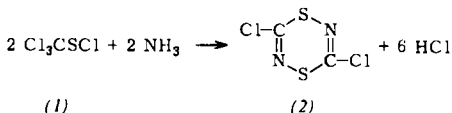


3.6-Dichlor-1.4-dithia-2.5-diazin

Von fil. lic. A. Senning

Chemisches Institut der Universität Aarhus,
Aarhus, Dänemark

Während Trichlormethansulfenylchlorid (1) mit NH₃ im allg. unübersichtlich reagiert (es werden kleine Mengen stickstoff-freier Produkte erhalten, die nicht näher charakterisiert wurden), lieferte die Umsetzung im Zweiphasensystem Benzol/Wasser in 9% Ausbeute 3.6-Dichlor-1.4-dithia-2.5-diazin (2), Fp = 200,5 bis 201,5°C (aus Benzol).



Die farblose kristalline Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln (außer Benzol) außerordentlich schwerlöslich. Die Analysenergebnisse, die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und das linienarme IR-Spektrum stehen mit der Formel C₂Cl₂N₂S₂ und der hochsymmetrischen Struktur (2) im Einklang.

Eingegangen am 1. April 1963 [Z 482]

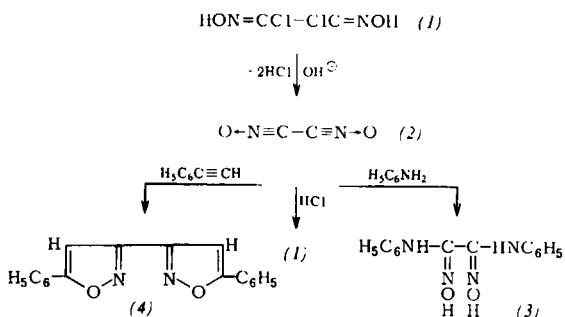
Dicyandi-N-oxyd

Von Prof. Dr. Ch. Grundmann

Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, USA

Lösungen oder Suspensionen von Oxaldichlordioxim (1) in nicht mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmitteln ergeben mit schwachen wäßrigen Alkalien Lösungen des äußerst reaktionsfähigen Dicyandi-N-oxyds (2), (Dioxodicyan, Oxalbisnitriloxyd). Das IR-Spektrum von (2) zeigt zwei Hauptbanden bei 2190 und 1235 cm⁻¹, wie sie für Nitriloxys charakteristisch sind [1]. Im UV-Spektrum frisch dargestellter Lösungen (n-Hexan) findet man drei Maxima bei 312, 295, 262 mμ, jedoch ändert sich das Spektrum rasch infolge Polymerisation. (2) ist kaum mit Ätherdämpfen flüchtig, es riecht zugleich nach Brom und Formaldehyd. Die Dämpfe rufen anhaltende und schmerzhaft Reizungen der oberen Luftwege hervor. Es konnten bisher nur feste, gelbliche bis rosa Polymere isoliert werden, die beim Erhitzen detonieren.

Bei 0°C sind verd. Lösungen von Dicyandi-N-oxyd mehrere Stunden haltbar. Charakteristische Reaktionen [2]: a) Mit Chlorwasserstoff wird (1) (Fp = 204°C, Zers.) zurückgebildet; b) mit Anilin entsteht Oxaldianilid-dioxim (3) (Fp = 218°C, Zers.) [3]; c) Phenylacetylen addiert zu 5.5'-Diphenyl-3.3'-bis-isoxazol (4) (Fp = 198°C) [4].



Bei aromatischen Nitriloxys wurden Reaktionen vom Typ a) und b) bisher nicht beobachtet. Dicyandi-N-oxyd gibt sehr leicht 1.3-dipolare Additionen [5, 6] mit ungesättigten Systemen aller Art und addiert Amine und Säuren. (2) als difunktionelle Verbindung reagiert mit difunktionellen Addenden, z. B. Diolefinen, Diacetylenen und Diaminen zu neuartigen Polymeren.

Eingegangen am 25. Januar 1963 [Z 481]

Auf besonderen Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

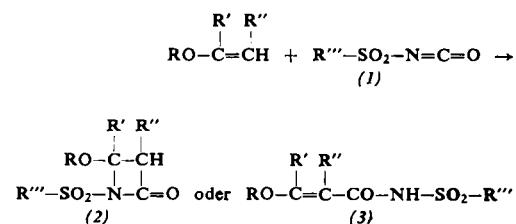
- [1] R. H. Wiley u. B. J. Wakefield, J. org. Chemistry 25, 546 (1960).
- [2] Im Formelbild wird nur eine der mesomeren Grenzstrukturen berücksichtigt.
- [3] W. Steinkopf u. B. Jürgens, J. prakt. Chem. [2] 83, 458 (1911).
- [4] A. Quilico, G. Gaudiano u. A. Ricca, Gazz. chim. ital. 87, 638 (1957).
- [5] Zahlreiche Arbeiten von A. Quilico u. Mitarb. in Gazz. chim. ital. seit 1950, zuletzt N. Barbulescu, P. Grünanger, M. R. Langella u. A. Quilico, Tetrahedron Letters 1961, 89.
- [6] R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357; R. Huisgen u. W. Mack, Tetrahedron Letters 1961, 583; R. Huisgen u. E. Anneser, ibid. 1961, 587; R. Huisgen, W. Mack u. E. Anneser, Angew. Chem. 73, 656 (1961).

Die Reaktion von N-Carbonyl-sulfonsäureamiden mit Vinyläthern

Von Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. R. Gleiter

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

N-Carbonyl-sulfonsäureamide (1) [1] reagieren mit Vinyläthern sehr rasch und quantitativ zu N-substituierten 4-Alkoxy-acetidin-2-onen (2) oder zu N-substituierten β-Alkoxy-acryl-amiden (3).

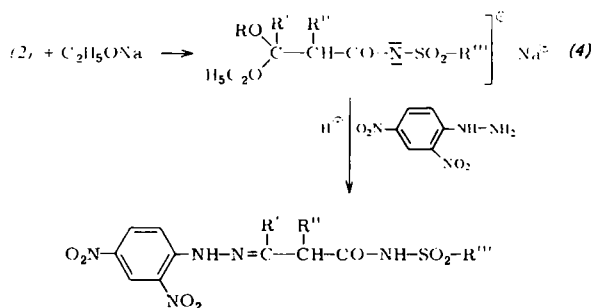


Substituenten				Reakt.-temp. [°C]	Produkt	Fp [°C]
R	R'	R''	R'''			
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃ -C ₆ H ₄	20	(2)	56-63
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃ -C ₆ H ₄	20	(3) + (2)	-
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃ -C ₆ H ₄	20	(2)	76-78
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃ -C ₆ H ₄	80	(3)	-
C ₄ H ₉	H	H	CH ₃ -C ₆ H ₄	20	(2) + (3)	-
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	Cl	15-17	(3)	-
			Dihydro-pyran	CH ₃ -C ₆ H ₄	20	(2) + (3)
			Dihydro-pyran	CH ₃ -C ₆ H ₄	80	(3)
			Dihydro-pyran	Cl	15-20	(3)
						65-70
						204-205
						88-90

Die Bildung von (2) oder (3) ist von den Substituenten sowie den Reaktionsbedingungen abhängig. Zähflüssige Öle erhält man häufig, wenn Gemische aus (2) und (3) entstehen, kristalline Verbindungen fast immer dann, wenn (2) oder (3) entsteht.

Die charakteristischen Carbonylfrequenzen für (2) liegen zwischen 1780 und 1800 cm⁻¹, für (3) zwischen 1670 und 1730 cm⁻¹.

(2) gibt mit Natriumäthylat Salze N-substituierter β,β -Dialkoxypionsäureamide (4), die mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Hydrazone bilden:



Eingegangen am 26. März 1963 [Z 479]

[1] DBP 817 602 (18. Okt. 1951), Erf.: H. Krzikalla; R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

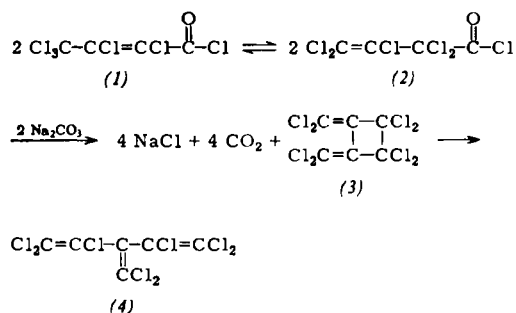
Eine neue Bis-perchlorallen-Synthese

Von Dr. G. Maahs,

Chemische Werke Hüls AG., Marl/Kreis Recklinghausen

Bis-perchlorallen (3) kann durch Dehydrochlorierung von Pentachlorpropen mit KOH in siedendem Toluol [1] oder mit $NaNH_2$ in flüssigem NH_3 [2] hergestellt werden. In geringer Ausbeute wird es auch beim Alkaliabbau des Perchlorcrotonsäure-äthylesters oder des Perchlorvinylessigsäure-äthylesters erhalten [3].

Aus Perchlorcrotonylchlorid (1) oder Perchlorvinylacetylchlorid (2) entsteht in Gegenwart von starken tertiären Basen (z.B. Triäthylamin) oder festem Na_2CO_3 ausschließlich Bis-perchlorallen.



Organische Verbindungen, in deren Gegenwart die Reaktion abläuft, sind (geordnet nach abnehmender Aktivität) z.B.: Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Formamid, Acetamid, Aceton, Furfurol, Acetessigester, Äthylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan. Die Reaktion mit Na_2CO_3 ist in Gegenwart der ersten Glieder der Reihe stark exotherm. Sie kann durch indifferente Lösungsmittel (Äther, Kohlenwasserstoffe) gemildert werden. Wärme beschleunigt die Reaktion in Gegenwart der letzten Glieder obiger Reihe stark. Bei den wasserlöslichen N-freien Zusatzstoffen (Aceton, Dioxan) wird die Reaktionsgeschwindigkeit auch durch Zusatz von Wasser erheblich gesteigert.

Das Bis-perchlorallen, Fp = 93°C (Äthanol), entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute. (3) (auch als $\delta\text{-C}_6\text{Cl}_8$ bezeichnet), lagert sich beim $1/2$ -stdg. Erhitzen auf 230°C quantitativ in das $\varepsilon\text{-C}_6\text{Cl}_8$ (4), Fp = 44°C, um.

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 485]

- [1] H. J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 421 (1914).
 [2] A. Roedig u. F. Bischoff, Naturwissenschaften 49, 448 (1962).
 [3] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 10 (1956).

Darstellung von metallischem Promethium

Von Dr. F. Weigel

Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

Metallisches Promethium – Element 61 – konnte erstmals durch Reduktion von PmF_3 mit Lithium im Hochvakuum erhalten werden.

Als Ausgangsmaterial diente „Processed Promethium“ der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory. Die Substanz enthielt neben ca. 50 Curie (~ 60 mg) ^{147}Pm noch etwa 50 mg Sm, 40 mg Nd sowie etwa 7 mg ^{241}Am . Die Lanthaniden wurden an Dowex 50 \times 12 durch Elution mit 0,5 M Ammonium- α -hydroxy-isobutyratlösung bei pH = 3,5 und 87°C abgetrennt; das Am konnte durch Absorption an Dowex 1 \times 10 und Elution des Pm mit 8 M Ammonium-rhodanidlösung abgetrennt werden. Aus der violettrosa Lösung von Pm^{3+} in HNO_3 , die nach der Trennung noch ca. 17 Curie ^{147}Pm enthielt, wurden aliquote Mengen von je 100 λ entnommen (entspr. je 345 μg ^{147}Pm). Mit HF wurde das violettstichig-rosa PmF_3 gefällt, mehrmals mit dest. Wasser ausgewaschen, abzentrifugiert und die überstehende Lösung abpipettiert. Nach zweitägigem Trocknen über P_2O_5 war das PmF_3 zu einer kompakten Pastille geschrumpft.

Die Pastille wurde in den Innenkorb eines Tantaltiegel-systems [1, 2] gebracht, etwa die zehnfache Menge Lithium in den Außentiegel gegeben, das Ganze mit einem Tantalstopfen verschlossen und in den Rezipienten einer Hochvakuumapparatur eingehängt. Bei $2,7 \cdot 10^{-6}$ Torr wurde mit einem Induktions-Heizsender aufgeheizt. Bei 750°C effundierte überschüssiges Li aus dem Tiegel ab. Der Tiegel wurde anschließend je 2 Min. auf 800°C, 980°C und 1090°C gehalten, dann in einer Std. auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit dem Mikroskop untersucht. Promethiummetall hatte sich als kompakter, mit den Tantaldrähten des Innenkorbs verschmolzener Regulus abgeschieden, der wie ein Neodymregulus der in Blindversuchen erhaltenen Art aussah, Fp $\sim 1080 \pm 10^\circ\text{C}$.

Wegen der hohen Radioaktivität des Promethiums (940 mC/mg) wurde in einer Berkeley-Glovebox und in einer Spezialglovebox für Hochvakuum (Pianobox) gearbeitet.

Eingegangen am 8. April 1963 [Z 480]

- [1] D. B. McWhan: Dissertation, Universität von Californien, Berkeley 1961, Report UCRL-9695 (Mai 1961).
 [2] D. B. McWhan, B. B. Cunningham u. J. C. Wallmann, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1025 (1962).

BaSi₂, eine Phase mit isolierten Si₄-Tetraedern

Von Dr. Herbert Schäfer, cand. chem. K. H. Janzon und Prof. Dr. Armin Weiß

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Das erstmals von Wöhler und Schuff [1] aus BaSi und Si dargestellte BaSi₂ erhält man in Form von analysenreinen, rhombisch-dipyramidalen Einkristallen, wenn Ba und Si in stöchiometrischen Mengen in einer Edelgasatmosphäre bei 1150°C geschmolzen und anschließend langsam abgekühlt werden (Ba gef. 70,4%, ber. 70,9%; Si gef. 28,0%, ber. 29,1%).

Im Gegensatz zu SrSi[2] und BaSi [3], die mit CaSi [4] isotyp sind, bilden die Si-Atome im BaSi₂ keinen Schichtverband wie im CaSi₂ [5], sondern isolierte Si₄-Tetraeder. Die Si-Si-Abstände innerhalb dieser Tetraeder betragen 2,34 Å, 2,37 Å, 2,37 Å, 2,41 Å, 2,48 Å und 2,48 Å. Die Winkel $\angle \text{Si-Si-Si}$ liegen zwischen 57° und 62°. Die Abstände innerhalb eines Tetraeders sind von der gleichen Größe wie in elementarem Silicium (2,34 Å), in den Si-Si-Si -Ketten von CaSi (2,47 Å),