

(Tabelle 1). Beim Übergang von RX zu seinen Ionen wird durch die größere Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle die Entropie erniedrigt. Aus unseren Daten folgt somit, daß bereits im Übergangszustand eine Ionenpaaren vergleichbare Solvation erreicht wird^[5].

Im Vergleich mit Resultaten in weniger polaren Lösungsmitteln erscheint ΔG^\ddagger_1 in SO_2 hoch. So wurde aus $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen von Tritylchlorid in Benzol die Barriere kleiner als 4 kcal/mol geschätzt^[7]. In Dichlorethan ist die Rekombination von Trityl-Kationen mit Chlorid-Anionen diffusionskontrolliert^[3b]. Da in SO_2 die Anteile an Ionen sowie kovalenter Verbindung ähnlich sind (eine Voraussetzung für kinetische NMR-Messungen im Gleichgewicht sind messbare Populationen p_i ; vgl. Abb. 1), ist der Übergangszustand bei der Rekombination nach dem Hammond-Postulat hier näher an der kovalenten Verbindung als beim Kollaps des energiereichen Systems dissoziierter Ionen in Dichlorethan^[8].

Dynamische NMR-Messungen ermöglichen also das Studium der Barrieren von Ionisationsgleichgewichten, wodurch sich ein tieferer Einblick in den Übergangszustand von Ionenrekombinationen in Lösung erhalten sollte.

Eingegangen am 18. Januar 1977 [Z 658]

CAS-Registry-Nummern:
Tritylchlorid: 76-83-5

- [1] NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik reversibler Dissoziationsreaktionen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 2. Mitteilung: M. Feigel, H. Kessler, Tetrahedron 32, 1575 (1976).
 - [2] D. J. Raber, J. M. Harris, P. v. R. Schleyer in M. Szwarc: Ions and Ion-pairs in Organic Reactions, Vol. II. Wiley, New York 1974, S. 247-374.
 - [3] a) C. D. Ritchie, Acc. Chem. Res. 5, 348 (1972); b) L. M. Dorfmann, R. J. Sujdak, B. Bockrath, ibid. 9, 352 (1976).
 - [4] J. I. Brauman, W. C. Archie, J. Am. Chem. Soc. 92, 5981 (1970).
 - [5] Die Entropie von Tritylchlorid-Ionenpaaren in SO_2 ist nicht genau bekannt. Während bei 0°C K_1 zu 0.014 bestimmt wurde [6a], kann man aus den Ergebnissen temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen [6b] einen Wert von $K_1 = 0.0025$ errechnen. In [6b] wurde $\Delta S^\ddagger = -34.5 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ bestimmt. Eigene konzentrationsabhängige NMR-Messungen ergeben $\Delta S^\ddagger = -37.5 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ für die deuterierte Verbindung, jedoch einen auf 0°C extrapolierten Wert $K_1 = 0.0044$.
 - [6] a) N. N. Lichten, Prog. Phys. Org. Chem. 1, 75 (1963); b) E. Clougherty, Ph. D. Boston University 1966, Diss. Abstr. B 27, 1438.
 - [7] E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. F. Mok, S. Patai, Y. Pocker, J. Chem. Soc. 1957, 1265.
 - [8] Für Tri-*p*-tolylmethylchlorid wurde auf indirektem Wege eine Rekombinationsbarriere $\Delta G_{217}^\ddagger = 8.1 \text{ kcal/mol}$ ermittelt [9a]; bei direkten Messungen der Ionisierung dieser Verbindung in $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ wurde über keine Linienformänderung berichtet [9b].
 - [9] a) H. H. Freedman, A. E. Young, V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc. 86, 4722 (1964); b) M. Nojima, M. Ishiyama, N. Tokura, Kogyo Kagaku Zasshi 73, 2306 (1970).

Isocyanid-Synthese mit Diphosgen^[**]

Von Giselher Skorna und Ivar Ugi^[*]

Die Wasserabspaltung aus *N*-Alkyl- oder *N*-Arylformamiden (1) ist die Methode der Wahl zur Darstellung von Isocyaniden (3)^[1]. Als Dehydratisierungsmittel hat sich hierbei Phosgen in Gegenwart tertiärer Amine besonders bewährt^[1, 2]. In der Regel erhält man mit Phosgen höhere Ausbeuten an Isocyaniden als mit anderen Dehydratisierungsmitteln; allerdings ist Phosgen flüchtig und sehr giftig. Außerhalb der her-

[*] Dipl.-Chem. G. Skorna, Prof. Dr. I. Ugi
 Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

stellenden Betriebe ist Phosgen heutzutage wegen der bei seinem Transport zu beachtenden Sicherheitsvorschriften nur mit großem Aufwand zugänglich. Daher wird ein Wasserabspaltungsmittel benötigt, welches dem Phosgen bei der Isocyanid-Synthese gleichwertig, aber weniger gefährlich zu handhaben ist.

Wir haben gefunden, daß Isocyanide (3) sich aus *N*-mono-substituierten Formamiden (1) mit Diphosgen [Perchlormethylformiat] (2)^[3] als Dehydratisierungsmittel mit vorzüglichen Ausbeuten darstellen lassen (vgl. Tabelle 1).

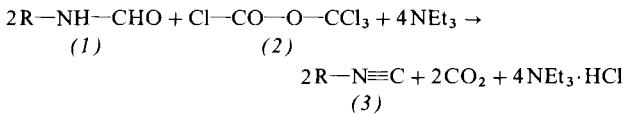


Tabelle 1. Synthese von Isocyaniden (3) mit Diphosgen (2).

Isocyanid (3)	Ausbeute [%]	
	mit (2)	mit COCl_2
(3a) Methylisocyanid [a]	47	47 [1]
(3b) <i>tert</i> -Butylisocyanid [b]	97	82 [1]
(3c) Cyclohexylisocyanid	98	88 [1]
(3d) Benzylisocyanid	95	82 [1]
(3e) <i>p</i> -Methoxyphenylisocyanid	95	64 [4]
(3f) Isocyanoessigsäure-methylester	82	47 [5]
(3g) <i>N</i> -(L- α -Isocyano- β -phenylpropionyl)-L-phenylalanin-methylester [c]	75	51 [6]

[a] Es wird Tri-*n*-butylamin als Base und *o*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Nach der Reaktion leitet man wasserfreies NH₃ durch die Reaktionsmischung. Das rohe (3a) wird bei ca. 150 Torr/50°C Badtemperatur in trockeneis-gekühlte Fallen destilliert (vgl. [1]).

[b] Als Lösungsmittel wird o-Dichlorbenzol verwendet. Bei der Aufarbeitung wird mit einem Phosphatpuffer (pH ca. 5) und anschließend mit 0.5 N Natronlauge ausgeschüttelt.

[c] Die Reaktion wird bei -30°C mit *N*-Methylmorpholin als Base durchgeführt.

Diphosgen hat gute Aussichten, das Mittel der Wahl bei der Synthese von Isocyaniden zu werden, denn es ist bequemer zu handhaben und ergibt höhere Ausbeuten als Phosgen. Lediglich bei der Synthese von Isocyanomethyl-polystyrol^[17] erwies sich die zweiphasige Phosgen-Methode^[18] als ergiebiger.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit bei –30°C gehaltenem Rückflußkühler werden 0.10 mol *N*-monosubstituiertes Formamid (1), 29.0 ml (= 21.3 g, 0.21 mol) wasserfreies Triethylamin und 100 ml wasserfreies CH₂Cl₂ vorgelegt. Bei 0°C tropft man unter Rühren 6.03 ml (= 9.69 g, 0.05 mol) Diphosgen (2) in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ innerhalb einer Stunde zu. Nach 25–30 min Rühren lässt man die Temperatur auf ca. 20°C ansteigen und schüttelt die Lösung mit 50 ml Wasser und 100 ml 7.5proz. NaHCO₃-Lösung aus. Die organische Phase wird abgetrennt und über einem 4-Å-Molekularsieb getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt das rohe Isocyanid (3) durch Destillieren oder Umkristallisieren.

Eingegangen am 27. Januar 1977 [Z 659]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 123-39-7 / (1b): 2425-74-3 / (1c): 766-93-8 / (1d): 6343-54-0 /
 (1e): 5470-34-8 / (1f): 3154-54-9 / (1g): 59490-41-4 / (2): 503-38-8 /
 (3a): 593-75-9 / (3b): 7188-38-7 / (3c): 931-53-3 / (3d): 10340-91-7 /
 (3e): 10349-38-9 / (3f): 39687-95-1 / (3g): 61752-36-1

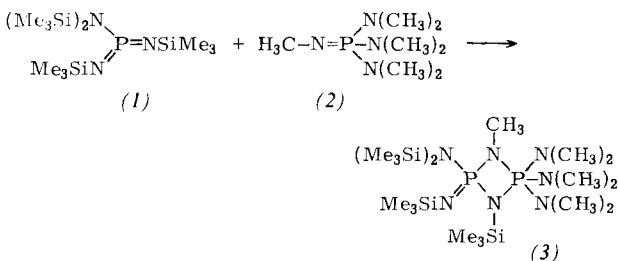
- [1] Übersicht: *I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann*, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 472 (1965).
 - [2] *I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer, K. Offermann*, Chem. Ber. 94, 2814 (1961); *P. Hoffmann, G. Gokel, D. Marquardt, I. Ugi* in *I. Ugi: Isonitrile Chemistry*. Academic Press, New York 1971, S. 9.
 - [3] *H. C. Ramsperger, G. Waddington*, J. Am. Chem. Soc. 55, 214 (1933).
 - [4] *K. Meyr, I. Ugi*, Chem. Ber. 93, 239 (1960).

- [5] D. Marquarding, P. Seidel, unveröffentlichtes Ergebnis.
[6] R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, A. Weinelt, I. Ugi, Chem. Ber., im Druck; siehe auch R. Urban, Dissertation, Technische Universität München 1975.
[7] G. Skorna, I. Ugi, Tetrahedron Lett., im Druck.
[8] D. Arlt, H. Hagemann, P. Hoffmann, I. Ugi, DAS 1668100 (1968), Farbenfabriken Bayer.

Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“^[1]

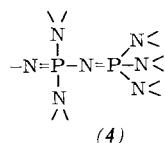
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

Die Cycloaddition des Aminobis(imino)phosphorans (1)^[2] an Methyliminotriphenylphosphoran^[3] lässt sich auf viele andere alkyl- und silylsubstituierte Iminophosphorane übertragen^[4]. Besonders interessant ist die Reaktion von (1) mit Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2). Im Phosphanimid (2) liegt ein Phosphoratom vor, das schon an vier Stickstoffatome gebunden ist. Es erhöht bei der Addition von (1) seine Koordinationszahl und ist nunmehr von fünf Stickstoffliganden umgeben.



Eine Phosphorverbindung mit einer PN_5 -Einheit ist unseres Wissens bisher nur in Form des Azids $\text{P}(\text{N}_3)_5$ dargestellt, aber verständlicherweise nicht isoliert worden^[5]. Das Diazadiphosphetidin (3) hingegen lässt sich trotz seiner geringen Beständigkeit in guter Ausbeute isolieren.

Zusammensetzung und Molekülgöße von (3) sind durch Elementaranalyse und Massenbestimmung gesichert. Der Strukturvorschlag ist mit den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie IR-spektroskopischen Befunden in Einklang. Die chemische Verschiebung des fünffach koordinierten Phosphoratoms in (3), die mit -38.3 ppm nicht in dem bei vielen pentavalenten Phosphorverbindungen beobachteten Hochfeldbereich liegt, könnte zunächst als Hinweis auf eine lineare, durch Silylgruppenwanderung entstandene Struktur (4) gedeutet werden.



Gegen diese Alternative spricht jedoch das ^1H -NMR-Spektrum von (3), in dem die Dimethylaminoprotonen als Dublett erscheinen, eine N -Methylgruppe aber als Doppelddublett; eine solche annähernd gleich starke Kopplung mit beiden Phosphoratomen ist für das lineare Isomer (4) nicht zu erwarten, während sie sich gut mit der cyclischen Struktur (3) vereinbaren lässt^[6]. Die Isolierung des PN_5 -Derivats wird in diesem Fall wahrscheinlich durch die hohe Bildungstendenz der Diazadiphosphetidine ermöglicht.

Tris(dimethylamino)methyliminophosphoran (2)^[6]:

Innerhalb von 2 h werden unter Rühren bei Raumtemperatur 71.1 g (300 mmol) Hexachlorethan in 200 ml CH_2Cl_2 zur

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. M. Halstenberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

Lösung von 48.9 g (300 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 250 ml CH_2Cl_2 getropft. Man lässt 2 h nachröhren und tropft in gleicher Weise 23.3 g (750 mmol) Methylamin in 100 ml CH_2Cl_2 zu. Nachröhren, Abfiltrieren vom ausgefallenen Methylamin-hydrochlorid und Abziehen des Lösungsmittels ergibt ein Öl, das bei Raumtemperatur innerhalb 1 d kristallisiert. Das Rohprodukt wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 500 ml Ether digeriert und nach Filtration im Vakuum von Lösungsmittelpuren befreit. Die spektroskopisch reine^[7] Festsubstanz, 69.0 g (300 mmol = 100 %), gibt man bei -40°C portionsweise zu einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak, hergestellt aus 6.9 g (300 mmol) Natrium. Nach 1 h Röhren lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und das NH_3 vollständig verdampfen. Der Rückstand wird in 250 ml Ether aufgenommen. Abfiltrieren vom ungelösten Natriumchlorid, Einengen des Filtrates und Vakuumdestillation unter Feuchtigkeitsausschluß ergibt 41.5 g (72 %) (2), $K_p = 55^\circ\text{C}/0.3$ Torr.

*1-Methyl-2-bis(trimethylsilyl)amino-2-trimethylsilylimino-3-trimethylsilyl-4-tris(dimethylamino)-1,3,2*i*,4*j*⁵-diazadiphosphetidin (3):*

Zu 3.66 g (10 mmol) (1)^[2] in 15 ml *n*-Pantan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 1.92 g (10 mmol) (2). Nach 3 h wird das ausgefallene (3) abfiltriert und kurz im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.52 g (81 %) (3), $F_p = 72^\circ\text{C}$ (Zers.).^[8]

Eingegangen am 27. Januar 1977 [Z 660]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52111-28-1 / (2): 49778-04-3 / (3): 61752-01-0 /
Tris(dimethylamino)phosphan: 1608-26-0 / Methylamin: 74-89-5

- [1] 80. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 79. Mitteilung: R. Appel, J. R. Lundein, Chem. Ber., im Druck.
- [2] E. Niecke, W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 134 (1974); O. J. Scherer, N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
- [3] R. Appel, M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 768 (1975).
- [4] R. Appel, M. Halstenberg, unveröffentlicht.
- [5] W. Buden, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 415, 263 (1975).
- [6] P. Haasemann, J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. 408, 293 (1974); H. Goldwhite, P. Gysegem, S. Schow, C. Swyke, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 16. Um die in der Literatur beschriebene Umsetzung des Tris(dimethylamino)phosphans mit Methylazid zu umgehen, haben wir (2) durch Deprotonierung des entsprechenden Aminophosphoniumchlorids mit Natriumamid dargestellt.
- [7] ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -39.8$ ppm.
- [8] ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +5.4$ (d, tetrakoord. P), -38.3 ppm (d, pentakoord. P); $^{2}\text{J}_{\text{PNP}} = 8$ Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.4$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -2.3 (d, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 10$ Hz, -2.7 ppm (dd, NCH_3 ; $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 9$ Hz, $^{3}\text{J}_{\text{PNCH}} = 11$ Hz).
- [9] Auch spektroskopische Untersuchungen der im Ring ^{15}N -markierten Substanz beweisen aufgrund der NMR-Kopplungsmuster den P_2N_2 -Heterocyclohex (3). R. Appel, F. Knoll, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.

Diastereomere mit unterschiedlichen Bindungslängen: Strukturanalyse der diastereomeren Formen von μ -(1,2-Dichlor-1,2-diphenylphosphan)-bis(pentacarbo-nylychrom)^[**]

Von Gottfried Huttner, Peter Friedrich, Heinrich Willenberg und Hans-Dieter Müller^[*]

Die Abstände zwischen zwei kovalent aneinander gebundenen Phosphoratomen streuen – unabhängig von der Art der

[*] Doz. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dipl.-Chem. H. Willenberg, Dr. H.-D. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.