

Umsetzung zwischen Pentafluor-schwefelchlorid bzw. Schwefeltetrafluorid und Aminen [1]

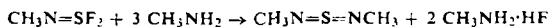
Von B. Cohen und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid [2]

John Harrison Laboratory of Chemistry,
University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (USA)

Pentafluor-schwefelchlorid reagiert mit primären, sekundären und tertiären Methylaminen bei niedriger Temperatur. Im Falle des Trimethylamins entsteht bei -78°C ein weißes, festes Addukt der Zusammensetzung $\text{SF}_5\text{Cl} \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Erwärmt man auf Zimmertemperatur, so wird ein Mol SF_4 freigesetzt, und es hinterbleibt eine feste Substanz. Analoge Reaktionen laufen offenbar mit Dimethylamin und Methylamin ab, doch sind die Addukte mit diesen Aminen sehr viel weniger stabil, und das bei niedriger Temperatur freigesetzte SF_4 setzt sich leicht mit überschüssigem Amin um. Im Falle des CH_3NH_2 entsteht die neue Verbindung $\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_2$. Für die angenommene Reaktionsfolge spricht, daß CH_3NH_2 bei niedriger Temperatur mit SF_4 direkt reagiert, wobei gute Ausbeuten an $\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_2$ erhalten werden:



$\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_2$ ist eine farblose Flüssigkeit vom $\text{Fp} = -123^{\circ}\text{C}$ und $\text{Kp} = 16^{\circ}\text{C}$. IR- und Massenspektrum, Molekulargewicht und Analyse stimmen mit der angegebenen Struktur überein. Die nicht ganz reine Verbindung polymerisiert bei Zimmertemperatur rasch. Mit überschüssigem CH_3NH_2 reagiert $\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_2$ weiter zu $\text{CH}_3\text{N}=\text{S}=\text{NCH}_3$:



Auch diese Substanz polymerisiert im Vakuum bei Zimmertemperatur langsam.

Eingegangen am 14. Dezember 1962 [Z 423]

[1] Beitrag aus dem Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania. Die Arbeit wurde unterstützt durch die Advanced Research Projects Agency, Office of the Secretary of Defense.

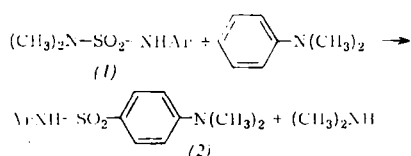
[2] Alfred P. Sloan Fellow.

Darstellung von Sulfonamiden aus trisubstituierten Sulfamiden

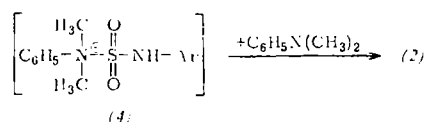
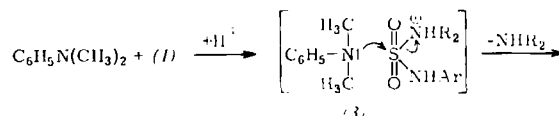
Von Prof. Dr. F. L. Scott und Dr. W. A. Heaphy

Department of Chemistry, University College, Cork (Irland)

Trisubstituierte Sulfamide (1) geben mit überschüssigem N,N-Dimethylanilin (6 h, Rückfluß) 4-Dimethylaminobenzolsulfonanilide (2); Ausbeuten für Ar = p-Anisyl 42%, Ar = Phenyl 59%, Ar = m-Chlorphenyl 60% und Ar = 2-Pyridyl 87%. ortho-Substituenten im Rest Ar hindern die Reaktion offenbar nicht, denn mit Ar = o-Chlorphenyl bzw. o-Tolyl betrugen die Ausbeuten an (2) 61 bzw. 44%.



Der wahrscheinlichste Mechanismus für diese und verwandte [1] Reaktionen besteht in einer Substitution am Sulfonyl-Schwefelatom [2]. Der durch (3) beschriebene Aktivierungsprozeß ist mit dem entspr. Schritt bei der Hydrolyse ähnlicher Schwefel-Verbindungen verwandt [3]. Das Onium-Salz (4) ist ein Analogon zu SO_3 -Amin-Komplexen.



Die Reaktionsfolge erklärt, warum die Umsetzung durch Säuren katalysiert wird, da eine Protonierung die Bindungslösung in (3) erleichtert. Sie erklärt ferner, warum die Ausbeute an (2) besonders groß ist, wenn Ar eine elektronenanziehende Gruppe enthält (das Schwefelatom wird dadurch elektrophiler, so daß die Bildung von (3) erleichtert wird). Auch die Tatsache, daß tetrasubstituierte Sulfamide unter unseren normalen Reaktionsbedingungen nicht reagieren, ist mit dem vorgeschlagenen Mechanismus zu vereinbaren: die Annäherung der Base im Aktivierungsprozeß (3) wird hier sterisch behindert.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 430]

[1] F. L. Scott, C. W. Schaumann u. J. P. King, J. org. Chemistry 26, 985 (1961).

[2] (1) bildet in dem basischen Lösungsmittel sicher das Anion

$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{Ar}$. Dieses ist gegen einen weiteren Angriff durch die Base sehr stabil. Indessen dürfte das Sulfamid-Anion unter Eliminierung in ArNSO_2 übergehen, das sofort zur konjugierten Base von (4), $\text{Ar}-\text{N}^--\text{SO}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5$, solvatisiert werden sollte.

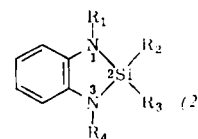
[3] Das Ausbleiben eines Sauerstoff-Austauschs (a) bei der Hydrolyse von Äthylensulfit (C. A. Bunton et al., J. chem. Soc. (London) 1958, 4751), (b) zwischen Wasser und Diphenylsulfon bzw. Phenyl-benzolsulfonat (D. R. Christman u. S. Oae, Chem. and Ind. 1959, 1251) spricht für eine Substitution am Schwefel und gegen die Folge Addition-Eliminierung.

2-Silabenzimidazoline

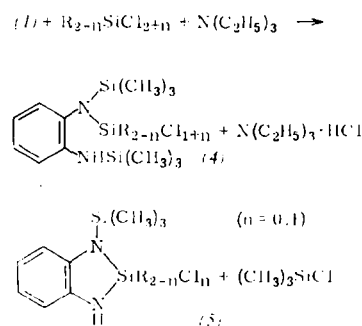
Von Dr. D. Kummer und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard Universität, Cambridge, Mass. (USA)

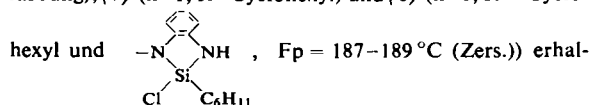
N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin (1) gibt mit mehrfunktionellen Chlorsilanen in Gegenwart von Triäthylamin und Äther als Lösungsmittel Verbindungen mit dem Gerüst des 2-Silabenzimidazolins (2)



So entsteht mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiHCl}_2$ (3) ($\text{R}_1=\text{R}_4=-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}_2=-\text{CH}_3$; $\text{R}_3=-\text{H}$; $\text{Kp} = 85-86^{\circ}\text{C}/1 \text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,5278$). Mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SiCl}_3$ verlaufen die Reaktionen selbst mit überschüssigem Triäthylamin anders.

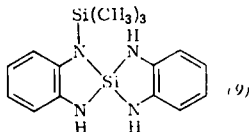


Es wurden u. a. die Verbindungen (5) ($n=0$, $R=-CH_3$, $F_p = 91-93^\circ C$), (6) ($n=1$, $R=-CH_3$, Zers. ab $99^\circ C$ unter Braunfärbung), (7) ($n=1$, $R=Cyclohexyl$) und (8) ($n=0$, $R=Cyclo-$



ten. Alle Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Die äußerst instabilen Zwischenverbindungen des Typs (4) konnten noch nicht rein isoliert werden.

Mit $SiCl_4$ bildet sich die kristalline Spiroverbindung (9) (Zers. ab $200^\circ C$ unter Braunfärbung).



$C_6H_5SiCl_3$ und $(C_6H_5)_2SiCl_2$ reagieren nicht mehr unter den Bedingungen, die für die Darstellung der obigen Verbindungen angewandt wurden.

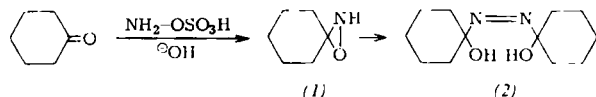
Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 420]

Ein Halbaminale des Diimids

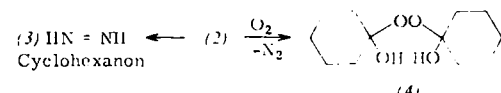
Von Dozent Dr. Ernst Schmitz, Dr. R. Ohme und cand. chem. S. Schramm

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Bei der alkalischen Zersetzung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure wurde das Auftreten von Diimid nachgewiesen [1]. Setzt man Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Cyclohexanon in alkalischer Lösung bei $+10^\circ C$ um, so erhält man in 44% Ausbeute eine kristalline Verbindung, die sich als 1.1'-Dihydroxy-azocyclohexan (2) erwies. Als Zwischenstufe der Bildung von (2) tritt Cyclohexanon-isoxim (1) auf.



(2) kann als Halbaminale des Diimids aufgefaßt werden. Es zerfällt schon bei Raumtemperatur schnell in Cyclohexanon, Stickstoff und Hydrazin im Verhältnis 4:1:1. Dieser Zerfall verläuft über Diimid (3): Beim Zerfall in Gegenwart von Chinon wurde Hydrochinon gebildet (Ausb. 49%), Azobenzol wurde zu Hydrazobenzol hydriert (Ausb. 55%, identifiziert als Benzidin) [2].



Bewahrt man (2) unter Luftzutritt bei $-15^\circ C$ auf, so verschwindet innerhalb einiger Tage der gesamte Stickstoff aus dem Molekül. Man isoliert in ca. 80proz. Ausbeute 1.1'-Dihydroxy-dicyclohexylperoxyd (4), F_p und Misch- F_p [3] 65 bis $66^\circ C$.

Eingegangen am 2. Januar 1963 [Z 424]

[1] Ernst Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 807 (1961); R. Appel u. W. Büchner, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

[2] Zur Hydrierwirkung des Diimids: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353; E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto, Tetrahedron Letters 1961, 347; E. E. van Tamelen u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725; 3729 (1961).

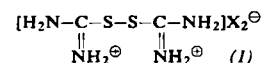
[3] N. A. Milas, S. A. Harris u. P. C. Panagiotakos, J. Amer. chem. Soc. 61, 2431 (1939).

Über Formimidoester-disulfide

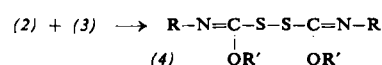
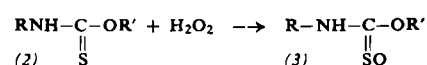
Von Priv.-Doz. Dr. W. Walter und Dipl.-Chem. K.-D. Bode

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

Die durch Oxydation von Thioharnstoff erhältlichen Salze des Formamidindisulfids (1) sind bekannt.



Wir fanden nun, daß N-monosubstituierte Thionurethane (2) mit Wasserstoffperoxyd zu Formimidoester-disulfiden (4) oxydiert werden können. Das bei dieser Reaktion intermediär auftretende Thionurethan-S-oxyd (3) kann chromatographisch mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden.



(4a) $R' = C_2H_5$; $F_p = 98^\circ C$

(4b) $R' = C_3H_7$; $F_p = 88-90^\circ C$

$R = C_6H_5$

Außer (4a) und (4b) bildeten sich durch oxydative Entschwefelung die entspr. Urethane. Daß auch bei tertiären Thionurethanen ein S-Oxyd als Zwischenstufe auftritt, konnte durch eine bei der Oxydation von N,N-Dimethyl-O-[o-nitrophenyl]thionurethan auftretende rotbraune Färbung mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden. Es handelt sich hier um das schon von Billeter vermutete „labile Superoxyd“ [1].

Es ist bemerkenswert, daß die von den N-monosubstituierten Thionurethanen abgeleiteten Disulfide (4) in freier Form stabil sind, während bei den analogen Verbindungen des Thioharnstoffs (1) nur die Salze dargestellt werden können.

Eingegangen am 14. Januar 1963 [Z 429]

[1] O. Billeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1853 (1910).

Über die Einwirkung von Chloramin auf o-substituierte Phenole

Von Prof. Dr. W. Theilacker, Dr. K. Ebke, Dipl.-Chem. L. Seidl und Dipl.-Chem. S. Schwerin

Institut für organische Chemie der TH Hannover

Aus Phenolaten in geschmolzenen Phenolen erhält man mit Chloramin im Falle der 2.6-disubstituierten Phenole farblose, gut kristallisierte, beständige und im Vakuum destillierbare Substanzen [1], die wir auf Grund ihrer Eigenschaften und ihrer Umlagerung durch Mineralsäuren als O-Arylhydroxylamine betrachtet haben. Die daraus mit Mineralsäure entstehenden Produkte sind stickstoff-frei und enthalten zwei Sauerstoffatome mehr; auf Grund ihrer Eigenschaften und des oxydativen Abbaues wurde ihnen die Konstitution von 2-Hydroxy-2.6-dialkyl-cyclohexandionen-(1.3) zuerteilt [2].

Eingehende Untersuchungen ergaben jetzt, daß die letzteren Verbindungen Derivate des γ -Butyrolactons (z. B. (1)) sind, wie vor allem aus dem Reduktionsprodukt nach Clemmensen, einem dialkylierten γ -Butyrolacton (2) hervorging.

