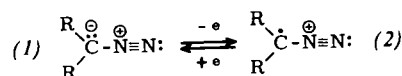
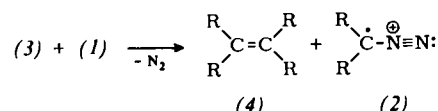
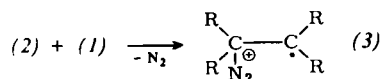


äthylen (4). Die übrigen Elektrolyseprodukte wurden dünn-schichtchromatographisch identifiziert: Benzophenon (6), Benzpinakolon (8) und Benzhydrol (9), jeweils $R = C_6H_5$. Offenbar läuft unter diesen Bedingungen eine elektrochemisch ausgelöste Radikalkettenreaktion des Diphenyldiazomethans ab.

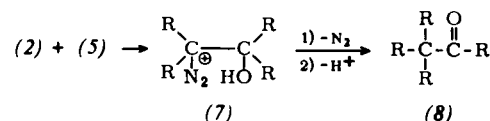
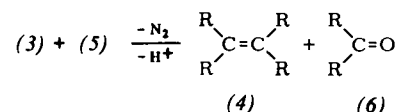
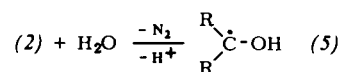
Start:



Reaktionskette:

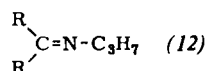
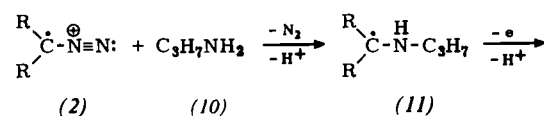


Kettenabbruch:



Der Kettenabbruch ist auf den trotz sorgfältiger Trocknung noch vorhandenen Wassergehalt der Lösung zurückzuführen. Da beim Kettenabbruch H^+ -Ionen entstehen, ist das auftretende 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).

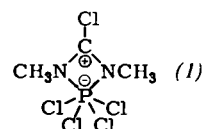
[5] Auf experimentelle Einzelheiten wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen.

Ein viergliedriges Ringsystem mit sechsfach koordiniertem Phosphor

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

Die Umsetzung von *N,N'*-Dimethylharnstoff mit Phosphor-pentachlorid (PCl_5)^[1] 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 ± 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^[2] und zusammen mit Elementaranalyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum für ein 2,2,2,4-Pentachlor-1,3-dimethyl-1,3-diaza-2-phosphonia^{VI}-cyclobutanid (1).



Arbeitsvorschrift:

1. Darstellung von *N,N'*-Dimethylchlorformamidin-hydrochlorid: vgl.^[1]

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 Fp = 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 Heterocumulenen 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^[1], kann man Amidine und Guanidine mit *p*-Toluolsulfonylisocyanat und 4-Nitrophenylisothiocyanat bei Raumtemperatur umsetzen. Die 1:1-Cycloaddukte