

mit $\delta = 572$ (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.)^[5]. ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren (30proz. in CD_2Cl_2 , TMS int.) zeigen die bei freier Rotation um die P–N-Bindung zu erwartenden Signalgruppen mit Pseudotriplett-Struktur: $\delta(^1\text{H}) = 0.32$ (1.2 Hz), $\delta(^{13}\text{C}) = 3.4$ (8.4 Hz), $\delta(^{29}\text{Si}) = 7.1$ (2.8 Hz).

Eingegangen am 14. Oktober,
in veränderter Fassung am 23. November 1982 [Z 175]

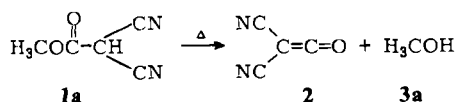
- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 691; G. Bertrand, C. Couret, J. Escudie, S. Majid, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3567.
- [2] E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1593.
- [3] a) Die Stereochemie von 2, 3 und 4 kann aus den NMR-Daten nicht eindeutig abgeleitet werden; Strukturuntersuchungen an ähnlichen Verbindungen lassen auch für 2, 3 und 4 eine *trans*-Anordnung der Aminogruppen erwarten. – b) 3 konnte bereits als Zerfallsprodukt des Tetraphosphabicyclobutans, $\text{P}_4(\text{NR}_2)_2$, identifiziert werden: E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544. – c) Über die Synthese eines Thiadiphosphirans durch Cyclocondensation berichteten: M. Baudier, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *ibid.* 93 (1981) 1087 bzw. 20 (1981) 1044.
- [4] 2: MS (70 eV) m/z 382 (M^+ , 4%), 73 (R, 100%); 3: Zers. 230(5) °C; m/z 764 (M^+ , 6%), 73 (R, 100%); $\delta(^1\text{P}) = 63.8$, $\delta(^{13}\text{C}) = 5.1$, $\delta(^{29}\text{Si}) = 9.5$. 4: $K_p = 105\text{--}108$ °C/0.1 Torr; m/z 414 (M^+ , 9%), 73 (R, 100%); $\delta(^1\text{P}) = -21.9$, $\delta(^{13}\text{C}) = 4.6$ ($J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}'} = 11.6$ Hz), $\delta(^{29}\text{Si}) = 9.2$ ($J_{\text{SiP}} + J_{\text{SiP}'} = 6.5$ Hz). 5: Zers. 40–45 °C; $\delta(^1\text{P}) = 57.4$, 64.2 ($J_{\text{PP}} = 330.2$ Hz), $\delta(^{13}\text{C}) = 5.7$ ($J_{\text{CPA}} + J_{\text{CPB}} = 13.0$ Hz), 39.2 (22.5 Hz), 47.2 (51.3 Hz), 54.3 (43.6 Hz), 128.3 (12.2 Hz), 134.8 (12.3 Hz), $\delta(^{29}\text{Si}) = 6.8$, 7.8 ($J_{\text{SiPA}} + J_{\text{SiPB}} = 12.2$, 12.4 Hz).
- [5] Ähnlich stark entschirmt ist der Phosphorkern mit $\delta = 561$ im Diaminodiphosphon $(\text{Me}_2\text{BuSi})_2\text{N}=\text{P}=\text{N}(\text{SiBuMe}_2)_2$: E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, unveröffentlicht. Noch stärkere Entschirmung wurde kürzlich am Dialkyldiphosphon $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gefunden: A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5820; C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4941.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** Unter striktem Feuchtigkeitsausschluss werden 20.9 g (0.05 mol) 1 und 7.5 g (0.05 mol) LiNtBuSiMe_3 , gelöst in 150 mL Diethylether, 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nach Filtration von LiCl wird das Lösungsmittel sowie HNtBuSiMe_3 abgezogen und der Rückstand durch Kurzweg-Destillation fraktioniert. Das bei 84–87 °C/0.1 Torr übergehende Diphosphon 2 wird in einer eiskühlten Vorlage aufgefangen; Ausbeute 8.6 g (45%). Zurück bleibt hauptsächlich 3, das durch Umkristallisation aus Petrolether (100–140 °C) als reiner kristalliner, gegenüber Wasser praktisch inerte Feststoff erhältlich ist.

Dicyanketen: Blitzthermolyse von Alkyldicyanacetaten**

Von James E. Gano*, Roy H. Jacobson und
Richard H. Wettach

Da wir die spektralen Daten von Dicyanketen 2^[2] benötigten, suchten wir eine direkte und unzweideutige Synthese für diese Verbindung^[3]. Formal kamen a) die Dehydratation von Dicyanessigsäure mit Phosphor(v)-oxid, b) die Pyrolyse von Metallenenolaten der Alkyldicyanacetate und c) die Pyrolyse von Alkyldicyanacetaten in Frage^[4]; nur Weg c) erwies sich als erfolgreich.

Methyldicyanacetat 1a^[5], das sich bei Raumtemperatur langsam gelb färbt, wurde durch Vakuumsublimation gereinigt. Zur Erzeugung von 2 wurde 1a in einem Ofen sub-



[*] Prof. Dr. J. E. Gano, R. H. Jacobson, Dr. R. H. Wettach
Department of Chemistry, Bowman-Oddy Laboratories
University of Toledo, Toledo, OH 43606 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Research Corporation und dem University of Toledo Faculty Research Award and Fellowship Program unterstützt. L. Cooley, J. Werstler und W. Opdycke danken wir für technische Hilfe.

limiert, der direkt mit einem Massenspektrometer (≈ 9 eV) verbunden war^[6]. Bei Ofentemperaturen von 500 °C verschwand die charakteristische Massenslinie von 1a (m/z 59, CO_2CH_3) fast vollständig, und es tauchten Massenslinien von Dicyanketen 2 (m/z 92 und 64, $(\text{NC})_2\text{C}$) und Methanol (m/z 32 und 31) auf^[3b].

Wenn die Pyrolyseprodukte von 1a gemeinsam mit Argon direkt auf einem 12 K kalten CsI-Fenster abgeschieden wurden, ergab die IR-spektroskopische Untersuchung die Anwesenheit von 1a, Methanol und Dicyanketen ($\nu = 2251$ w, 2246 m, 2175 vs, 1081 w und 571 cm^{-1})^[6]. Ohne Argon zeigte der abgeschiedene dünne Film (Fig. 2) breitere IR-Banden für restliches 1a, Methanol (1130 w, 1030 m, br. cm^{-1}) und Dicyanketen ($\nu = 2230$ w, 2175 vs, 1090 vw und 580 cm^{-1}).

Dicyanketen ist eine äußerst reaktive Zwischenstufe. Wird der ohne Argon kondensierte Film langsam erwärmt, so beginnen bei 60 K die Dicyanketen-Absorptionen (Fig. 2) zu verschwinden, ebenso wie die Absorptionen von Methanol (vermutlich durch Sublimation), und es erscheinen neue Banden ($\nu = 2295$ s, 2090 s, 1125 m und 745 cm^{-1})^[9]. In einem anderen Zusammenhang ergab sich, daß Dicyanketen unterhalb 100 K reagiert^[2].

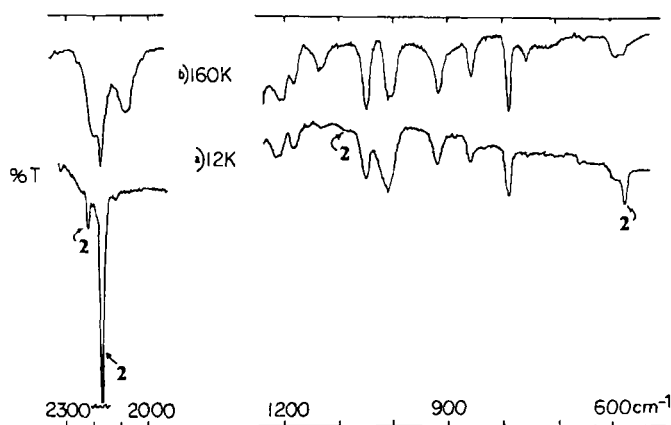


Fig. 2. IR-Spektrum (CsI) des Pyrolysegases von 1a, das Dicyanketen 2 enthält. a) Fenstertemperatur 12 K, b) Fenstertemperatur 160 K.

Eingegangen am 26. August 1981,
in veränderter Fassung am 24. November 1982 [Z 413]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 193–197

CAS-Registry-Nummern:
1a: 2040-70-2 / 2: 4361-47-1.

- [2] Dicyanketen scheint eine Zwischenstufe der Tieftemperaturphotolyse von 1,3-Dioxolan-2-methylendicarbonitril zu sein; J. E. Gano et al., *Nowv. J. Chim.*, im Druck.
- [3] Während unserer Untersuchungen wurde ein alternativer Weg zu Dicyanketen mitgeteilt, bei dem ein recht instabiler Vorläufer in mehreren Schritten hergestellt werden muß: a) R. Neidlein, E. Bernhard, *Angew. Chem.* 90 (1978) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 369; b) A. Hotzel, R. Neidlein, R. Schulz, A. Schweig, *ibid.* 92 (1980) 751 bzw. 19 (1980) 739; c) W. H. Gilligan, M. J. Kamlet, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1675.
- [4] a) D. C. England, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5582; b) D. F. Sullivan, R. P. Woodbury, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2038; c) T. J. Jorowski, S. Kwiatowski, *Rocz. Chem.* 44 (1970) 691.
- [5] a) F. Arndt, H. Scholz, E. Frobé, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 521 (1935) 95; b) einige neue spektrale Daten von 1a: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.72$ (1H), 3.99 (3H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 157.8$ (C=O), 107.8 (CN), 55.9 (CH_3 , $J_{\text{CH}} = 150$ Hz), 29.3 (CH , $J_{\text{CH}} = 129$ Hz).
- [6] Der Ofen enthielt ein Quarzrohr (innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge ≈ 15 cm), das zu einem Drittel mit Quarzwolle gefüllt war und direkt in die Ionisationskammer eines Massenspektrometers (Nuclide 12-90 G) mündete. Fehler bei den IR-Banden (in Argon): ± 1.5 cm^{-1} .
- [9] Das Reaktionsprodukt konnte noch nicht identifiziert werden. 2 reagiert nicht einfach mit Methanol zum Ester 1a und bildet auch kein β -Lacton oder 1,3-Diketon durch [2+2]-Cycloaddition. Möglicherweise entsteht Tetracyanallen.