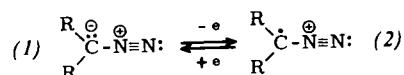
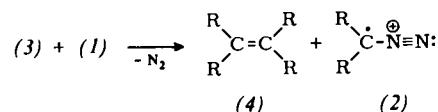
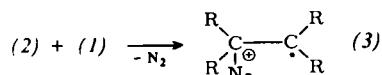


äthylen (4). Die übrigen Elektrolyseprodukte wurden dünn-schichtchromatographisch identifiziert: Benzophenon (6), Benzpinakolon (8) und Benzhydrol (9), jeweils  $R = C_6H_5$ . Offenbar läuft unter diesen Bedingungen eine elektrochemisch ausgelöste Radikalkettenreaktion des Diphenyldiazomethans ab.

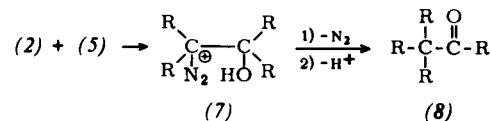
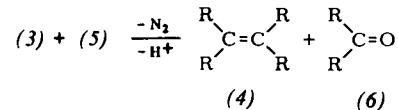
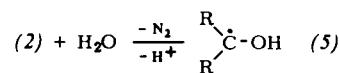
Start:



Reaktionskette:

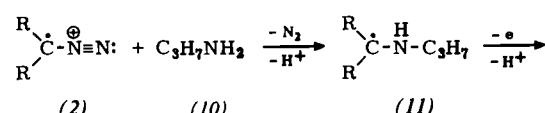


Kettenabbruch:



Der Kettenabbruch ist auf den trotz sorgfältiger Trocknung noch vorhandenen Wassergehalt der Lösung zurückzuführen. Da beim Kettenabbruch  $H^+$ -Ionen entstehen, ist das austretende Benzhydrol mit großer Wahrscheinlichkeit das Produkt der säurekatalysierten Hydrolyse von (1).

Der Radikalkettencharakter der elektrochemisch ausgelösten Zersetzung von Diphenyldiazomethan wird durch das Ergebnis seiner Elektrolyse in Gegenwart von überschüssigem n-Propylamin (10) bestätigt. Coulometrisch lässt sich für diesen Fall ein zweielektroniger Oxidationsprozess nachweisen. Als Produkt wurde Benzophenon-n-propylimid (12) isoliert.



Der Ablauf der zu (4) führenden Radikalkette wird unter diesen Bedingungen verhindert, da sich das primär gebildete Radikal-Kation (2) bevorzugt mit (10) als dem Reaktionspartner größter Nucleophilie zu (11) umsetzt. Letzteres Radikal wird in einem zweiten Schritt zu (12) oxidiert.

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 703]

[\*] Dr. W. Jugelt und Dipl.-Chem. F. Pragst  
II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität  
DDR 104 Berlin, Hessische Straße 1-2

[1] VII. Mitteilung über Struktur und Reaktivität aliphatischer Diazoverbindungen. — V. Mitteilung: W. Jugelt u. L. Berseck, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

[2] H. Lind u. E. Fahr, *Tetrahedron Letters* 1966, 4505.

[3] Eine zweite gleichhohe, jedoch weniger gut ausgebildete Stufe wird bei +1,73 V (GKE) beobachtet.

[4] G. Schöber u. G. Rehak, *Mh. Chem.* 93, 445 (1962).

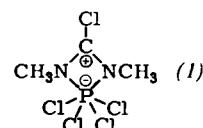
[5] Auf experimentelle Einzelheiten wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen.

## Ein viergliedriges Ringsystem mit sechsfach koordiniertem Phosphor

Von H. P. Latscha und P. B. Hormuth [\*\*]

Die Umsetzung von *N,N'*-Dimethylharnstoff mit Phosphorpentachlorid ( $PCl_5$ )<sup>[1]</sup> in einem indifferenten Lösungsmittel führt zur Bildung einer Substanz der Zusammensetzung  $C_3H_6Cl_5N_2P$ . Die Verbindung ist weiß, sehr feuchtigkeitsempfindlich und schmilzt, aus Cyclohexan umkristallisiert, bei 129 °C.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum in Benzol gegen TMS als inneren Standard zeigt sechs äquivalente Methylprotonen ( $\delta = 2,67$  ppm,  $J_{PH} = 20,8$  Hz). Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum enthält ein Signal bei  $202 \pm 1$  ppm (bezogen auf 85-proz.  $H_3PO_4$  als äußeren Standard),  $J_{PH} = 20 \pm 1$  Hz. Dies spricht für ein Phosphoratom mit der Koordinationszahl 6<sup>[2]</sup> und zusammen mit Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum für ein 2,2,2,4-Pentachlor-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphonia<sup>VI</sup>-cyclobutanid (1).



Arbeitsvorschrift:

1. Darstellung von *N,N'*-Dimethylchlorformamidin-hydrochlorid: vgl. II.

2. *N,N'*-Dimethylchlorformamidin-hydrochlorid wird mit  $PCl_5$  (Molverhältnis 1:1) in  $CCl_4$  fünf Std. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen der Reaktionslösung kristallisiert das rohe, leicht grünliche Produkt aus. Umkristallisieren aus wasserfreiem Cyclohexan liefert weiße Kristalle vom  $F_p = 129$  °C. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eingegangen am 28. November 1967 und am 12. Februar 1968 [Z 717]

[\*] Dr. H. P. Latscha und P. B. Hormuth  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 76, 647 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 585 (1964).

[2] H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

## Cycloaddition von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Amidine und Guanidine

Von H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh [\*\*]

Die Reaktionsfreudigkeit der Olefine in Cycloadditionsreaktionen mit Heterocumulen nimmt in der Reihenfolge Ketenaminal > Enamin > Olefin ab. Die gleichen Verhältnisse sollte man bei C=N-Doppelbindungssystemen erwarten, und wir haben diese Annahme in den Cycloadditionsreaktionen der Isocyanate und Isothiocyanate mit Amidinen und Guanidinen bestätigt gefunden.

Während Azomethine nur bei erhöhten Temperaturen mit Isocyanaten reagieren<sup>[1]</sup>, kann man Amidine und Guanidine mit *p*-Toluoisulfonylisocyanat und 4-Nitrophenylisothiocyanat bei Raumtemperatur umsetzen. Die 1:1-Cycloaddukte