

troskopisch bestimmten Radikalkonzentrationen und dem osmotisch ermittelten Polymerisationsgrad der Polymeren ergibt sich, daß im Mittel etwa jeder dritte bis vierte Grundbaustein eine Radikalstelle trägt; jedes Makromolekül enthält etwa hundert ungepaarte Elektronen.

Eingegangen am 4. Juli 1966 [Z 290]

[\*] Wir schlagen diese Bezeichnung in Analogie zu Di- und Tri-radikalen für makromolekulare Stoffe vor, die Radikalstellen an zahlreichen Grundbausteinen besitzen; der Begriff Makroradikal sollte dagegen Makromolekülen vorbehalten bleiben, die nur eine (meist endständige) Radikalstelle aufweisen.

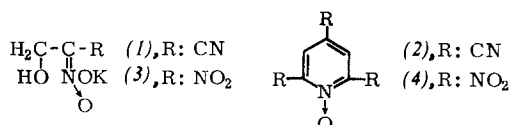
[1] D. Braun, W. Neumann u. J. Faust, Makromolekulare Chem. 85, 143 (1965).

## Synthese von 2,4,6-Tricyanpyridin-N-oxid aus Nitroacetonitril

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dr. H.-U. Alles

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie – Technische Hochschule, Clausthal-Zellerfeld

Um zu einem weiteren „geschützten“  $\alpha$ -Nitroacrylsäure-Derivat<sup>[1]</sup> zu gelangen, setzten wir Kalium-aci-nitroacetonitril (aus Nitroacetonitril in absolutem Äther und der äquivalenten Menge einer 4 N Kaliummethylat-Lösung in absolutem Methanol; Fp (Zers.) = 150–155 °C) in 40-proz. wäßriger Lösung mit der ca. zweifachen Molmenge Formalinlösung bei Raumtemperatur um und isolierten Kalium-2-aci-nitro-3-hydroxypropionitril (1) durch Eindampfen im Vakuum [Ausb. 75 %, Fp (Zers.) = 118–120 °C (aus Methanol/Äther)]. (1) gab beim 24-stündigen Stehenlassen mit dem siebenfachen Volumen 2 N Schwefelsäure unter Entwicklung nitroser Gase 2,4,6-Tricyanpyridin-N-oxid (2) [Ausb. ca. 50 %, Fp = 222 °C (aus Aceton/Wasser)]. Die Struktur von (2) ergab sich aus Elementaranalyse, Molekulargewicht, NMR-Spektrum (nur ein scharfes Singulett bei  $\delta = 8,82$  ppm), Massenspektrum (Peak bei  $M-16 = 154$ ; für N-Oxide charakteristisch<sup>[2]</sup> [\*]) und IR-Spektrum.



Durch 3-stündige Reduktion von (2) mit Eisenpulver und Eisessig/Aceton bei 95 °C, Extraktion der basischen Komponenten mit Natronlauge/Äther/Aceton, Erhitzen des Rückstandes der ätherischen Lösung mit absolutem Methanol/HCl und Versetzen der eingedampften methanolischen Lösung mit Kaliumcarbonat erhält man den bekannten Pyridin-2,4,6-tricarbonsäure-trimethylester in ca. 60-proz. Ausbeute. Wie Bildungsweise, IR- und NMR-Spektrum zeigen, ist die bereits von Duden und Ponndorf<sup>[3]</sup> aus Kalium-2,2-aci-dinitroäthanol (3) und verdünnter Schwefelsäure erhaltene, seinerzeit in ihrer Struktur nicht aufgeklärte Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_7$  ebenfalls ein substituiertes Pyridin-N-oxid, nämlich (4). Die Verbindungen (2) und (4) sind starke Elektronenacceptoren und bilden z.B. mit Dimethylanilin tiefrote bzw. violette  $\pi$ -Komplexe.

Untersuchungen über Anwendungsbreite und Mechanismus dieser neuen Bildungsweise substituierter Pyridin-N-oxide, die vermutlich über Dewar-Pyridin-Derivate verläuft, sind im Gange.

Eingegangen am 29. Juli 1966 [Z 300]

[\*] Die Herren Prof. Dr. W. Lüttke und Prof. Dr. G. Spiteller, Göttingen, denen wir sehr für die Aufnahme der NMR- und Massen-Spektren danken, äußerten auf Grund der spektroskopischen

Befunde als erste die Vermutung, daß (2) ein symmetrisches Tricyanpyridin-N-oxid sei und nicht ein von uns angenommenes 3,5,7-Tricyanoxazepin.

[1] K.-D. Gundermann u. H.-U. Alles, Angew. Chem. 77, 812 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 788 (1965).

[2] T. A. Bryce u. J. R. Maxwell, Chem. Commun. 1965, 206.

[3] P. Duden u. G. Ponndorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2031 (1905).

## Darstellung von Bis-(trifluormethylthio)-chlor-methylsulfenylchlorid $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CCl}-\text{SCl}$ und Trifluormethylthio-chlorfluormethylsulfenylchlorid $\text{F}_3\text{CS}-\text{CFCl}-\text{SCl}$

Von Priv.-Doz. Dr. A. Haas und Dipl.-Chem. W. Klug

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Carbonylfluorid,  $\text{COF}_2$ , reagiert mit Alkalimetallfluoriden MF ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) in Acetonitril bei Raumtemperatur zu Trifluormethoxiden,  $\text{MOCF}_3$ <sup>[1]</sup>.

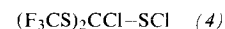
Wir fanden, daß nach der analogen Umsetzung von Thio-carbonylfluorid,  $\text{CSF}_2$ , mit CsF kein  $\text{CsSCF}_3$  isoliert werden kann. Vielmehr entsteht schon bei  $-44$  °C rasch unter quantitativem Verbrauch des  $\text{CSF}_2$  eine tiefrote Lösung. Durch fraktionierende Destillation erhält man daraus neben  $\text{CH}_3\text{CN}$  eine gelbe Flüssigkeit (1),  $K_p = 43$  °C, und als Hauptprodukt eine dunkelrote Flüssigkeit (2),  $K_p = 111$  °C. IR-Spektrum, Farbe und Siedepunkt weisen (1) aus als das „Pseudodimere“  $\text{F}_3\text{CS}-\text{CF}=\text{S}$  des  $\text{CSF}_2$  und (2) als Bis-(trifluormethyl)-trithiocarbonat,  $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{CS}$ <sup>[2]</sup>. Das eingesetzte CsF wird vollständig zurückerhalten.

Ohne Lösungsmittel bildet sich aus  $\text{CSF}_2$  und CsF schon bei einem Molverhältnis von 1:60 im zugeschmolzenen Rohr bei  $-78$  °C quantitativ ein weißes Pulver, welches sich bei Raumtemperatur allmählich in eine gelbe bis rote durchsichtige Masse umwandelt. Entfernt man die flüchtigen Anteile bei Raumtemperatur im Hochvakuum, so bleibt eine feste weiße Substanz zurück, welche in Chloroform löslich ist. Methanol fällt aus der Lösung ein zähes, gummiartiges Produkt. Quantitative Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergeben, daß es sich um polymeres  $\text{CSF}_2$  handelt<sup>[3]</sup>.

Bei 0 °C verläuft die Umsetzung von  $\text{CSF}_2$  mit CsF ohne Lösungsmittel äußerst rasch. Als alleiniges Produkt wird (2) gefunden.

Mit KF und  $\text{NH}_4\text{F}$  reagiert  $\text{CSF}_2$  analog, jedoch kann das Verhältnis MF/ $\text{CSF}_2$  nicht wie bei CsF in beliebigen Grenzen variiert werden. Außerdem verlaufen die Umsetzungen wesentlich langsamer und erst bei höheren Temperaturen.

Die Verbindungen (1) und (2) reagieren mit Chlor schon bei  $-60$  °C schnell und quantitativ zu den Sulfenylchloriden (3) und (4).



Diese Stoffe sind gelbe stechend riechende Flüssigkeiten, die durch Elementaranalysen, IR-Spektren und NMR-Messungen identifiziert und charakterisiert wurden.

(3):  $K_p = 113$  °C; IR:  $\nu_{\text{max}} = 1165$   $\text{cm}^{-1}$  (sst, br)<sup>[4]</sup>, 1102 (sst, br), 1039 (sst), 1012 (sh), 792 (sst), 528 (st), 467 (m), 410 (m).

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum besteht aus einem Dublett ( $\text{CF}_3$ ) und einem Quadruplett (CF) mit den chemischen Verschiebungen von  $\delta_{\text{CF}_3} = 38,1$  ppm,  $\delta_{\text{CF}} = 57,6$  ppm<sup>[5]</sup>, und der Kopplungskonstanten  $J_{\text{F}-\text{F}} = 22,0$  Hz. Die Ausgangsverbindung (1) zeigt ebenfalls ein Dublett und Quadruplett,  $\delta_{\text{CF}_3} = 42,97$  ppm,  $\delta_{\text{CF}} = -89,6$  ppm,  $J_{\text{F}-\text{F}} = 18,0$  Hz.

(4):  $K_p = 40$  °C/0,1 Torr; IR:  $\nu_{\text{max}} = 1745$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 1165 (sst, br), 1097 (sst, br), 1011 (sh), 801 (st), 754 (sst),