

Man kennt heute zahlreiche, überaus unterschiedliche Reaktionen, die über Radikal-Anionen verlaufen. Eine erschöpfende Übersicht konnte in diesem Aufsatz nicht gegeben werden. Wahrscheinlich werden zukünftige Untersuchungen weitere Beispiele für die Beteiligung von Radikal-Anionen erkennen lassen.

Der Autor dankt den Professoren W. G. Lloyd, J. W. Reasoner und R. D. Farina für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

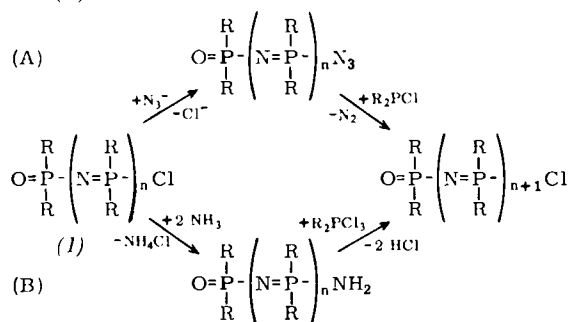
Eingegangen am 19. Mai 1970  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Bernd Riberi, Aachen [A 803]

## ZUSCHRIFTEN

### Cycloisomerisierung von Tetraphosphor-nitridoxid-Derivaten: Oktaphenyl-oxatriazatetra-P<sup>V</sup>-phosphocinium-Salze<sup>[1]</sup>

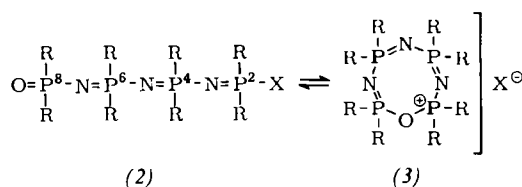
Von Alfred Schmidpeter und Karl Stoll<sup>[\*]</sup>

Für den Aufbau und die schrittweise Verlängerung der Kette eines Phosphornitrid-oxidchlorids (1) bieten sich die Wege (A) und (B) an:



Der Versuch, die Alternative (A) für den Fall  $n = 0$  (R hier und in den weiteren Beispielen =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) zu verwirklichen<sup>[2]</sup>, ergab statt (1),  $n = 1$ , als Hauptprodukt eine Verbindung, die in ihrer Zusammensetzung (1),  $n = 3$ , entspricht und auch als solche gekennzeichnet wurde<sup>[2]</sup>. Inzwischen haben wir (1),  $n = 1$ , auf anderem Wege darstellen können und damit die Alternative (B) probiert, überraschenderweise aber auch hier im zweiten Schritt ein Produkt erhalten, das nach Analyse und Eigenschaften mit dem von Paciorek<sup>[2]</sup> beschriebenen übereinstimmt. Es ist durch einen sehr hohen Schmelzpunkt und geringe Löslichkeit in unpolaren Solventien ausgezeichnet.

und gerechtfertigterweise annimmt, daß mit  $n = 3$ , d. h. im Fall des achtgliedrigen Rings (3),  $\text{X} = \text{Cl}$ , die cyclische Form besonders stabil wird.



Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{R}_2\text{P})_4\text{N}_3\text{OCl}$  weist nur zwei intensitätsgleiche Signale auf und bestätigt damit eine hohe Symmetrie, der nur die cyclische Form gerecht wird. Der ionische Aufbau geht überdies daraus hervor, daß das Chlor (mit  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgSbF}_6$ ) durch ein anderes Anion ersetzt<sup>[3]</sup> oder (mit  $\text{SbCl}_5$ ) in ein Chloroanion einbezogen werden kann, ohne daß sich am IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des restlichen Moleküls, d. h. eben des Kations etwas ändert (vgl. Tabelle).

Dagegen ersetzen stärkere Nucleophile das Chlorid-Ion unter gleichzeitiger Öffnung des Rings; mit Ammoniak, Mono- und Dimethylamin entstehen Verbindungen (2),  $\text{X} = \text{NH}_2$ ,  $\text{NHCH}_3$  bzw.  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , die im Vergleich zu (3) niedrig schmelzen und auch in Benzol leicht löslich sind. Ihr  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weist für jedes der vier Phosphoratome ein in seiner Verschiebung von X abhängiges Signal auf; die Verschiebungssumme ist mit  $-27 \pm 1.7$  ppm erheblich höher als beim Ring (rund  $-75$  ppm). Auch das Azid und Phenoxid<sup>[2]</sup> liegen offenbar kovalent als (2),  $\text{X} = \text{N}_3$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ , vor. Hydrolyse von (3),  $\text{X} = \text{Cl}$ , führt zu (2),  $\text{X} = \text{OH}$ .

Tabelle. Chemische Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P} \cdot 10^6$  der Oktaphenyl-tetraphosphornitridoxid-Derivate.

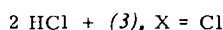
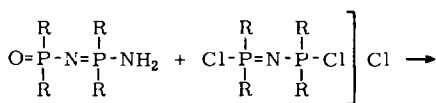
	X	Fp (°C)	$\text{P}^2 + \text{P}^8$		$\text{P}^4 + \text{P}^6$		Lösungsmittel
(3)	Cl	339-340 (338-345 [2])	-25.7		-11.5		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(3)	BPh <sub>4</sub>	202-204	-25.4		-11.6		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(3)	$\text{ClO}_4$	303-305	-25.7		-11.3		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(3)	$\text{SbF}_6$	285-290	-25.0		-10.4		$\text{CH}_3\text{NO}_2$
(3)	$\text{SbCl}_6$	308-313	-27.6		-13.1		$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$
			$\text{P}^2$	$\text{P}^4$	$\text{P}^6$	$\text{P}^8$	
(2)	$\text{NH}_2$	77-83	-15.2	-10.4	-1.0	+1.3	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(2)	$\text{NHCH}_3$	171-175	-19.5	-9.7	+0.2	+2.0	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(2)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	130-136	-22.5	-6.5	+0.2		$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Positiv angegebene Verschiebungen liegen gegenüber  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei höherem Feld.

Die auffallende Begünstigung der  $\text{P}_4$ -Kette beim Aufbau nach (A) und (B) sowie die für eine Verbindung (1) ungewöhnliche Eigenschaften des Produkts finden eine Erklärung, wenn man die Möglichkeit cyclischer, ionischer Isomere in Betracht zieht

Das Kation in (3) ist der erste Vertreter ( $n = 3$ ) einer mit den Cyclophosphazenen isosteren Reihe  $[(\text{R}_2\text{P})_{n+1}\text{N}_n\text{O}]^+$ . Ein Sechsring-Phosphornitridoxid-Kation wurde als intermediäres Reaktionsprodukt schon früher formuliert<sup>[8]</sup>.

Zur gezielten Darstellung von (3), X = Cl, setzt man zweckmäßig das Amid der Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure mit deren Trichlorid um:



Äquimolare Mengen der Komponenten reagieren in siedendem Tetrachloräthan in etwa 8 Std. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein pastoser Rückstand, der mit siedendem Benzol extrahiert wird. Dabei kristallisiert das Produkt aus und kann aus Nitromethan umkristallisiert werden; Ausbeute ca. 50%.

Die NMR-Signale von (3) (Tabelle) sind den beiden Ringhälften aufgrund des  $\delta^{31}\text{P}$ -Vergleichs

Y =	S	O	$\text{N}^{\ominus} \frac{1}{2}$
mit Y = $\text{R}_2\text{P}-\text{N}-\text{R}_2\text{P}-\text{Y}^{\ominus}$	-35,6 <sup>[4]</sup>	-12,7 <sup>[5]</sup>	-11,5 (3), $\text{P}^4 + \text{P}^6$
und Y = $\text{R}_2\text{P}-\text{O}-\text{R}_2\text{P}=\text{Y}$	-79,3 <sup>[6]</sup>	-33,1 <sup>[7]</sup>	-25,7 (3), $\text{P}^4 + \text{P}^6$

zugeordnet. Für (2) stützt sich die Zuordnung auf die erwartungsgemäß relativ geringe und mit der Methylierung weiter abnehmende Abschirmung des aminosubstituierten  $\text{P}^2$  und deren für PNP-Systeme charakteristische Konkurrenz<sup>[4]</sup> mit der  $\text{P}^4$ -Abschirmung.

Eingegangen am 26. Oktober 1970 [Z 311a]

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. K. Stoll  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 39. Mitteilung über Phosphazene. – 38. Mitteilung: A. Schmidpeter u. W. Zeiß, Chem. Ber., im Druck.

[2] K. L. Paciorek, Inorg. Chem. 3, 96 (1964).

[3] (1), n = 0, ergibt mit  $\text{AgSbF}_6$  hingegen nur kovalentes  $\text{F}-\text{R}_2\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_6^-$ ; E. Lindner u. K. M. Matejcek, Z. Anorg. Allg. Chem. 376, 28 (1970).

[4] A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).

[5] H. Brecht, Dissertation, Universität München 1968.

[6] L. Maier, Helv. Chim. Acta 47, 1448 (1964).

[7] K. Moedritzer, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4381 (1961).

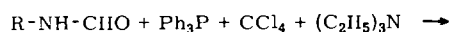
[8] A. Schmidpeter u. R. Böhm, vgl. Angew. Chem. 77, 1038 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 990 (1965).

## Neues Verfahren zur Darstellung von Isocyaniden<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Rolf Appel, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn<sup>[\*]</sup>

Isocyanide können bekanntlich aus monosubstituierten Formamiden durch Wasserabspaltung gewonnen werden. Als Dehydratisierungsmittel hat sich dabei nach Ugi und Meyr<sup>[2]</sup> Phosphoroxidtrichlorid besonders bewährt. Es reagiert in Gegenwart von Pyridin oder Kalium-tert.-butanolat rasch und in zum Teil guter Ausbeute (25 bis 95%).

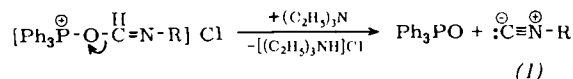
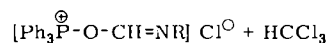
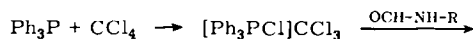
Bei unseren Untersuchungen über das Dreikomponentensystem Phosphan/ $\text{CCl}_4$ /Ammoniak-Derivate fanden wir jetzt, daß bei der gemeinsamen Einwirkung von Triphenylphosphan,  $\text{CCl}_4$  und Triäthylamin auf monosubstituierte aliphatische und aromatische Formamide sehr glatt Isocyanide (1) gebildet werden:



(1)

Die Ausbeute an Isocyanid beträgt rund 90%, wenn ein 20-proz. Überschuß an Triphenylphosphan angewendet wird.

Die Wasserabspaltung verläuft stufenweise. Primär entsteht ein Addukt aus dem Phosphan und  $\text{CCl}_4$ , das – wie bei der entsprechenden Nitrilsynthese aus Säureamiden<sup>[3]</sup> und der Carbodiimidsynthese aus Harnstoffen<sup>[4]</sup> – das Formamid am Sauerstoff phosphoryliert. Gleichzeitig wird Chloroform und anschließend HCl abgespalten.



Versuche mit am Stickstoff deuterierten Formamiden zeigten, daß das Proton des Chloroforms ausschließlich der N-H-Bindung entstammt.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Äquimolare Mengen monosubstituiertes Formamid, Tetrachlorkohlenstoff, Triäthylamin und Triphenylphosphan (20-proz. Überschuß) werden in 1,2-Dichloräthan, Dichlormethan oder Chloroform gelöst (0.1 mol in 100 ml Lösungsmittel) und 2.5 Stunden auf 60°C erwärmt. Man destilliert das Lösungsmittel bei schwach vermindertem Druck ab und extrahiert den Rückstand fünfmal mit Petroläther. Nach Abdestillieren des Petroläthers wird der Rückstand fraktioniert.

(1)	R	Lösungsmittel	Kp(°C/Torr)	Ausb. (%)	Petroläther (Kp, °C)
(a)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	119/760	90	35–50
(b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	54/12	91	60–95
(c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	HCCl <sub>3</sub>	90–92/10	89	60–95

Eingegangen am 9. Dezember 1970 [Z 321]

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. R. Kleinstück und Dipl.-Chem. K.-D. Ziehn  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Untersuchungen über die gemeinsame Einwirkung von Ammoniak-Derivaten und Tetrachlorkohlenstoff auf Phosphine. III. Mitteilung. – II. Mitteilung: [3].

[2] I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960).

[3] R. Appel, R. Kleinstück u. K.-D. Ziehn, Chem. Ber., im Druck.

[4] R. Appel, R. Kleinstück u. K.-D. Ziehn, Chem. Ber., im Druck.

## Photochemische (2π+6π)-Cycloadditionen. Neuartige 1,4-Cycloaddition unter Bildung des Bicyclo[2.2.2]octadien-Systems

Von Gerhard Hesse und Peter Lechtken<sup>[\*]</sup>

Beim Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe<sup>[1]</sup> addiert sich Dichlorvinylencarbonat<sup>[2]</sup> an aromatische Verbindungen, wenn man mit Duranglas als Filter arbeitet. Elementaranalyse und Massenspektrum beweisen das Vorliegen eines 1:1-Adduktes. Beim Addukt mit Benzol erhält man die Molekül-Massenlinie bei m/e = 232 (Cl = 35) mit dem für eine Dichlorverbindung typischen Aufspaltungsmuster. NMR- und UV-Spektrum zeigen, daß die Addition in 1,4-Stellung stattgefunden haben muß.

[\*] Prof. Dr. G. Hesse und Dipl.-Chem. P. Lechtken  
Institut für Organische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42