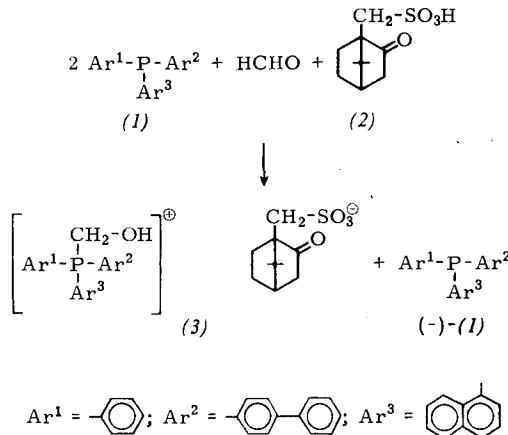


zugefügt. Man rührte 1 Std. und ließ über Nacht stehen, wobei das Salz (3) auskristallisierte (Ausbeute: 92%). Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an Al_2O_3 /Brockmann mit Benzol chromatographiert. Hierbei fielen 8,6 mmol (86% Ausbeute) des Phosphins (-)-(1) an, $F_p = 194$ bis 195°C , $[\alpha]_{578}^{24} = -5,2^\circ$ ($c = 3,38$ in Methylenechlorid). Das beim Dekantieren zurückgebliebene Camphersulfonat (3) (9,2 mmol, $F_p = 111$ – 112°C) zeigte nach dreimaliger Umkristallisation einen Drehwert von $[\alpha]_{578}^{25,4} = +19,0^\circ$ ($c = 3,86$ in Methylenechlorid). Seine Rückspaltung zum Phosphin (+)-(1) gelang mit Triäthylamin in Benzol [Ausbeute: 93%, $F_p = 195$ – 196°C , $[\alpha]_{578}^{25,4} = +8,7^\circ$ ($c = 3,11$ in Methylenchlorid)]^[6].



Arbeitete man mit einem Molverhältnis der Komponenten von 1:1:1, so konnte keine Racematspaltung erreicht werden. Es war nicht möglich, die beschriebene Methode auf aliphatische oder aliphatisch-aromatische Phosphine anzuwenden, was wahrscheinlich auf die zu große Basizität dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Eingegangen am 29. Mai 1967 [Z 530]

[*] Prof. Dr. G. Wittig, H. J. Cristau, cand. chem. H. Braun
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Vgl. L. Horner, F. Schedlbauer u. P. Beck, Tetrahedron Letters 1964, 1421.

[2] G. Wittig u. H. Matzura, Angew. Chem. 76, 187 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 231 (1964); H. Matzura, Dissertation, Universität Heidelberg 1964.

[3] *J. de Girard*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 94, 215 (1882).
 [4] *W. J. Pope u. C. S. Gibson*, J. chem. Soc. (London) 101, 939 (1912).

[5] G. Wittig u. H. Matzura, unveröffentlicht.

[6] Es liegen Anzeichen dafür vor, daß die Phosphine nicht 100% optisch rein sind.

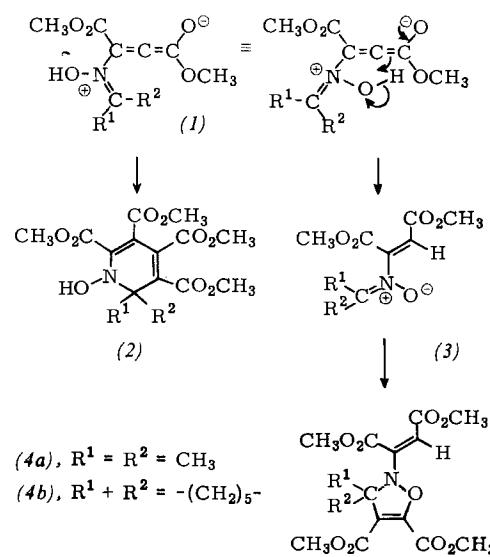
Cycloaddition mit Ketoximen

Von E. Winterfeldt und W. Krohn [*]

Wir haben Cyclohexanon- und Acetonoxim mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester bei Raumtemperatur in Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid umgesetzt (15 Std.). Nach Eingießen in Wasser ließ sich in beiden Fällen mit 75 % Ausbeute ein Produkt isolieren, das nach Analyse und Massenspektrum als ein 2:1-Addukt anzusehen ist.

Grundsätzlich gibt es zur Bildung eines solchen Addkts zwei Wege: Bildung des 1:1-Addkts (1) mit anschließender Cycloaddition zu (2) oder Protonenverschiebung zu (3) mit anschließender Cycloaddition zu (4).

Während die analytischen Daten ($C_{15}H_{19}NO_9$ für das Produkt aus Acetonoxim)^[1] mit beiden Vorschlägen vereinbar sind, deuten die spektralen Daten auf die Struktur (4a).

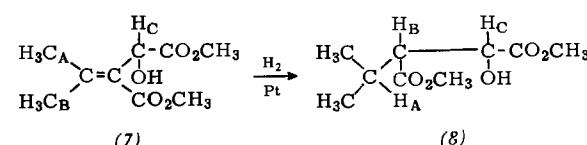


Die intensivste Spalte (base peak) im Massenspektrum tritt bei $m/e = 143$ auf und entspricht dem Fragment (5). Weitere wichtige Spitzen liegen bei $m/e = 342$ ($M - \text{CH}_3$) und 298 ($M - \text{CO}_2\text{CH}_3$).



Das UV-Spektrum in Methanol mit einem Maximum bei 280 μm ist nicht mit der Struktur (2) vereinbar, das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1620, 1675, 1730 und 1750 cm^{-1} (keine OH-Bande), und steht damit ebenso wie das NMR-Spektrum [$\tau = 8,44$ (6), 6,37 (3), 6,28 (3), 6,18 (3), 6,15 (3), 4,51 und 3,89 (zusammen 1)] in Übereinstimmung mit der Struktur (4). Aus dem NMR-Spektrum folgt zusätzlich, daß (4a) ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Verbindungen ist, bei dem die Maleinester-Konfiguration (Produkt der *cis*-Addition) stark überwiegt (85 %). Die Protonen mit $\tau = 4,51$ und 3,89 lassen sich mit deuteriertem Methanol nicht austauschen, wodurch erneut das Vorliegen einer OH-Gruppe ausgeschlossen wird.

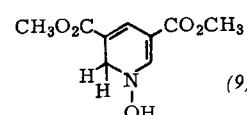
Folgende Abbaureaktionen beweisen die Struktur (4a): Bei der Hydrierung erhält man (6) (reduktive N-O-Spaltung und Allylhydrogenolyse), das sich als identisch mit authentischem Material erwies. Reduktion mit Zink in 10-proz. methanolischer Schwefelsäure bei Raumtemperatur (30 min) liefert (7) (reduktive Ringöffnung und Hofmann-Abbau), das bei der Hydrierung in (8) übergeht.



(7), IR: 3530, 1640, 1750 cm⁻¹.
NMR: H₃C_A $\tau = 8,03$ (3); H₃C_B $\tau = 7,92$ (3); CO₂CH₃
 $\tau = 6,35$ (3), 6,27 (3); H_C $\tau = 5,12$ (1); OH $\tau = 7,0$ (1).

(8), IR: 3550, 1750 cm⁻¹.
 NMR: CH₃ τ = 9,0 (3), dJ = 6,5, 9,06 (3), dJ = 6,5, H_A
 τ = 7,78 (1); H_B τ = 7,52 (1), tJ, J = 7; H_C τ = 5,71 (1)
 dJ = 7; CO₂CH₃ τ = 6,25 (3), 638 (3); OH τ = 7,12 (1)

Damit ist die Struktur (4a) für das Addukt mit Acetonoxim bewiesen. Analoge spektrale Daten des Adduktes mit Cyclo-



hexanonoxim erlauben es, für diese Verbindung die Struktur (4b) anzugeben. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als Ochiai et al. [2] bei der Reaktion von Propiolester mit dem Oxim des Formaldehyds das intermediäre Auftreten der Verbindung (9) vom Dihydropyridintyp wahrscheinlich machen könnten, die sie als Produkt der 1,4-Addition ansehen.

Eingegangen am 9. Juni 1967 [Z 546]

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt und W. Krohn
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 115

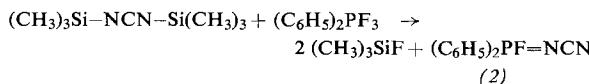
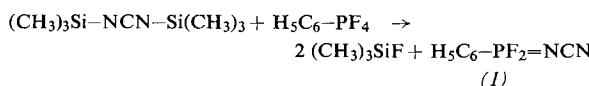
[1] Die Elementarzusammensetzung folgt aus der Hochauflösung der Spalte des Moleküls im Massenspektrum. Herrn Dr. D. Schumann danken wir für bereitwillige Hilfe.

[2] M. Ochiai, M. Obayashi u. K. Morita, Tetrahedron 23, 2641 (1967).

Phenylphosphordifluoridcyanimid und Diphenylphosphorfluoridcyanimid

Von O. Glemser, E. Niecke und J. Stenzel [*]

2,4-Difluor-1,3,2,4-diazadiphosphetidine entstehen bei der Umsetzung von Bis(trialkylsilyl)-Stickstoffverbindungen mit Lewis-aciden Phosphorfluoriden [1]. Die Stabilität des viergliedrigen Ringes vereitelt offenbar die Bildung einer Verbindung mit Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung, so daß von der Verbindungsklasse der Phosphorfluoridimide bislang erst ein Vertreter, das Diphenylphosphorfluoridmethylimid, bekannt ist [2]. Es gelang uns nun durch Umsetzung von Bis(trimethyltrisilyl)carbodiimid [3] mit Phenylphosphortetrafluorid [4] bzw. Diphenylphosphortrifluorid [4], zwei weitere Phosphorfluoridimide (1) und (2) zu synthetisieren.



Die Verbindungen (1) und (2) bilden sich mit quantitativer Ausbeute, wenn man zu den Phosphorfluoriden unter Rühren und Erwärmen [(1) bei 30 °C, (2) bei 70 °C] das Carbodiimid (Molverhältnis 1:1 [5]) tropfen läßt. Während der größte Teil des Trimethylsiliciumfluorids schon bei der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch entweicht, wird der Rest durch Abpumpen im Vakuum (1 Torr) entfernt.

Die Zusammensetzung der Verbindungen (1) und (2) wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes [massenspektrometrisch: für (1) Molekülion bei e/m = 186, für (2) Molekülion bei e/m = 244] bewiesen [6].

Die Phosphorfluoridimide (1) und (2) sind leicht viskose, hochsiedende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die sich im Vakuum nur unter starker Zersetzung destillieren lassen, so daß auf ihre destillative Abtrennung verzichtet wurde.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) von (1) und (2) zeigt im NaCl-Bereich neben den charakteristischen Absorptionen der Phenylgruppe folgende starke Banden

$H_5C_6-PF_2NCN$: 2230 $\nu(N\equiv N)$
 $937 \left\{ \nu_{as}, \nu_{sym}(PF), \right.$
 $908 \left\{ \nu(N-CN), \right.$
 $814 \left. \right\} \nu(PF)$

$(C_6H_5)_2PFNCN$: 2210 $\nu(N\equiv N)$
 $885 \left\{ \nu(N-CN), \right.$
 $815 \left. \right\} \nu(PF)$

Das ^{31}P -NMR-Spektrum [6] von (1) enthält ein Triplet, das von (2) ein Dublett. Das ^{19}F -NMR-Signal ist für beide Verbindungen erwartungsgemäß ein Dublett. Eine Kopplung der orthoständigen Protonen der Phenylgruppe mit dem

Fluor oder eine P-H-Kopplung über zwei Kohlenstoffatome hinweg ist nicht zu beobachten.

	$\delta^{31}P$ (ppm) [a]	J_{PF} (Hz)	$\delta^{19}F$ (ppm) [a]	J_{FP} (Hz)
$H_5C_6-PF_2NCN$	-15,3	1140	66,5	1132
$(C_6H_5)_2PFNCN$	-50,3	1075	82,1	1064

[a] Als äußerer Standard diente 85-proz. H_3PO_4 bzw. $CFCl_3$.

Das Zentrum des Signals des paraständigen Phenylprotons δ^1H_{para} von (1) liegt bei -7,41 ppm, von (2) bei -7,18 ppm, bezogen auf $(CH_3)_4Si$ als äußeren Standard.

Ein Vergleich der ^{31}P -Werte in Difluordiazadiphosphetidinen (Größenordnung 45–70 ppm) mit denen in den Phosphorfluoridimiden zeigt, daß in den cyclischen Verbindungen der Phosphorkern stärker abgeschirmt wird.

Die unterschiedliche Koordinationszahl des Phosphors in den Difluordiazadiphosphetidinen (V) und in den Phosphorfluoridimiden (IV) wirkt sich auch auf die PF-Kopplungskonstante aus. Während J_{PF} in ersteren bei 900 Hz liegt, erhält man für letztere um etwa 200 Hz höhere Werte.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 549]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. E. Niecke,
Dipl.-Chem. J. Stenzel
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

[1] R. Schmutzler, persönliche Mitteilung.

[2] R. Schmutzler, Chem. Commun. 1965, 19.

[3] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962);
Angew. Chem. internat. Edit. 1, 112 (1962). – Darstellung in Salzsämelzen: J. Stenzel u. W. Sundermeyer, Chem. Ber., im Druck.

[4] Wir danken Herrn Dr. Schmutzler für die beiden Phosphorfluoride.

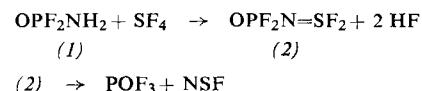
[5] Das Molverhältnis 1:1 ist möglichst genau einzuhalten, da eine Abtrennung der Ausgangsstoffen von (1) äußerst schwierig ist und von (2) nur unvollständig gelingt.

[6] Herrn Dr. Marsmann danken wir für die ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn cand. phys. D. Böhler für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

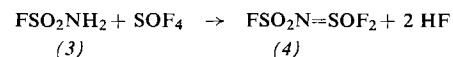
Synthese von *N*-(Difluorphosphoryl)schwefeldifluoridimid und *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeloxiddifluoridimid

Von O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze [*]

Phosphoryldifluoridamid (1), durch Ammonolyse von Pyrophosphoryltetrafluorid [1] dargestellt, reagiert bei 40 °C mit Schwefeltetrafluorid mit 55% Ausbeute zu *N*-(Difluorphosphoryl)schwefeldifluoridimid (2), das sich schon bei Raumtemperatur zu Phosphorylfuorid und Thiazylfluorid zersetzt.



Sulfonylfuoridamid (3) setzt sich bei 130 °C mit Sulfinyltetrafluorid und Natriumfluorid als HF-Fänger mit 30% Ausbeute zu *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeloxiddifluoridimid (4) [2] um.



Die Verbindung (2) ist eine wasserklare Flüssigkeit von stechendem Geruch, $K_p = 45$ °C/80 Torr, $F_p = -41$ °C. Selbst bei Ausschluß von Feuchtigkeit zersetzt sie sich innerhalb weniger Stunden, wobei sie sich tiefrot färbt. Für den Dampfdruck gilt:

$$\log p_{mm} = -(1904/T) + 7,887$$