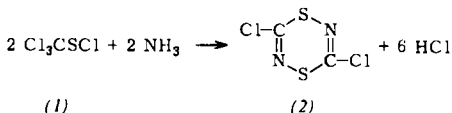


## 3.6-Dichlor-1.4-dithia-2.5-diazin

Von fil. lic. A. Senning

Chemisches Institut der Universität Aarhus,  
Aarhus, Dänemark

Während Trichlormethansulfenylchlorid (1) mit NH<sub>3</sub> 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 C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und der hochsymmetrischen Struktur (2) im Einklang.

Eingegangen am 1. April 1963 [Z 482]

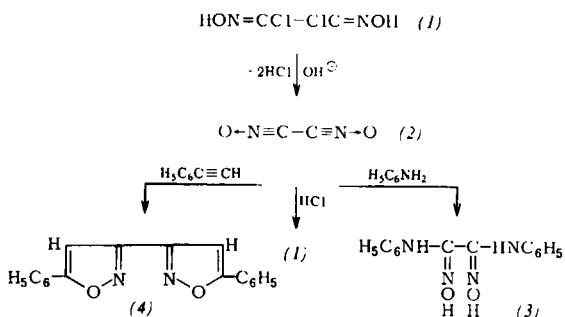
## Dicyandi-N-oxyd

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<sup>-1</sup>, 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.

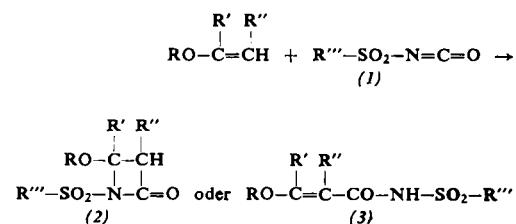
- [1] R. H. Wiley u. B. J. Wakefield, J. org. Chemistry 25, 546 (1960).
- [2] Im Formelbild wird nur eine der mesomeren Grenzstrukturen berücksichtigt.
- [3] W. Steinkopf u. B. Jürgens, J. prakt. Chem. [2] 83, 458 (1911).
- [4] A. Quilico, G. Gaudiano u. A. Ricca, Gazz. chim. ital. 87, 638 (1957).
- [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 <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	(2)	56-63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	(3) + (2)	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	(2)	76-78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	(3)	-
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20	(2) + (3)	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	15-17	(3)	-
			Dihydro-pyran	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(2) + (3)	65-70
			Dihydro-pyran	CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(3)	204-205
			Dihydro-pyran	Cl	(3)	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<sup>-1</sup>, für (3) zwischen 1670 und 1730 cm<sup>-1</sup>.