

Andere Autoren^[8] berichteten, daß die Produktverteilung bei diesen Reaktionen ähnlich wie bei klassischen Autoxidationsketten, bei der Inhibition durch Phenole und beim Polymerisationsstart ist. Damit stellt sich die Frage nach der Inaktivierung des Katalysators.

Wir haben hier einen direkten Hinweis auf ein Allyl-Radikal als Zwischenstufe in einem nicht gestörten System; wir stimmen den früheren Schlußfolgerungen zu, daß bei diesen Reaktionen ein Haber-Weiss-Oxidationskettenprozeß^[9] abläuft und keine Einschlebung oder Synchronaddition.

Eingegangen am 28. Mai 1969 [Z 27]

[*] Dr. J. E. Baldwin und J. C. Swallow
Department of Chemistry, The Pennsylvania
State University
212 Whitmore Laboratory
University Park, Pa. 16802 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von Eli Lilly and Company unterstützt.

[1] J. E. Baldwin, H. H. Basson u. H. Krauss jr., Chem. Commun. 1968, 984.

[2] Weitere Literatur siehe bei K. Bloch u. O. Hayaishi: Biological and Chemical Aspects of Oxygenases. Maruzen, Tokyo 1966.

[3] J. P. Collman, M. Kubota u. J. W. Hosking, J. Amer. chem. Soc. 89, 4809 (1967); J. Blum, H. Rosenmann u. E. D. Bergmann, Tetrahedron Letters 1967, 3665; J. Blum u. H. Rosenmann, Israel J. Chem. 5, 69 (1967); A. J. Birch u. G. S. R. Subba Rao, Tetrahedron Letters 1968, 2917.

[4] Neuere Zusammenfassungen der Chemie des Singulett-Sauerstoffs siehe C. S. Foote, Accounts chem. Res. 1, 104 (1968); K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 255.

[5] G. O. Schenck, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter u. G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 674, 93 (1964).

[6] N. Kornblum u. H. E. DeLaMare, J. Amer. chem. Soc. 73, 880 (1951).

[7] K. Vrieze u. H. C. Volger, J. organometallic Chem. 9, 537 (1967).

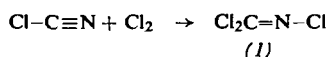
[8] V. P. Kurkov, J. Z. Pasky u. J. B. Lavigne, J. Amer. chem. Soc. 90, 4743 (1968).

[9] F. Haber u. J. Weiss, Naturwissenschaften 20, 948 (1932).

N-Chlor-chlorformimidsäurechlorid^[**] aus Chlorcyan und Chlor

Von H. Hagemann, D. Arlt und I. Ugi^[*]

Chlorcyan addiert Chlor unter Bildung von N-Chlor-chlorformimidsäurechlorid (1)^[1].



Bei Verwendung von ca. 1% Aktivkohle als Katalysator und einem Molverhältnis Chlor:Chlorcyan von 3:2 entstehen durch 18-stündiges Erhitzen der Komponenten in einem Bombenrohr oder einem Nickelautoklaven auf 60°C bei einem Umsatz von 77% (bezogen auf Chlorcyan) über 95% (1) und weniger als 5% Cyanurchlorid.

Diese Chlorierung konnte bisher wohl deshalb nicht realisiert werden, weil Chlorcyan in den meisten Systemen sehr schnell zu Cyanurchlorid trimerisiert. Bedingungen, die eine Trimerisierung des Chlorcyans beschleunigen, wie Anwesenheit von Lewis-Säuren, HCl, H₂O und ein Verhältnis Cl₂:ClCN < 1:1 sind also möglichst weitgehend auszuschließen.

(1), eine farblose Flüssigkeit vom K_p = 87°C, läßt sich unter Normaldruck destillieren. In der Tendenz zur Abspaltung von Chlor ist (1) vergleichbar mit Sulfurylchlorid. Es wirkt als starkes Chlorierungsmittel, addiert aber auch wie andere N-Halogenverbindungen Olefine. Die entsprechende Fluorverbindung^[2] siedet bei -60°C und explodiert beim Erwärmen.

Die charakteristischen intensiven IR-Banden bei 1560, 945 und 730 cm⁻¹, das massenspektrometrisch bestimmte Mole-

kulargewicht und das Ergebnis der Elementaranalyse sprechen eindeutig für die angegebene Struktur (1).

Eingegangen am 30. Mai 1969 [Z 33]

[*] Dr. H. Hagemann und Dr. D. Arlt
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen
Prof. Dr. I. Ugi
Chemistry Department,
University of Southern California
Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] Abweichend von den Nomenklaturregeln der IUPAC auch als N-Chlor-isocyanidchlorid bezeichnet.

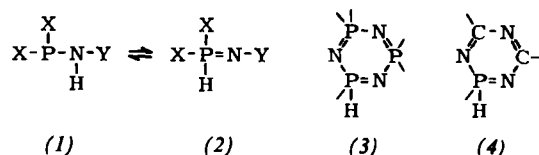
[1] H. Hagemann, D. Arlt u. I. Ugi, Dt. Pat.-Anm. F 52233 IVa/12k (24. April 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[2] V. A. Ginsberg u. K. N. Smirnov, Ž. obšč. Chim. 37, 1413 (1967).

Das prototrope System Aminophosphin/Iminophosphoran^[1]

Von A. Schmidpeter und H. Roßknecht^[*]

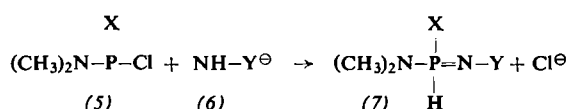
Während Hydroxyphosphine von seltenen Ausnahmen abgesehen unbeständig sind und sich unter Übertragung des Protons auf den Phosphor in Phosphinoxide umlagern, gilt hingegen für Aminophosphine (Phosphazane) (1) die Regel, daß sie stets als solche vorliegen und keine Protonenwanderung – auch nicht im Rahmen eines Gleichgewichts – vom Stickstoff zum Phosphor stattfindet^[2]. Dementsprechend konnten auch keine (P)H-Iminophosphorane (Phosphazene) (2) dargestellt werden; sie gehen spontan in die tautomeren (N)H-Aminophosphine (1) über^[3–5].



Die bisher einzige Ausnahme von dieser Regel waren Verbindungen, in denen die Phosphazen-Gruppierung (2) Teil eines Cyclotriphosphazen- (3) oder Triazaphosphorin-Rings (4) ist^[6].

Wird die (P)H-Form nur durch den Einbau in ein solches Ringsystem ermöglicht oder kann sie durch Substituenteneffekte nicht doch auch bei einfachen, offenkettigen Verbindungen erreicht werden? Basizitätssteigernde Substituenten X am P- und aciditätssteigernde Y am N-Atom sollten die Bindung des Protons an den Phosphor, d.h. die Form (2) begünstigen, andererseits jedoch die Phosphazenbindung und damit die Stabilität von (2) auch wieder schwächen.

Ein besonders ausgeprägter Fall dieser Art sollte mit X = NR₂ und Y = SO₂R vorliegen. Eine solche Verbindung läßt sich aus dem Aminochlorphosphin (5), X = N(CH₃)₂, und dem Natriumsalz des p-Toluolsulfonamids (6), Y = SO₂C₆H₄CH₃, herstellen; Folgereaktionen können durch Einhaltung einer sehr kleinen Konzentration an (5) unterdrückt werden. Das Produkt ist eine farblose, viskose, nicht destillierbare Flüssigkeit, die sich auch in siedendem Benzol nicht mit Schwefel umsetzt, wie dies für ein Aminophosphin (1) zu erwarten ist. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Absorptionen der P–H- und der P=N-Schwingung (Tabelle) und belegt damit die Phosphazenform (2). Am deutlichsten aber geht die Struktur (7) aus der großen Dublettaufspaltung der NMR-Signale sowohl des einzelnen Protons wie auch des Phosphors hervor.



	(7a)	(7b)	(7c)	(7d)	(7e)
Y	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	PS(OC ₆ H ₅) ₂	PO(C ₆ H ₅) ₂	PS(C ₆ H ₅) ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃
X	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	CH ₃
IR-Banden (cm ⁻¹)					
νP-H	2460 m, 2400 Sch	2450 s, 2370 s	2410 m, 2350 Sch	2400 Sch, 2340 s	2400 m, 2350 Sch
νP=N	1140 sst	1200 sst	1220 sst	1190 sst	1140 sst
Chemische Verschiebungen [a] (ppm)					
δ ³¹ P [e] (PH)	-21.5; Doppeltredezett	-23.3; Dublett [b]	-22.4; Dublett [b]	-24.4; Dublett [b]	+1.4; Dublett [b]
(Z)		-52.7; Dublett	-12.0 [b]	-42.5 [b]	
δ ¹ H (PH)	-6.82; Dublett	-6.90 [c]; Doppeldublett	-6.86; Doppeldublett	-7.12; Doppeldublett	-7.07; Dublett [c]
(NCH ₃)	-2.52; Dublett	-2.48; Dublett	-2.48; Dublett	-2.50; Dublett	-2.53; Dublett
(PCH ₃)					-1.66; Dublett
Spin-Spin-Kopplungen (Hz)					
J _{PH}	587	583	575	564	508
J _{PNP}		51	[d]	[d]	
J _{PNPH}		3.5	3.2	4.0	
J _{PCH}					14.0
J _{PNCH}	11.6	11.7	12.2	11.7	12.4

[a] In CH₂Cl₂ gegen 85-proz. Phosphorsäure (extern) bzw. TMS (intern) gemessen und zu niedrigen Feldstärken hin negativ angegeben.

[b] Signal oder Signalkomponenten durch Aufspaltung verbreitert, Multipllettstruktur nicht mehr (eindeutig) erkennbar.

[c] Indirekt, da wegen Überlagerung nicht direkt meßbar. [d] Wegen Überlagerung nicht meßbar.

[e] Für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. K. Schumann.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führen die Umsetzungen von (5) mit dem Kaliumsalz des Diphenylthiophosphor-, Diphenylphosphin- oder Diphenylthiophosphinsäureamids (6), Y = PS(OC₆H₅)₂, PO(C₆H₅)₂, PS(C₆H₅)₂, wenn sie zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei -70 °C ablaufen. In jedem Fall entsteht das (P)H-Iminophosphoran (7). Mit der in der genannten Reihenfolge abnehmenden Acidität der Amide nehmen für die daraus erhaltenen Verbindungen (7b-d) νPH und J_{PH} gleichlaufend^[7] ab.

Empfindlicher als auf die Abwandlung von Y spricht die Reaktion auf die Veränderung von X an: Mit Dimethylaminomethylchlorphosphin (5), X = CH₃, entsteht noch einheitlich das Iminophosphoran (7e), mit Dimethylchlorphosphin läßt sich unter den Reaktionsprodukten zwar spektroskopisch ebenfalls das (P)H-Iminophosphoran nachweisen, es ist aber offenbar nicht mehr stabil genug, um nicht Sekundärreaktionen einzugehen. Entsprechende Diphenyl-Verbindungen (mit Y = SO₂C₆H₄CH₃^[8] und PO(C₆H₅)₂^[4]) schließlich sind überhaupt nur als Aminophosphine (1) beschrieben. Im Gleichgewicht (1) ⇌ (2) verstärkt sich mithin die Tendenz zu (2) in der Reihe X = C₆H₅, CH₃, N(CH₃)₂.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 10 mmol des Natrium- oder Kaliumsäureamids (6) in 100 ml Methylchlorid oder Äther werden unter starkem Rühren bei -70 °C während einer Stunde 10 mmol Chlorphosphin (5) in 100 ml des gleichen Lösungsmittels zugetropft. Danach filtriert man bei Raumtemperatur unter Stickstoff vom ausgefallenen Alkalimetallchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel bei 20 °C im Vakuum.

Eingegangen am 20. Mai 1969 [Z 20a]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. H. Roßknecht
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 31. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 30. Mitteilung: A. Schmidpeter, C. Weingand u. E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. 24b, 799 (1969).

[2] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967).

[3] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921).

[4] K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, J. org. Chemistry 31, 2426 (1966); R. H. Kratzer u. K. L. Paciorek, ibid. 32, 853 (1967).

[5] O. J. Scherer u. G. Schieder, Chem. Ber. 101, 4184 (1968).

[6] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 209 (1968); J. Ebeling, M. Avitabile-Leva u. A. Schmidpeter, noch unveröffentlicht.

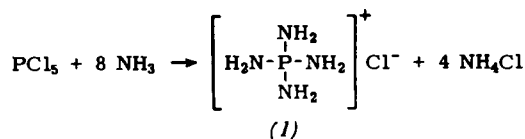
[7] R. Wolf, J. R. Miquel u. F. Mathis, Bull. Soc. chim. France 1963, 825.

[8] V. I. Shevchenko, V. T. Stratienco u. A. M. Pinchuk, Z. obšč. Chim. 30, 1566 (1960); J. gen. Chem. USSR 30, 1573 (1960).

Zwei neue Produkte der Ammonolyse von Phosphorpentachlorid: [P(NH₂)₄]Cl und [P(NPCl₃)₄]Cl^[1]

Von A. Schmidpeter und C. Weingand^[*]

Aus der seit langem und vielfach untersuchten Umsetzung von PCl₅ mit NH₃^[2] wurde vor einiger Zeit^[3] als bisher niedrigstes kondensiertes Produkt Triaminophosphoranylidenaamino-triaminophosphonium-chlorid (2), X = Cl, erhalten, nicht jedoch das nach



zu erwartende unkondensierte Substitutionsprodukt (1). Wir konnten das Tetraaminophosphonium-jodid (1), J statt Cl, δ³¹P(H₂O) = -31.6 ppm (Standard H₃PO₄), kürzlich auf einem Umweg darstellen^[4] und fanden, daß es thermisch beachtlich stabil ist, jedoch bei Baseneinwirkung leicht kondensiert:

