

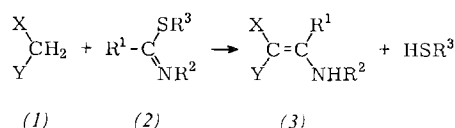
Kondensation von aktiven Methylen-Verbindungen mit Isothioamid-Gruppen

Von Dr. K. Hartke [*]

Instituto Central de Quimica, Universität Concepcion (Chile)

Enoläther mit aktivierenden Gruppen ($-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, >C=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).

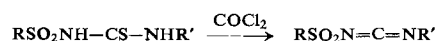
Sulfonylcarbodiimide

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).

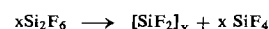
[2] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 28, 1427 (1963).

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.