

mit $\delta = 572$ (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.)^[5], ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ - und ${}^{29}\text{Si}\{{}^1\text{H}\}$ -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. Escudé, S. Majid, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3567.

[2] E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. B* **37** (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 Tetraphosphaphicyclobutans, $P_4(NR_2)_2$, 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 Cyclokondensation berichten: M. Baudler, 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%); $\delta(^3P) = 63.8$, $\delta(^{13}C) = 5.1$, $\delta(^{29}Si) = 9.5$. 4: $K_p = 105\text{--}108$ °C/0.1 Torr; m/z 414 (M^+ , 9%), 73 (R, 100%); $\delta(^3P) = -21.9$, $\delta(^{13}C) = 4.6$ ($|J_{CP} + J_{CP'}| = 11.6$ Hz), $\delta(^{29}Si) = 9.2$ ($|J_{SiP} + J_{SiP'}| = 6.5$ Hz). **5**: Zers. 40–45 °C; $\delta(^3P) = 57.4$, 64.2 ($J_{PP} = 330.2$ Hz), $\delta(^{13}C) = 5.7$ ($|J_{CP} + J_{CP'}| = 13.0$ 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), $\delta(^{29}Si) = 6.8$, 7.8 ($|J_{SiP} + J_{SiP'}| = 12.2$, 12.4 Hz).

[5] Ähnlich stark entschirmt ist der Phosphorkern mit $\delta = 561$ im Diaminodiphosphen (Me_2BuSi_2)₂N—P=P—N(SiBuMe₂)₂: E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, unveröffentlicht. Noch stärkeres Entschirrnung wurde kürzlich am Dialkyldiphosphen ($Me_2Si_2C—P=P—C(SiMe_3)_2$) gefunden: A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4941.

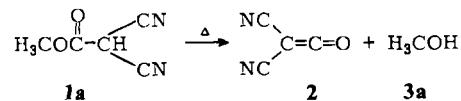
[6] **Arbeitsvorschrift:** Unter striktem Feuchtigkeitsausschluß werden 20.9 g (0.05 mol) **1** und 7.5 g (0.05 mol) LiN(BuSiMe₃)₂, gelöst in 150 mL Diethylether, 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung tiefrotfärbt. Nach Filtration von LiCl wird das Lösungsmittel sowie HN(BuSiMe₃) abgezogen und der Rückstand durch Kurzweg-Destillation fraktioniert. Das bei 84–87 °C/0.1 Torr übergehende Diphosphen **2** wird in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen; Ausbeute 8.6 g (45%). Zurückbleibt hauptsächlich **3**, das durch Umkristallisation aus Petrolether (100–140 °C) als reiner kristalliner, gegenüber Wasser praktisch inerter 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 Metallenolaten 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. Oddyke danken wir für technische Hilfe.

limiert, der direkt mit einem Massenspektrometer (≈ 9 eV) verbunden war^[6]. Bei Ofentemperaturen von 500°C verschwand die charakteristische Massenlinie von **1a** (m/z 59, CO_2CH_3) fast vollständig, und es tauchten Massenlinien 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 m cm^{-1})⁶¹. 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 w 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 w cm^{-1})^[9]. In einem anderen Zusammenhang ergab sich, daß Dicyanketen unterhalb 100 K reagiert^[2].

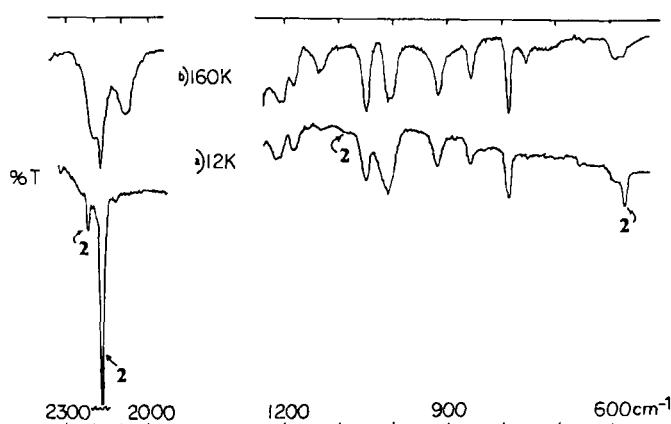


Fig. 2. IR-Spektrum (CsI) des Pyrolysegases von **1a**, das Dicyanketen **2** enthält. a) FensterTemperatur 12 K. b) FensterTemperatur 160 K

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] Dicyaneketen scheint eine Zwischenstufe der Tieftemperaturphotolyse von 1,3-Dioxolan-2-methylenedicarbonitril zu sein; J. E. Gano et al., *Nouv. J. Chim.*, im Druck.

[3] Während unserer Untersuchungen wurde ein alternativer Weg zu Dicyaneketen 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. Jorwski, S. Kwiatowski, *Roczn. Chem.* 44 (1970) 691.

[5] a) F. Arndt, H. Scholz, E. Frobel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 521 (1935) 95; b) einige neue spektrale Daten von **1a**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.72$ (1H), 3.99 (3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 157.8$ ($\text{C}=\text{O}$), 107.8 (CN), 55.9 (CH_3 , $J_{\text{C},\text{H}} = 150$ Hz), 29.3 (CH, $J_{\text{C},\text{H}} = 129$ 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): $\pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$.

[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 entstehen Tetracyanallen.