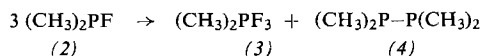


zu erwartenden Septetts. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt eine Absorption im CH_3 -Bereich; durch die H-F - und H-P -Kopplung werden vier Signalkomponenten mit gleicher Intensität hervorgerufen. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in der Tabelle zusammengestellt.

^{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 Dimethyltrifluorophosphoran (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 $^1\text{H-P}$ -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).

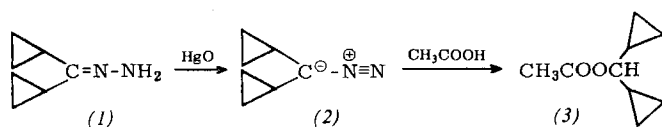
[5] R. K. Harris u. R. G. Hayter, Canad. J. Chem. 42, 2282 (1964).

[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).

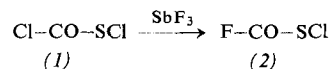
[5] M. Hanack u. H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. 663, 31 (1963).

Halogencarbonylschwefel-pseudohalogenide

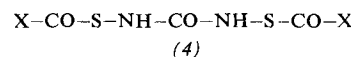
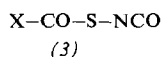
Von A. Haas und H. Reinke[*]

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.

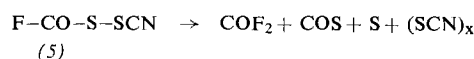
Fluorcarbonylschwefel-chlorid (2) konnten wir erstmals durch Fluorierung der Chlor-Verbindung (1)^[1] mit Antimontrifluorid in Tetramethylensulfon bei 85 bis 90°C mit 70% Ausbeute herstellen. Die Verbindung wird durch fraktionierende Destillation isoliert.



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.