

(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 Ionenpaare vergleichbare Solvation erreicht wird^[5].

Im Vergleich mit Resultaten in weniger polaren Lösungsmitteln erscheint ΔG^\ddagger_1 in SO₂ hoch. So wurde aus S_N1-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 SO₂ die Anteile an Ionen sowie kovalenter Verbindung ähnlich sind (eine Voraussetzung für kinetische NMR-Messungen im Gleichgewicht sind meßbare Populationen p_s; 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 lassen 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. Feigl, 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. Sjudak, 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 SO₂ ist nicht genau bekannt. Während bei 0°C K₁ zu 0.014 bestimmt wurde [6a], kann man aus den Ergebnissen temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen [6b] einen Wert von K₁ = 0.0025 errechnen. In [6b] wurde $\Delta S^\ddagger = -34.5$ cal/mol·K bestimmt. Eigene konzentrationsabhängige NMR-Messungen ergeben $\Delta S^\ddagger = -37.5$ cal/mol·K für die deuterierte Verbindung, jedoch einen auf 0°C extrapolierten Wert K₁ = 0.0044.
- [6] a) N. N. Lichtin, 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 in Methylchlorid wurde auf indirektem Wege eine Rekombinationsbarriere $\Delta G^\ddagger_{217} = 8.1$ kcal/mol ermittelt [9a]; bei direkten Messungen der Ionisierung dieser Verbindung in SO₂/CD₂Cl₂ 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-

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*-monosubstituierten Formamiden (1) mit Diphosgen [Perchlor(methylformiat)] (2)^[3] als Dehydratisierungsmittel mit vorzüglichen Ausbeuten darstellen lassen (vgl. Tabelle 1).

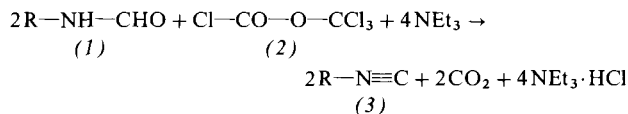


Tabelle 1. Synthese von Isocyaniden (3) mit Diphosgen (2).

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) Isocyanooessigsäure-methylester	82	47 [5]
(3g) <i>N</i> -(<i>L</i> -α-Isocyan-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 trockenis-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^[7] erwies sich die zweiphasige Phosgen-Methode^[8] 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. Knapfer, 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. Marquarding, 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).

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

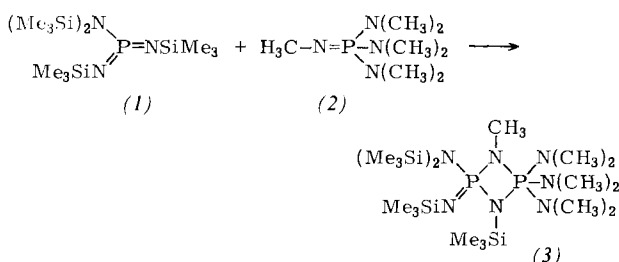
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [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 1668 100 (1968), Farbenfabriken Bayer.

Ein Diazadiphosphetidin mit ringstabilisiertem „Pentaamidophosphor“^[1]

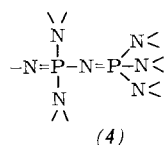
Von Rolf Appel und Mechthild Halstenberg^[*]

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 PN₅-Einheit ist unseres Wissens bisher nur in Form des Azids P(N₃)₅ dargestellt, aber verständlicherweise nicht isoliert worden^[5]. Das Diazadiphosphetidin (3) hingegen läßt sich trotz seiner geringen Beständigkeit in guter Ausbeute isolieren.

Zusammensetzung und Molekülgröße von (3) sind durch Elementaranalyse und Massenbestimmung gesichert. Der Strukturvorschlag ist mit den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-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 Doppeldublett; eine solche annähernd gleich starke Kopplung mit beiden Phosphoratom ist für das lineare Isomer (4) nicht zu erwarten, während sie sich gut mit der cyclischen Struktur (3) vereinbaren läßt^[9]. Die Isolierung des PN₅-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 CH₂Cl₂ zur

Lösung von 48.9 g (300 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan in 250 ml CH₂Cl₂ getropft. Man läßt 2 h nachrühren und tropft in gleicher Weise 23.3 g (750 mmol) Methylamin in 100 ml CH₂Cl₂ zu. Nachrühren, 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 Lösungsmittelsuren 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 Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und das NH₃ 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°C/0.3 Torr.

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

Zu 3.66 g (10 mmol) (1)^[2] in 15 ml *n*-Pentan 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°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. Lundehn, 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. Buder, 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] ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = -39.8 ppm.
 [8] ³¹P-NMR (C₆H₆): δ = +5.4 (d, tetrakoord. P), -38.3 ppm (d, pentakoord. P); ²J_{PNP} = 8 Hz. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.4 (s, Si(CH₃)₃), -2.3 (d, N(CH₃)₂); ³J_{PNCH} = 10 Hz), -2.7 ppm (dd, NCH₃); ³J_{PNCH} = 9 Hz, ³J_{PNCH} = 11 Hz).
 [9] Auch spektroskopische Untersuchungen der im Ring ¹⁵N-markierten Substanz beweisen aufgrund der NMR-Kopplungsmuster den P₂N₂-Heterocyclus (3). R. Appel, F. Knoll, M. Halstenberg, noch unveröffentlicht.

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

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

Die Abstände zwischen zwei kovalent aneinander gebundenen Phosphoratom 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.

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