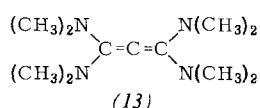
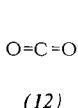
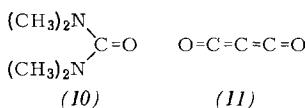
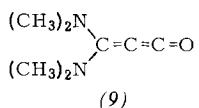


Cumulogen des Methantetraamins. Auch cumulogen Phosphorhydride sind bekannt<sup>[2]</sup>



### Synthese von (4):

Zur Lösung von 2.5 g (0.02 mol) (1) und 5.6 ml (0.04 mol) Triäthylamin in 50 ml Diäthyläther unter Stickstoff werden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  während 10 min unter Rühren 2.3 g (0.02 mol) Thiophosgen in 20 ml Äther getropft. Das Rühren wird bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur (nach ca. 30 min) fortgesetzt. Nach Filtration des Reaktionsgemisches wird das Filtrat im Vakuum eingeengt bis Kristallisation eintritt. Umkristallisation aus Äther oder Hexan mit Spuren Dichlormethan ergibt 0.51 g (15%) (4).

Eingegangen am 1. Juli 1974 [Z 103]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 7694-51-1 / (2): 53352-49-1 / (4): 53352-50-4 / Thiophosgen: 463-71-8.

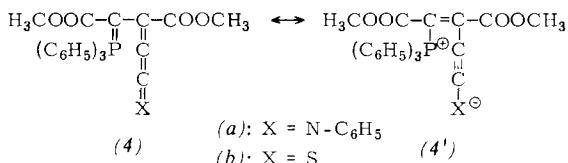
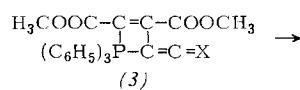
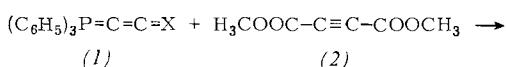
[1] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 85, 581 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 566 (1973); H. G. Viehe u. Z. Janousek, ibid. 85, 837 (1973) bzw. 12, 806 (1973).

[2] C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; J. Amer. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

### Synthese eines stabilen Alkyldenketenimins und eines Alkyldenethioketens

Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid und Dieter Sandmeier<sup>[\*]</sup>

Alkyldenketenimine sind bisher nur als nicht isolierbare, sehr reaktive Zwischenstufen<sup>[1]</sup>, Alkyldenethioketene noch gar nicht bekannt. Wir konnten nun die ersten stabilen Vertreter beider Verbindungsklassen durch Umsetzung von *N*-Phenyl-keteniminylden-triphenylphosphoran (1a)<sup>[2]</sup> bzw. Thioketenilylden-triphenylphosphoran (1b)<sup>[2]</sup> mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2) synthetisieren.

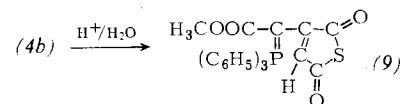
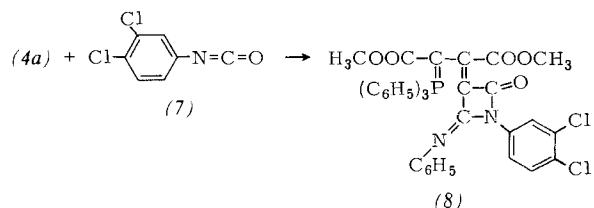
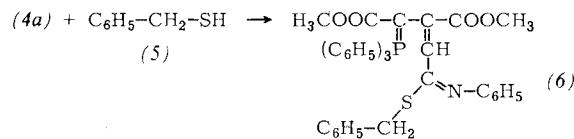


Wir nehmen an, daß aus den Verbindungen (1) und (2) zunächst die 1λ<sup>5</sup>-Phospha-2-cyclobutene (3) entstehen, die durch Valenzisomerisierung in das rote *N*-Phenyl-alkylden-

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. G. Schmid und Dipl.-Chem. D. Sandmeier  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42

tenimin (4a) bzw. das ockerfarbene Alkyldenethioketen (4b) übergehen<sup>[3]</sup>.

(4a): Ausbeute 70%, Fp 179–180 °C; IR: 2080 (v<sub>C=C=N</sub>), 1724, 1667 cm<sup>-1</sup> (v<sub>CO</sub>); <sup>1</sup>H-NMR: τ = 6.20, 6.76 (2OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR: δ = -16.88 ppm<sup>[4]</sup>; MS: M<sup>+</sup> 519. – (4b): Ausbeute 74%, Fp 170–171 °C; IR: 2000 (v<sub>C=C=S</sub>), 1720, 1690 cm<sup>-1</sup> (v<sub>CO</sub>); <sup>1</sup>H-NMR: τ = 6.21, 6.68 (2OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P-NMR: δ = -15.94 ppm<sup>[4]</sup>; MS: M<sup>+</sup> 460.



Die Stabilität der Verbindungen (4) läßt sich durch die Mesomeriemöglichkeit (4)  $\leftrightarrow$  (4') erklären. (4a) ist reaktionsfähiger als (4b). Wir führen dies auf das Überwiegen der Grenzstruktur (4b') zurück, infolge der geringen Tendenz des Schwefels, Doppelbindungen einzugehen. (4a) setzt sich mit Phenylmethanthon (5) zum Phosphoran (6) (Fp 118 °C, Zers.) um und reagiert mit 3,4-Dichlorphenylisocyanat (7) unter Cycloaddition zu (8) (Fp 215 °C, Zers.). Läßt man auf (4b) wäßrige Salzsäure einwirken, so entsteht das Thioanhydrid (9) (Fp 218 °C). Alle neuen Verbindungen ergeben die zu erwartenden molekülspektroskopischen Daten sowie korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 8. Juli 1974 [Z 104]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 21385-80-8 / (1b): 17507-47-0 / (2): 762-42-5 / (3a): 53352-51-5 / (3b): 53352-52-6 / (4a): 53352-53-7 / (4a'): 53352-54-8 / (4b): 53352-55-9 / (4b'): 53352-56-0 / (5): 100-53-8 / (6): 53352-57-1 / (7): 102-36-3 / (8): 53352-58-2 / (9): 53466-50-5.

[1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 473 (1974).

[2] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

[3] H. J. Bestmann u. O. Rothe, Angew. Chem. 76, 569 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 512 (1964).

[4] Puls-Fourier-Transform-Spektren, aufgenommen mit PFT 100 der Fa. Jeol (Tokio), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als interner Standard.

### 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine: Ein viergliedriger Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus<sup>[\*\*]</sup>

Von Edgar Niecke und Wolfhelm Bitter<sup>[\*]</sup>

Heterocyclen des Typs (1) sowie (2) sind seit langem bekannt<sup>[1]</sup>.

[\*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Bitter  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Tammannstraße 4

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