

rung zu einer gemeinsamen Struktur, z. B. 7, zwingend ausgeschlossen werden muß.

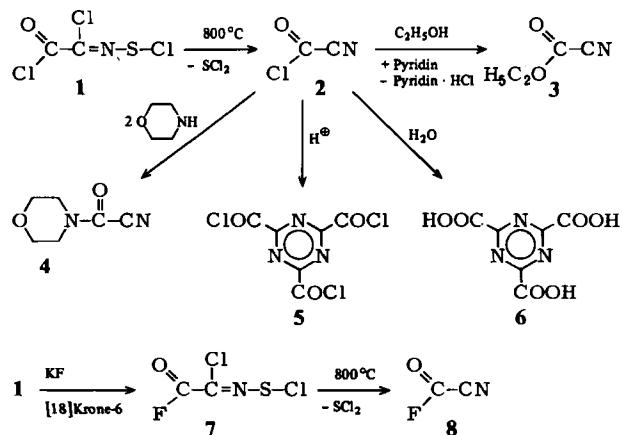
Eingegangen am 27. Juni 1983 [Z 430]

- [1] M. Hanack, U. Michel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 870; M. Hanack, W. Holweger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 713; W. Holweger, M. Hanack, *Chem. Ber.*, im Druck.
 - [2] Zur Gasphasenchemie und Charakterisierung von 3 mit mehreren Methoden siehe: a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, J. F. Litton, *Org. Mass Spectrom.* 10 (1975) 503; b) F. Borchers, K. Levsen, *ibid.* 10 (1975) 584; c) K. Levsen, E. Hilt, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 257; d) C. Lifshitz, D. Gibson, K. Levsen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 35 (1980) 365; e) G. Angelini, S. Fornarini, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4773.
 - [3] Neueste Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Rev. Mass Spectrom.* 1983, 77.
 - [4] W. J. Richter, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 90 (1978) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 424.
 - [5] a) M. Speranza, M. D. Sefcik, J. M. S. Henis, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5583; b) H.-W. Lung, H. Ichikawa, A. G. Harrison, *ibid.* 100 (1978) 2479; c) F. W. McLafferty, F. M. Bockhoff, *Org. Mass Spectrom.* 14 (1979) 181.
 - [6] Die sehr datenreichen Spektren stehen Interessenten auf Anfrage zur Verfügung.

Cyanformylchlorid

Von *Rolf Appel** und *Mustafa Siray*

Von den durch die Cyangruppe substituierten Säurederivaten der Kohlensäure waren bisher das Carbonylcyanid $\text{CO}(\text{CN})_2^{[1]}$ und das gemischte Fluorid-Cyanid $\text{CO}(\text{CN})\text{F}$ $8^{[2]}$ bekannt. Wir berichten jetzt über das Chlorid-Cyanid (Cyanformylchlorid) $\text{CO}(\text{CN})\text{Cl}$ 2. Es entsteht in hoher Ausbeute zusammen mit Schwefeldichlorid beim Erhitzen von 2-Chlor-2-(chlorthioimino)acetylchlorid 1^[3] im Hg-



[*] Prof. Dr. R. Appel, M. Siray
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Diffusionspumpenvakuum auf 800°C. Das Pyrolyseprodukt wird in einer Kühlfaßle aufgefangen; Schwefeldichlorid wird mit Ethylen in Bis(2-chlorethyl)sulfid umgewandelt und von 2 durch Umkondensieren abgetrennt^[4].

Die Struktur von **2** ist durch korrekte Elementaranalyse, Molmassebestimmungen, die charakteristischen ^{13}C -NMR- und MS-Daten (siehe auch Tabelle 1) und durch die Reaktionen mit Ethanol/Pyridin und Morpholin, bei denen die Cyanformylderivate **3** und **4^[5a]** entstehen, gesichert. **2** ist bei -78°C haltbar, bildet aber bei Raumtemperatur langsam und irreversibel die symmetrischen Produkte Phosgen und Carbonylcyanid. Ein Zerfall in CO und ClCN wird nicht beobachtet. Einwirkung von Säuren auf **2** führt innerhalb von vier Tagen irreversibel zum Triazintricarbonsäurechlorid **5**. Mit Wasser reagiert **2** sehr heftig zur Triazintricarbonsäure **6^[5b]**.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von 2 und 8.

- 2:** Ausbeute 3.6 g (88%); $K_p = 20.3^\circ\text{C}$; $F_p = -89^\circ\text{C}$; $^{13}\text{C}[\text{H}]\text{-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Jtoluol}$, -20°C): $\delta = 142.7$ (CO), 109.4 (CN); MS (20 eV): m/z 89 (3%, M^+), 63 (54%, $M^+ - \text{CN}$), 61 (100%, CICN), 54 (67%, $M^+ - \text{Cl}$); Molekulargewicht: 82 (nach *Viktor Meyer*)

8: Ausbeute 2.7 g (74%); $K_p = -19^\circ\text{C}$; $^{19}\text{F}\text{-NMR}$ (Toluol/CFCl₃): $\delta = 23$; MS (70 eV): m/z 73 (100%, M^+), 54 (34%, $M^+ - \text{F}$), 47 (59%, $M^+ - \text{CN}$), 45 (24%, FCN)

Cyanformylfluorid **8** konnte ebenfalls aus **1** durch Halogen austausch an der Chlorcarbonylfunktion mit $KF/[18]Krone-6^{[3]}$ zu **7** und dessen Pyrolyse hergestellt werden. Im Gegensatz zu **2** bleibt **8** monomer und neigt auch nicht zur „Symmetrisierung“ in COF_2 und $CO(CN)_2^{[4]}$.

Ein eingegangen am 16. Juni 1983 [Z. 423]

- [1] R. Malachowski, L. Jurkiewicz, J. Wojtowicz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 70 (1937) 1012.

[2] C. W. Tollock, D. D. Cuffman, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 2016.

[3] R. Appel, M. Siray, noch unveröffentlicht.

[4] *Arbeitsvorschrift:* Ein Quarzrohr (25 mm Durchmesser), das in der Heizzone mit Quarzwolle gefüllt ist, wird in einem regelbaren, 10 cm langen Ringofen auf 800°C vorgeheizt. Aus einer auf 10°C (2) bzw. -30°C (8) gekühlten Vorlage werden innerhalb 15 h in Hg-Diffusionspumpenvakuum 10 g 1 bzw. 7 durch den Ringofen geleitet; die Pyrolyseprodukte fängt man bei -196°C auf. Der Umsatz beträgt 90%. In das Kondensat leitet man bei -78°C Ethylen ein, wobei die rote Farbe der Lösung nach hellgelb umschlägt. 2 und 8 werden anschließend aus der Vorlage im Vakuum umkondensiert.

[5] a) M. E. Childs, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3486; b) C. Grundmann, E. Kober, *ibid.* 21 (1956) 1392.

Das erste stabile Phospha-keten**

Von *Rolf Appel** und *Wilfried Paulen*

Ein Schwerpunkt der aktuellen Hauptgruppenchemie sind $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode. Iminophosphane, Phospha-alkene, Phospha-alkine, selbst Verbindungen mit $\text{Si}=\text{Si}$ - und $\text{P}=\text{P}$ -Bindungen sind stabil und in größerer Zahl hergestellt worden^[1]. Die klassische Doppelbindungsregel konnte somit aufgehoben werden. Dagegen kennt man erst wenige Systeme mit kumulierten Bindungen, die $\text{P}=\text{C}$ -Sequenzen enthalten; diese Verbindungen neigen außerdem zur Selbstaddition. So ist *tert*-Butylphospha-keten,

[*] Prof. Dr. R. Appel, W. Paulen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 23. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen. - 22. Mitteilung: R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.