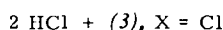
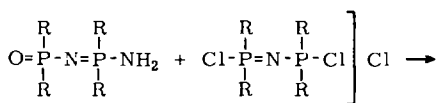


Zur gezielten Darstellung von (3), $X = Cl$, setzt man zweckmäßig das Amid der Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure mit deren Trichlorid um:



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 $\delta^{31}P$ -Vergleichs

Y =	S	O	$N^{\ominus} \frac{1}{2}$
mit Y = $R_3P-N-R_3P-Y^{\ominus}$	-35.6 ^[4]	-12.7 ^[5]	-11.5 (3), $P^4 + P^6$
und Y = $R_3P-O-R_3P=Y$	-79.3 ^[6]	-33.1 ^[7]	-25.7 (3), $P^4 + P^6$

zugeordnet. Für (2) stützt sich die Zuordnung auf die erwartungsgemäß relativ geringe und mit der Methylierung weiter abnehmende Abschirmung des aminosubstituierten P^2 und deren für PNP-Systeme charakteristische Konkurrenz^[4] mit der 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 $AgSbF_6$ hingegen nur kovalentes $F-R_3P=O \rightarrow SbF_6^-$; 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).

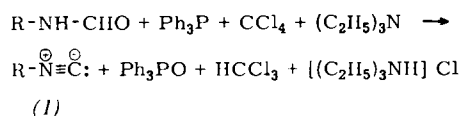
[8] A. Schmidpeter u. R. Böhm, vgl. Angew. Chem. 77, 1038 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 990 (1965).

Neues Verfahren zur Darstellung von Isocyaniden^{[1][**]}

Von Rolf Appel, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn^[*]

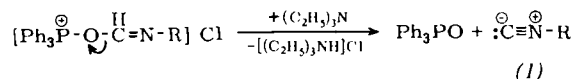
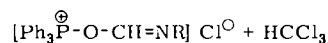
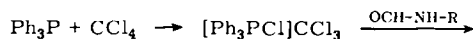
Isocyanide können bekanntlich aus monosubstituierten Formamiden durch Wasserabspaltung gewonnen werden. Als Dehydratisierungsmittel hat sich dabei nach Ugi und Meyr^[2] Phosphoroxidtrichlorid besonders bewährt. Es reagiert in Gegenwart von Pyridin oder Kalium-tert.-butanolat rasch und in zum Teil guter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

Bei unseren Untersuchungen über das Dreikomponentensystem Phosphan/ CCl_4 /Ammoniak-Derivate fanden wir jetzt, daß bei der gemeinsamen Einwirkung von Triphenylphosphan, CCl_4 und Triäthylamin auf monosubstituierte aliphatische und aromatische Formamide sehr glatt Isocyanide (1) gebildet werden:



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 CCl_4 , das – wie bei der entsprechenden Nitrilsynthese aus Säureamiden^[3] und der Carbodiimidsynthese aus Harnstoffen^[4] – 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)	$n-C_4H_9$	CH_2Cl_2	119/760	90	35–50
(b)	C_6H_5	$ClCH_2CH_2Cl$	54/12	91	60–95
(c)	$C_6H_5-CH_2$	$HCCl_3$	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 $(2\pi+6\pi)$ -Cycloadditionen. Neuartige 1,4-Cycloaddition unter Bildung des Bicyclo[2.2.2]octadien-Systems

Von Gerhard Hesse und Peter Lechtken^[*]

Beim Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe^[1] addiert sich Dichlorvinylencarbonat^[2] 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