

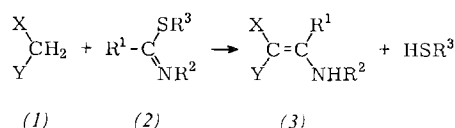
Kondensation von aktiven Methylen-Verbindungen mit Isothioamid-Gruppen

Von Dr. K. Hartke [*]

Instituto Central de Quimica, Universität Concepcion (Chile)

Enoläther mit aktivierenden Gruppen ($-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $>\text{C}=\text{O}$) in β -Stellung bilden mit Aminen Aminomethylen-Verbindungen (3) [1]. Diese erhält man sehr leicht direkt durch Kondensation von aktiven Methylengruppen (1) mit Verbindungen (2), welche die Gruppe $-\text{N}=\text{C}-\text{SR}$ enthalten (Isothioamide, Isothioharnstoffe, Iminothiokohlensäureester).

Die Kondensation erfolgt ohne Katalysator beim Mischen der Komponenten in einem Lösungsmittel, z. B. Alkohol



(3)	X	Y	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	$-\text{CN}$	$-\text{CN}$	$-\text{CH}_3$	Benzyl	114–115	86
(b)	$-\text{CN}$	$-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{H}$	Cyclohexyl	116–117	62
(c)	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	Cyclohexyl	87–88	57
(d)	$-\text{CN}$	$-\text{CN}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}_3$	165–166	83
(e)	$-\text{CN}$	$-\text{CN}$	$-\text{SCH}_3$	$-\text{CH}_3$	120–121	85

oder Äther. Mit besonders reaktionsfähigen Methylengruppen, z. B. der des Malodinitrils oder des dimeren Malodinitrils, verläuft die Reaktion häufig exotherm. In anderen Fällen läßt man einige Stunden bis Tage bei Raumtemperatur stehen oder erhitzt etwas auf dem Wasserbad. Auf diese Weise wurden u. a. die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen erhalten (Strukturbeweis durch Elementaranalyse und IR-Spektrum; unabhängige Synthese von (3e) [2]).

Eingegangen am 16. Juli 1964 [Z 786]

[*] Neue Anschrift: Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn.

[1] L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 297, 65 (1897).

[2] Vgl. R. Gompper u. W. Töpff, Chem. Ber. 95, 2871 (1962).

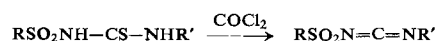
Sulfonylcarbodiimide

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Upjohn Company, Carwin Research Laboratories, North Haven, Connecticut (USA)

Vor kurzem formulierte Aumüller [1] Sulfonylcarbodiimide als Zwischenprodukte bei der Reaktion von Chloramin-T und Cyclohexylisocyanid. Da die Sulfonylcarbodiimide weder isoliert noch genügend charakterisiert werden konnten, nahm der Autor an, daß es sich um sehr reaktionsfähige Verbindungen handelt, die augenblicklich polymerisieren.

Wir haben gefunden, daß Sulfonylcarbodiimide aus Sulfonylthioharnstoffen und Phosphorpentachlorid oder besser Phosgen in guter Ausbeute zugänglich sind (siehe Tabelle).



Die Struktur der Sulfonylcarbodiimide wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie sichergestellt. Alle Verbindungen zeigten die charakteristische $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ Absorption in der Region für kumulierte Doppelbindungen bei 4,58 bis

4,6 μ . Der Einfluß der polaren Sulfongruppe verursacht eine Verschiebung der Absorptionsbande (Carbodiimide absorbieren bei 4,7 μ). Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen der Sulfonylisothiocyanate. In diesen Verbindungen verursacht die polare Sulfongruppe eine Verschiebung der IR-

R	R'	Kp [°C/mm]	$n_D^{24,5}$	Ausb. [%]
CH_3	C_2H_5	98–100/0,5	1,4830	68,0
CH_3	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	92/0,25	1,4812	73,3
CH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	103–105/0,3	1,4798	79,5
C_6H_5	C_2H_5	139–144/0,2	1,5500	47,6
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	147–151/0,25	1,5475	40,2
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	151–155/0,1	1,5380	40,0
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	159–162/0,2	1,5412	47,3

Absorption im entgegengesetzten Sinne: Sulfonylisothiocyanate absorbieren bei 5,25 μ , Isothiocyanate bei 4,9 μ . Erstaunlicherweise sind die Sulfonylcarbodiimide recht beständig. Während aliphatische Carbodiimide mit primären

Alkylgruppen, z. B. Di-n-butylcarbodiimid, innerhalb weniger Tage polymerisieren, sind die aliphatischen Sulfonylcarbodiimide anscheinend unbegrenzt haltbar. Vermutlich ist die Basizität beider N-Atome stark herabgesetzt. So reagieren Sulfonylcarbodiimide im Gegensatz zu Carbodiimiden [2] auch nicht mit Phosgen.

Eingegangen am 13. Juli 1964 [Z 782]

[1] W. Aumüller, Angew. Chem. 75, 857 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 616 (1963).

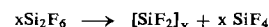
[2] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 28, 1427 (1963).

Siliciumdifluorid $[\text{SiF}_2]_x$

Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dr. K.-P. Ehlers

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Nachdem es gelungen war, $[\text{SiBr}_2]_x$ [1] und $[\text{SiCl}_2]_x$ [2] zu synthetisieren, galt unser Interesse dem $[\text{SiF}_2]_x$, das analog zur Disproportionierung der Hexahalogen-disilane in SiX_2 und $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ [3–5] auf dem Wege



dargestellt werden sollte. Orientierende Versuche [6] zeigten die prinzipielle Möglichkeit, doch waren die Analysen der Produkte nicht eindeutig.

Es zeigte sich im Gaschromatogramm, daß das nach [7] durch Fluorierung von Si_2Cl_6 mit ZnF_2 gewonnene Si_2F_6 stets durch SiCl_3F und SiCl_4 verunreinigt war, die destillativ kaum voneinander getrennt werden konnten. Durch präparative Gaschromatographie gelang die Reindarstellung des Si_2F_6 (Identifizierung durch Analyse und IR-Spektrum). Wurde Si_2Br_6 statt Si_2Cl_6 mit ZnF_2 fluoriert, so entstanden destillativ trennbare Gemische.

Reines Si_2F_6 wurde bei 700°C im Hochvakuum pyrolysiert, wobei neben SiF_4 das in flüssiger Luft auskondensierende gelbe, feste SiF_2 entstand. Oberhalb -80°C polymerisierte dieses zu farblosem $[\text{SiF}_2]_x$. Beide Produkte sind äußerst feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlich.

Zu gleichen Produkten führte die Reaktion von SiF_4 mit Silicium bei 1200°C im Quarzrohr, wie dies bereits in einer Patentanmeldung [8] beschrieben war. Das so erhaltene Siliciumdifluorid enthielt allerdings Sauerstoff (wohl aus Gefäßmaterial Quarz) $[\text{Si}:\text{F}:\text{H}_\text{A}:\text{O} = 1:1,75:1,75:0,32]$, während aus Si_2F_6 dargestelltes $[\text{SiF}_2]_x$ die Werte $\text{Si}:\text{F}:\text{H}_\text{A} = 1:2,03:1,90$ ergab (H_A = mit Lauge entwickelter Wasserstoff in Atom H/Atom Si).

Eingegangen am 31. Juli 1964 [Z 798]

- [1] M. Schmeißer u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).
 [2] M. Schmeißer u. P. Voss, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; P. Voss, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1961; Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962; P. W. Schenk u. H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; H. Bloching, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.
 [3] C. J. Wilkins, J. chem. Soc. (London) 1953, 3409.
 [4] G. Urry u. A. Kaczmarczyk, Angew. Chem. 72, 387 (1960); J. Amer. chem. Soc. 82, 751 (1960).
 [5] U. Wannagat u. F. Vielberg, unveröffentlicht; F. Vielberg, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1956.
 [6] M. Schmeißer u. J. Kreuder, unveröffentlicht; J. Kreuder, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1960.
 [7] W. C. Schumb u. E. L. Gamble, J. Amer. chem. Soc. 54, 583 (1932).
 [8] D. C. Pease, US-Pat. 2840588 (E. I. Du Pont de Nemours u. Co.), 1958; Chem. Abstr. 1958, 19245c.

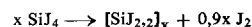
Siliciumdijodid $[\text{SiJ}_2]_x$

Von Prof. Dr. M. Schmeißer und Dipl.-Chem. K. Friederich

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Im Anschluß an die Darstellung von $[\text{SiBr}_2]_x$ [1], $[\text{SiCl}_2]_x$ [2] und $[\text{SiF}_2]_x$ [3] wurde das bisher unbekannte $[\text{SiJ}_2]_x$ [4, 5] auf drei Wegen synthetisiert:

1. Beim Überleiten von SiJ_4 über Silicium im Hochvakuum bei 800 bis 900°C entsteht mit ca. 1 % Ausbeute (bezogen auf SiJ_4) ein fester spröder, amorpher, gelbroter Körper der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_2]_x$.
2. Die Pyrolyse von SiJ_4 unter den gleichen Bedingungen liefert das gleiche sehr hydrolyseempfindliche und in Benzol lösliche Produkt, das sich in trockener Luft unter Jodausscheidung braun färbt und beim Erhitzen mit Sauerstoff zu SiO_2 und Joddämpfen verbrennt.
3. Bei der Einwirkung einer Glimmentladung auf SiJ_4 -Dämpfe im Hochvakuum wird mit einer Ausbeute von 60 bis 70 % (bezogen auf SiJ_4) ein festes, amorphes, gelbrötliches, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliches Siliciumsubjodid der Zusammensetzung $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ in Mengen von 60 bis 90 g pro Ansatz erhalten.



Die Pyrolyse dieser Substanz bei 220 bis 230°C im Hochvakuum führt zu einem dunkelroten $[\text{SiJ}_2]_x$, wobei gleichzeitig SiJ_4 und SiJ_6 entstehen.

Die chemischen Eigenschaften der so gewonnenen Verbindungen $[\text{SiJ}_2]_x$ stimmen – bis auf die Löslichkeit in Benzol – überein.

Die Pyrolyse von $[\text{SiJ}_2]_x$ bei 350°C im Hochvakuum ergibt SiJ_4 , SiJ_6 und einen orangefarbenen, spröden Festkörper der Zusammensetzung $[\text{SiJ}]_x$. $[\text{SiJ}_2]_x$ reagiert mit Chlor oder Brom zwischen -30°C und $+25^\circ\text{C}$ zu benzollöslichen, gemischten Siliciumsubhalogeniden wie $[\text{SiClJ}]_x$ und $[\text{SiBrJ}]_x$.

Bei höheren Temperaturen werden die Si–Si-Ketten durch Chlor oder Brom bei gleichzeitiger völliger Substitution des Jods gespalten. Man erhält Verbindungen vom Typ $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ ($n = 2-6$ bei Cl, $n = 2-5$ bei Br; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). $[\text{SiJ}_2]_x$ reagiert mit Jod bei 90 bis 120°C im Bombenrohr vollständig zu SiJ_4 und SiJ_6 .

Das bisher schwer zugängliche $[\text{SiJ}_2]_x$ läßt sich nunmehr durch Pyrolyse von $[\text{SiJ}_{2,2}]_x$ oder $[\text{SiJ}_2]_x$ sowie durch Reaktion dieser Verbindungen mit Jod in beliebiger Menge darstellen und kann durch Sublimation im Hochvakuum einfach und sauber vom SiJ_4 getrennt werden.

Eingegangen am 31. Juli 1964 [Z 799]

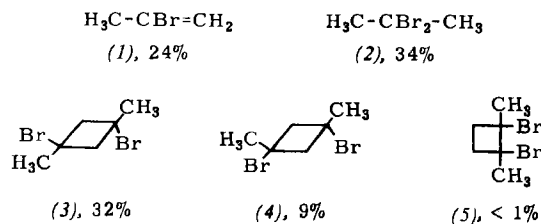
- [1] M. Schmeißer u. M. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 11b, 278 (1956).
 [2] M. Schmeißer u. P. Voss, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; P. Voss, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1961; Dissertation Technische Hochschule Aachen 1962; P. W. Schenk u. H. Bloching, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; H. Bloching, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1961.
 [3] M. Schmeißer u. K.-P. Ehlers, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.
 [4] C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 203, 244 (1880).
 [5] R. Schwarz u. A. Pflugmacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1062 (1942).

Elektrophile Cyclodimerisierung von Methylacetylen durch Bromwasserstoff [1]

Von Dr. K. Griesbaum

Central Basic Research Laboratory, Esso Research and Engineering Company, Linden, New Jersey (USA)

Die Reaktion von Bromwasserstoff mit Methylacetylen liefert nicht nur das klassische Diaddukt 2,2-Dibrompropan (2) [2], sondern mindestens vier weitere Komponenten im angegebenen Verhältnis [3].



Nach weitgehender Abtrennung der konventionellen Addukte (1) und (2) durch Vakuumdestillation konnte das Gemisch der Cyclodimerisierungsprodukte (3) und (4) kristallisiert werden. Trennung dieses Gemisches durch präparative Gaschromatographie lieferte reines (3) und (4).

(3) wurde durch Vergleich seiner physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften mit denen eines authentischen Präparates [1] identifiziert.

Der Strukturbeweis für (4), $\text{Fp} = 75-76^\circ\text{C}$, beruht auf folgenden Daten: Elementaranalyse ergab die empirische Formel $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})_n$. Das Massenspektrum zeigte ein für Dibromide typisches Triplett [4] für das Molekülion ($m/e = 240, 242, 244$; relative Intensitäten 1:2:1) und spricht somit für die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2$. IR- und NMR-Spektren enthielten keine Hinweise auf eine Doppelbindung. Das NMR-Spektrum zeigte ein Singlett bei $\tau = 8,12$ mit der relativen Intensität 3 und ein Quartett, zentriert bei $\tau = 6,81$ [5] mit der relativen Intensität 2.

(5) konnte nicht rein isoliert werden. Analyse durch Gaschromatographie und Massenspektroskopie [6] zeigte jedoch, daß es ein Dibromid ist mit dem gleichen Molekülion und den gleichen Bruchstückionen wie (3) und (4). Wir nehmen daher an, daß (5) ein 1,2-Dibrom-1,2-dimethylcyclobutan ist.