 3 M äthanolischen Kalilauge enthält. Die Lösung wird augenblicklich tief rot. Nach 5 min wird abfiltriert und über KOH bei -40°C getrocknet. Das IR-Spektrum der ätherischen



Angew. Chem. / 79. Jahrg. 1967 / Nr. 15

Lösung zeigt eine schwache Bande bei 2260 cm^{-1} , die für eine Diazogruppe charakteristisch ist^[1,4]. Die Cyclopropanringe werden durch eine Bande bei 3090 cm^{-1} angezeigt. Pumpt man den Äther bei -20°C ab, so bleibt (2) als ziegelrote ölige Flüssigkeit von fäulnisartigem Geruch zurück. Das IR-Spektrum von (2) in CDCl_3 bei -20°C zeigt eine intensive Diazobande bei 2225 cm^{-1} . Schon bei der Aufnahme des Spektrums beginnt (2) sich zu zersetzen; bei -15°C tritt sofortige Zersetzung unter starker Stickstoffentwicklung ein. In Äther ist Dicyclopropyldiazomethan dagegen bei -50°C mehrere Tage haltbar.

Die ätherische Lösung von (2) wurde bei -20°C zu einer Lösung von Essigsäure in Äther getropft; die Umsetzung konnte an der Stickstoffentwicklung verfolgt werden. Es bildete sich Dicyclopropylmethylacetat (3), dessen IR-Spektrum und Retentionszeit im Gaschromatographen mit denen eines authentischen Präparates^[5] übereinstimmten.

Eingegangen am 8. Juni 1967 [Z 536]

[*] Dr. H. M. Ensslin, Priv.-Doz. Dr. M. Hanack
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 31

[1] H. A. Moss u. F. C. Shulman, Chem. Commun. 1966, 373.

[2] P. B. Shevlin u. A. Wolf, J. Amer. chem. Soc. 88, 4736 (1966).

[3] M. Hanack u. K. Görler, unveröffentlicht; vgl. H. Hart u. O. Curtis, J. Amer. chem. Soc. 78, 112 (1956).

[4] P. Yates, B. L. Shapiro, N. Yoda u. J. Fugger, J. Amer. chem. Soc. 79, 5756 (1957).

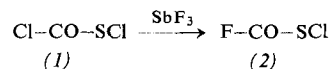
[5] M. Hanack u. H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. 663, 31 (1963).

Halogencarbonylschwefel-pseudohalogenide

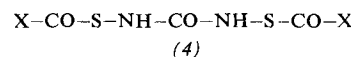
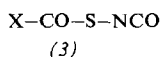
Von A. Haas und H. Reinke[*]

Halogencarbonylschwefel-pseudohalogenide waren bisher nicht bekannt. Ihre Synthese war von Interesse, weil sie zur Darstellung weiterer Halogencarbonylschwefel-Verbindungen verwendet werden können. Wir erhielten diese Verbindungen durch Umsetzung von Halogencarbonylschwefel-halogeniden mit Silber-pseudohalogeniden.

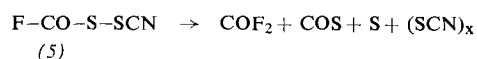
Fluorcarbonylschwefel-chlorid (2) konnten wir erstmals durch Fluorierung der Chlor-Verbindung (1)^[1] mit Antimontrifluorid in Tetramethylensulfon bei 85 bis 90°C mit 70% Ausbeute herstellen. Die Verbindung wird durch fraktionierende Destillation isoliert.



Mit Silbercyanat reagieren (1) und (2) ohne Lösungsmittel bei 20°C mit 60% Ausbeute zu den Isocyanaten (3), $\text{X} = \text{Cl}$ bzw. F , die man von den Feststoffen im Vakuum abdestilliert und durch fraktionierende Destillation reinigt. Die Isocyanate hydrolysieren an feuchter Luft vollständig zu den N,N' -Bis(halogencarbonylmercapto)harnstoffen (4), $\text{X} = \text{Cl}$ bzw. F . Methanolyse dieser Harnstoffe ergibt quantitativ das Methoxy-Derivat (4), $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$.

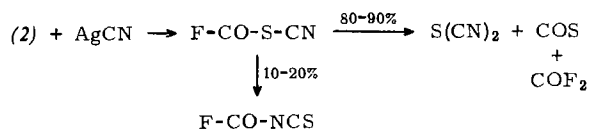


Mit Silber-isothiocyanat reagieren (1) und (2) bei Raumtemperatur vollständig. Es konnte aber nur das Fluorcarbonylschwefel-thiocyanat (5) mit 80% Ausbeute isoliert werden, und zwar durch fraktionierende Kondensation bei -40°C . Es zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam nach



Nach der Reaktion von (1) mit AgSCN findet man COS und $(\text{SCN})_x$ sowie geringe Mengen Phosgen und S_2Cl_2 . Wir nehmen an, daß beide Chloratome in (1) mit AgSCN reagieren.

Mit Silbercyanid reagiert (1) explosionsartig. Cl-CO-S-CN ließ sich nicht isolieren. Auch (2) reagiert sehr heftig mit AgCN. Mit weniger als 5 g (2) erhält man jedoch S(CN)₂, COS, COF₂ und F-CO-NCS. Wir vermuten folgende Umsetzung:



schriebenen Verbindungen überein^[3]. Die Analyse ergab ein Tellur:Jod-Verhältnis größer als eins.

Größere Mengen der Kristalle entstehen immer, wenn Tellur-Jodgemische mit weniger als 40 Gew.-% Jod mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Temperaturgradienten erhitzt werden. Die Reaktion findet in abgeschmolzenen Quarzglasampullen statt, die Temperatur muß unter 210 °C liegen. Unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Kristalle enthalten zwischen 35 und 48% Jod, was auf eine erhebliche Phasenbreite schließen läßt. Die Kristalle sind in nicht

	¹⁹ F-NMR δ (ppm) [a]	Kp (°C/ Torr)	Fp (°C)	IR-Absorptionsbanden (cm ⁻¹) [b]
F-CO-SCl	-33,24	46/740	-97	1857(st) νC=O; 1055(st) 751(m) 570(m) 1844(st) 1050(st) νCF; 747(m) νC-S + δC-F; 564(m) νS-Cl 1044(st) 740(m) 558(m)
F-CO-NCS	-16,05 (-70 °C)	63,5	-73	1966(sst) ν _{as} NCS; 1848(sst) νC-O; 1237(st) ν _s NCS; 1028(sst) νC-F; 762(m) νC-S + δC-F 1018(sst)
F-CO-S-SCN	-43,45	—	-27	2160(m) ν _{as} SCN; 1820(sst) νC-O; 1035(sst) νC-F; 739(st) νC-S + δC-F
F-CO-S-NCO	-23,46	74	-86	2245(st) ν _{as} NCO; 1840(st) 1365(s) ν _s NCO; 1080(st) νC-F; 1820(st) νC=O; 1058(st) 753(m) νC-S + δC-F 740(m)
(F-CO-S-NH) ₂ CO	—	—	125 (Zers.)	3250(mst) νNH; 1805(st) νC-O; 1505(mst) δN-H; 1059(st) νC-F; 1665(st) 741(m) νC-S + δC-F; 650(sbr) γNH (nicht eben)
Cl-CO-S-NCO	—	110/748	—	2250(st) νNCO; 1800(sst) νCO; 830(sst) νC-Cl
(Cl-CO-S-NH) ₂ CO	—	—	135 (Zers.)	3230(st) νNH; 1780(st) 1490(st) δNH; 831(st) νC-Cl; 655(mbr) 1770(st) νCO; γNH (nicht eben) 1665(st)
(CH ₃ O-CO-S-NH) ₂ CO	—	—	194	3225(st) νNH; 1730(st) νC-O; 1491(st) δNH; 1450(m) δCH ₃ O; 1429(mst) δ _{as} CH ₃ 1647(st) 1203(st) νC-O; 674(m) γNH (nicht eben) 1191(st)

[a] Bezogen auf CCl₃F als inneren Standard. [b] st = stark, m = mittel, sst = sehr stark, s = schwach, mst = mittelstark, sbr = schwach breit, mbr = mittelbreit.

Physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen enthält die Tabelle. Die Dampfdrucke von F-CO-SCl werden durch die Gleichung

$$\log p = 7,316 - 1426/T$$

wiedergegeben. Damit berechnet man Kp = 48,5 °C/760 Torr, was mit dem gemessenen Wert gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme dieser Verbindung errechnet sich zu 6,521 kcal/mol⁻¹. Die Trouton-Konstante beträgt 20,3 cal Grad⁻¹ mol⁻¹.

Eingegangen am 12. Mai und 5. Juni 1967 [Z 540a]

[*] Doz. Dr. Dr. A. Haas, Dipl.-Chem. H. Reinke
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] Franz. Pat. 1372911, California Research Corp.; Chem. Abstr. 62, 1363 (1965); DBP 1224720, Farbenfabriken Bayer.

Über eine halogenarme Phase im System Tellur-Jod

Von A. Rabenau, H. Rau und P. Eckerlin^[*]

Herrn Professor F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Halogenide von Schwefel, Selen und Tellur bilden eine wegen ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse interessante Gruppe von Verbindungen^[1]. Ihre Systematik ist bisher wenig gesichert. Es wurden nur Monohalogenide und Verbindungen mit höheren Halogengehalten beschrieben.

Bei der Hydrothermalsynthese von Tellurkristallen in konzentrierter Jodwasserstoffsäure^[2] beobachteten wir das Auftreten metallisch glänzender, nadelförmiger Kristalle. Ihre Struktur stimmte mit keiner der im System Tellur-Jod be-

oxidierenden Säuren sowie in Laugen und organischen Lösungsmitteln unlöslich, in heißer konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen löslich.

Einkristalluntersuchungen ergaben eine monokline Struktur mit a = 15,44 Å, b = 4,17 Å und c = 12,05 Å, β = 128,1°. Raumgruppe Cm oder C2/m, 16 Atome in der Elementarzelle. D_x = 5,55 g/cm³, D_m = 5,57 g/cm³.

Durch Festkörperreaktion von Tellur mit TeJ konnte die Phase bisher nicht erhalten werden, was auf eine starke kinetische Hemmung hinweist. Dagegen wurden Kristalle dieser Phase auch bei der erzwungenen Sublimation mit Reinstargon als Trägergas beobachtet^[4].

Eingegangen am 16. Mai und 9. Juni 1967 [Z 541]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau, Dr. H. Rau, Dr. P. Eckerlin
Philips Zentrallaboratorium GmbH
51 Aachen, Weißhausstraße

[1] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 426ff.

[2] H. Rau u. A. Rabenau, Solid State Commun. 5, 331 (1967).

[3] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta crystallogr. 9, 925 (1956).

[4] H. Rau u. A. Rabenau, Material Res. Bull. 2, 609 (1967).

Semicarbazon-Umlagerung elektronegativer substituierter Guanidine

Von A. Heesing und H. Schulze^[*]^[1]

Hydroxylamin-O-sulfonsäuren sowie N-Chloramine setzen sich mit Ketonen in alkalischer Lösung zu Oxaziridinen^[2] um. Andererseits bilden sich aus N-Chlorharnstoffen in stark basischem Medium Diaziridone^[3].