

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

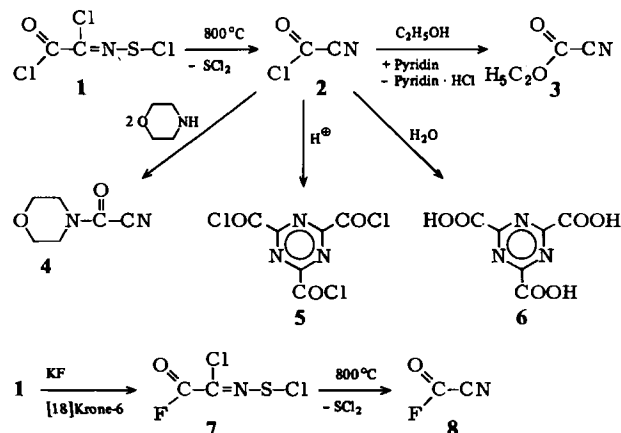
Eingegangen am 27. Juni 1983 [Z 430]

- [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  $\text{CO}(\text{CN})_2$ <sup>[1]</sup> und das gemischte Fluorid-Cyanid  $\text{CO}(\text{CN})\text{F}$  8<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> 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 Kühlfalle aufgefangen; Schwefeldichlorid wird mit Ethylen in Bis(2-chlorethyl)sulfid umgewandelt und von 2 durch Umkondensieren abgetrennt<sup>[4]</sup>.

Die Struktur von 2 ist durch korrekte Elementaranalyse, Molmassebestimmungen, die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR- und MS-Daten (siehe auch Tabelle 1) und durch die Reaktionen mit Ethanol/Pyridin und Morpholin, bei denen die Cyanformylchloride 3 und 4<sup>[5a]</sup> entstehen, gesichert. 2 ist bei  $-78^\circ\text{C}$  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 Triazintricarbonylsäurechlorid 5. Mit Wasser reagiert 2 sehr heftig zur Triazintricarbonylsäure 6<sup>[5b]</sup>.

Tabelle 1. Charakteristische Daten von 2 und 8.

2: Ausbeute 3.6 g (88%); Kp = $20.3^\circ\text{C}$ ; Fp = $-89^\circ\text{C}$ ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{To}$ -luol, $-20^\circ\text{C}$ ): $\delta$ = 142.7 (CO), 109.4 (CN); MS (20 eV): $m/z$ 89 (3%, $M^+$ ), 63 (54%, $M^+ - \text{CN}$ ), 61 (100%, ClCN), 54 (67%, $M^+ - \text{Cl}$ ); Molekulargewicht: 82 (nach Viktor Meyer)
8: Ausbeute 2.7 g (74%); Kp = $-19^\circ\text{C}$ ; $^{19}\text{F}$ -NMR (Toluol/ $\text{CFCl}_3$ ): $\delta$ = 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  $\text{KF}/[18]\text{Krone-6}$ <sup>[3]</sup> zu 7 und dessen Pyrolyse hergestellt werden. Im Gegensatz zu 2 bleibt 8 monomer und neigt auch nicht zur „Symmetrisierung“ in  $\text{COF}_2$  und  $\text{CO}(\text{CN})_2$ <sup>[4]</sup>.

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. Caffman, *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  $800^\circ\text{C}$  vorgeheizt. Aus einer auf  $10^\circ\text{C}$  (2) bzw.  $-30^\circ\text{C}$  (8) gekühlten Vorlage werden innerhalb 15 h in Hg-Diffusionspumpenvakuum 10 g 1 bzw. 7 durch den Ringofen geleitet; die Pyrolyseprodukte fängt man bei  $-196^\circ\text{C}$  auf. Der Umsatz beträgt 90%. In das Kondensat leitet man bei  $-78^\circ\text{C}$  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  $\pi$ - $\pi$ -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und zweiten Achterperiode. Iminophosphane, Phospha-alkene, Phospha-alkyne, selbst Verbindungen mit Si=Si- und P=P-Bindungen sind stabil und in größerer Zahl hergestellt worden<sup>[1]</sup>. Die klassische Doppelbindungsregel konnte somit aufgehoben werden. Dagegen kennt man erst wenige Systeme mit kumulierten Bindungen, die P=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 niederkordinierte Phosphor-Verbindungen. - 22. Mitteilung: R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.