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 Einschiebung 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].

$$Cl{-}C{\equiv}N + Cl_2 \rightarrow \underset{(1)}{Cl_2C{=}N{-}Cl}$$

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, H_2O und ein Verhältnis Cl_2:ClCN < 1:1 sind also möglichst weitgehend auszuschließen.

(1), eine farblose Flüssigkeit vom Kp = 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 Molekulargewicht 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-isocyaniddichlorid bezeichnet.

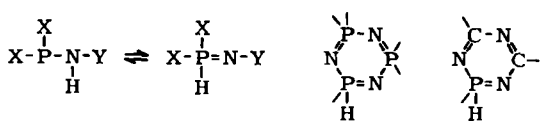
[1] *H. Hagemann, D. Arlt* u. *I. Ugi*, Dt. Pat.-Anm. F 52233 IVa/12k (24. April 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[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].



(1) *(2)* *(3)* *(4)*

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 $X = NR_2$ und $Y = SO_2R$ vorliegen. Eine solche Verbindung läßt sich aus dem Aminochlorphosphin *(5)*, $X = N(CH_3)_2$, und dem Natriumsalz des *p*-Toluolsulfonamids *(6)*, $Y = SO_2C_6H_4CH_3$, 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.

$$\underset{(5)}{(CH_3)_2N{-}\overset{X}{P}{-}Cl} + \underset{(6)}{NH{-}Y^{\ominus}} \rightarrow \underset{(7)}{(CH_3)_2N{-}\overset{X}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{P}}}}{=}N{-}Y} + Cl^{\ominus}$$