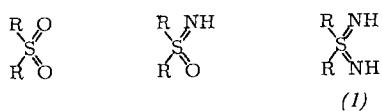


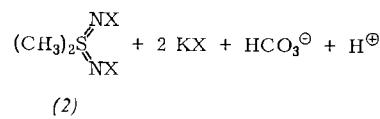
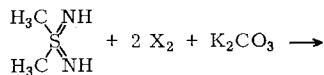
N,N'-Dihalogen-*S,S*-dimethylschwefeldiimid^[1]

Von R. Appel und D. Hänsgen^[*]

In der Reihe der isoelektronischen *O*- und *NH*-Verbindungen



sind die Dialkylschwefeldiimide (sulfodiimine) (1) erst seit kurzem bekannt^[2]. Wir fanden jetzt, daß sich die reaktionsfähigen *N,N'*-Dihalogen-*S,S*-dialkylschwefeldiimide (2) in zum Teil guter Ausbeute durch Halogenierung von (1) in mit Kaliumcarbonat gepufferter wässriger Lösung gewinnen lassen.



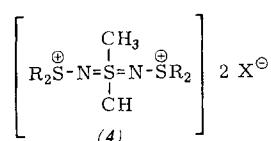
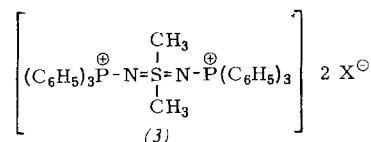
	X	Fp [°C]	Zers.-P. [°C]	Ausb. [%]
(2a)	Cl	58	60	19
(2b)	Br	150	152	76
(2c)	J	134–136		97

Darstellung von *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethylschwefeldiimid (2b):

Zu einer Lösung von 1,8 g *S,S*-Dimethylschwefeldiimid und 10,4 g Kaliumcarbonat in 400 ml Wasser läßt man unter Rühren innerhalb von 30 min 7,6 g Brom in 100 ml Methanol tropfen. Danach wird noch 30 min gerührt. Man filtriert die ausgeschiedene Dibromverbindung ab, wäscht mit wenig Wasser und Methanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 3,8 g.

N,N'-Dihalogenverbindungen der höheren Dialkylschwefeldiimide sind nach der gleichen Methode zugänglich. Als Lösungsmittel eignen sich für die Verbindungen (2a) und (2b) Methylchlorid, Essigester und Acetonitril, (2a) löst sich außerdem in Alkoholen und Nitromethan; (2c) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich.

Die Verbindungen (2a) bis (2c) zeigen das bekannte Verhalten von *N*-Halogenverbindungen. Das gilt für Halogenierungsreaktionen ebenso wie für Oxidationsreaktionen. Mit Phosphinen und Thioäthern reagieren sie unter nucleophiler Substitution, indem das Halogen als Anion austritt und die Salze (3) und (4) entstehen, deren Struktur durch Analyse und chemische Reaktionen bewiesen wurde. Der salzartige Charakter der Verbindungen (3) und (4) konnte durch Bestimmung des ionogenen Halogens und durch Leitfähigkeitsmessungen gesichert werden.



Größere Mengen (2a) sollten nicht hergestellt werden, da schon Mengen unter 1 g häufig bei 0 °C spontan explodieren. Die Verbindung (2b) detoniert auf Schlag, sie läßt sich aber wie (2c) monatelang unzerstört aufbewahren.

Eingegangen am 13. Oktober 1966, ergänzt am 31. Oktober 1966 [Z 363]

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. D. Hänsgen
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] XX. Mitteilung: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. — XIX. Mitteilung: R. Appel, H. Heinen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3118 (1966).

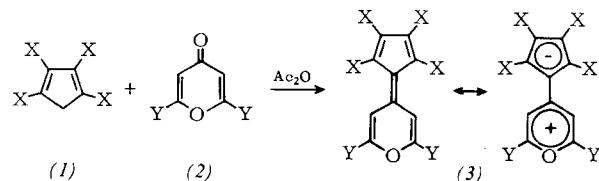
[2] R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

Synthese von substituierten Cyclopentadienylden-pyranen und von 7,8,9,10-Tetramethoxycarbonylsesquifulvalen

Von G. Seitz^[*]

Methylenaktive Verbindungen lassen sich mit 4-Pyronen in Acetanhydrid leicht zu Pyranylidien-Derivaten kondensieren^[1]. Diese Reaktion führt jedoch mit Cyclopentadien als CH-acider Komponente nicht zum Erfolg.

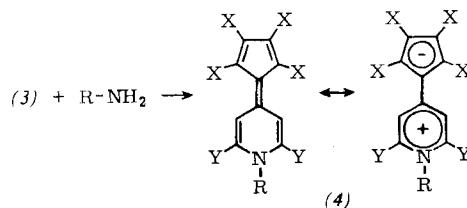
Wir fanden, daß substituierte Cyclopentadiene wie Tetrachlor-cyclopentadien (1a)^[2] und Cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethyleneester (1b)^[3] schon bei Raumtemperatur in Acetanhydrid mit 4-Pyronen (2a)–(2c) zu tiefroten Cyclopentadienylden-pyranen (3) reagieren. Die nach 12 Std. aus der Lösung ausgefallenen, kristallinen Verbindungen werden durch Umkristallisieren aus Acetonitril oder Dimethylformamid gereinigt.



	X	Y	Fp [°C]	λ_{\max} [mμ]	(log ε) [a]	Ausb. (%)
(3a)	Cl	CH ₃	>150 (Zers.)	425	(4,59)	45
(3b)	Cl	C ₆ H ₅	212	464	(4,57)	34
(3c)	COOCH ₃	CH ₃	227	456	(4,55)	52
(3d)	COOCH ₃	C ₆ H ₅	236	505	(4,59)	68
(3e)	COOCH ₃	Styryl	>150 (Zers.)	541	(4,67)	18
				452	(4,46) S	

[a] Gemessen in Methylchlorid. Es sind nur die längstwelligen Banden aufgeführt. S = Schulter.

Mit primären Aminen reagieren die Verbindungen (3) glatt unter Austausch des Sauerstoffs zu den *N*-substituierten Cyclopentadienylden-dihydropyridinen (4). Hierzu werden (3) und Amin in Dimethylformamid leicht erwärmt; nach

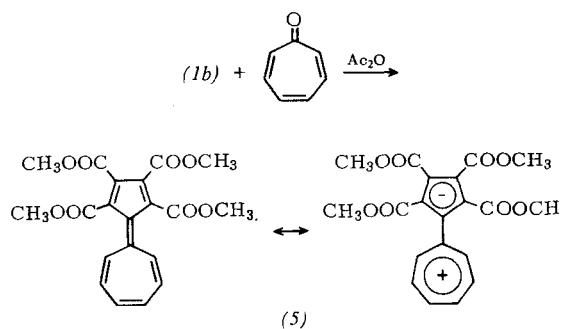


	X	Y	R	Fp [°C]	λ_{\max} [mμ]	(log ε)	Ausb. (%)
(4a)	Cl	CH ₃	CH ₃	>150 (Zers.)	432	(4,58)	48
(4b)	Cl	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	>170 (Zers.)	436	(4,64)	42
(4c)	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	238	424	(4,34)	25

dem Abkühlen kristallisieren die Dihydropyridin-Derivate (4) aus. Sie lassen sich aus Dimethylformamid, (4c) aus Methanol umkristallisieren.

Die Substitution des Sauerstoffs in (3) durch Schwefel mit Natriumsulfid oder -hydrogensulfid gelingt nicht. (1a) läßt sich jedoch ebenfalls in Acetanhydrid mit 2,6-Diphenyl-1-thiopyron zum (3b) entsprechenden Cyclopentadienyliden-thiopyran umsetzen (Ausb.: 43 %, Fp = 264 °C, λ_{\max} = 505 m μ , log ε = 4,55 in CH₂Cl₂).

Iso- π -elektronisch mit den Cyclopentadienyliden-pyreren und -dihydropyridinen ist das aus (1b) und Tropon auf gleicher Weise mit 60 % Ausbeute gewonnene 7,8,9,10-Tetramethoxycarbonyl-sesquiulvalen (5), das aus dem Reaktionsgemisch in Form permanganatfarbener, metallisch glänzender Nadeln auskristallisiert, Fp = 209 °C (Zers.), λ_{\max} = 540 m μ (log ε = 4,39), 251 (4,48) in CH₂Cl₂. Das NMR-Spektrum von (5) (in D₃CSOCD₃, Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt zwei scharfe Singulets (Intensität 6) bei 3,70



und 3,75 ppm für die 12 Methoxyprotonen. Das Signal für die sechs Protonen des Tropylium-Systems bei 8,46 ppm ist ein breites Singulett; es zeigt, daß die Wasserstoffatome nahezu äquivalent sind. Die Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken läßt auf einen hohen Beitrag der dipolaren Grenzstruktur am Grundzustand des Moleküls schließen.

Eingegangen am 26. Oktober 1966,
ergänzt am 6. Dezember 1966 [Z 366]

[*] Dr. G. Seitz

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

[1] L. L. Woods, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 (1958); M. Ohta, H. Kato, Bull. chem. Soc. Japan 32, 707 (1959); F. Eiden, Arch. Pharm. 293, 404 (1960); J. Kelemen u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 45, 1908 (1962).

[2] A. Roedig u. L. Hörrig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955); E. T. McBee, R. K. Meyers u. C. F. Baranauskas, J. Amer. chem. Soc. 77, 86 (1955).

[3] G. Seitz, Angew. Chem. 78, 680 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 670 (1966).

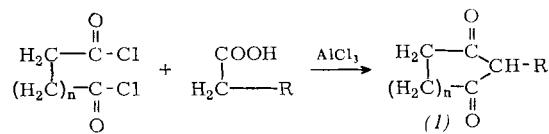
Synthesen von 2-Alkylcycloalkan-1,3-dionen durch Friedel-Crafts-Acylierungen

Von H. Schick, G. Lehmann und G. Hilgetag [*]

2-Alkylcyclopentan-1,3-dione sind wichtige Zwischenprodukte bei der Totalsynthese von Steroiden [1–3]. Sie wurden bisher in mehrstufigen Verfahren dargestellt [4–6].

Wir fanden, daß 2-Alkylcyclopentan-1,3-dione (1), n = 1, in einer einstufigen Reaktion durch Kondensation von Bernsteinsäuredichlorid mit Carbonsäuren unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Reaktion zu erhalten sind.

Bei Verwendung von Glutarsäuredichlorid an Stelle von Bernsteinsäuredichlorid entstehen 2-Alkylcyclohexan-1,3-dione (1), n = 2. Als Lösungsmittel für diese Synthese eignen sich Nitromethan, Nitrobenzol und 1,2-Dichloräthan.

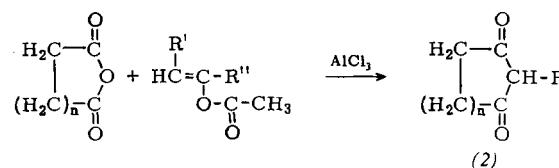


(1), R	n	Ausb. (%)	Fp (°C)
CH ₃	1	35 [a] 45 [b] 25 [c]	214–216
C ₂ H ₅	1	30 [b]	175–177
CH ₃	2	40 [b]	204–206

[a] In 500 ml 1,2-Dichloräthan.

[b] In 300 ml Nitromethan. [c] In 300 ml Nitrobenzol.

Bernsteinsäureanhydrid oder Bernsteinsäuredichlorid reagieren in ähnlicher Weise in einstufiger Reaktion mit den Enol-acetaten von Aldehyden, Methyl-alkylketonen, symmetrischen Dialkylketonen oder cyclischen Ketonen zu 2-Alkylcyclopentan-1,3-dionen (2), n = 1. In analoger Weise ergibt Glutarsäuredichlorid 2-Alkyl-cyclohexan-1,3-dione (2), n = 2.



(2), R	R'	R''	n	Reaktionszeit (Std.)	Ausb. (%)	Fp (°C)
CH ₃	CH ₃	H	1	1 [b]	15	214–216
	CH ₃	CH ₃	1 [a]	3,5 [b]	50	
	CH ₃	CH ₃	1	3 [c]	25	
	CH ₃	C ₂ H ₅	1	3 [b]	45	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2 [a]	3 [d]	45	204–206
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	1	1 [d]	15	177–179
	C ₂ H ₅	CH ₃	1	2 [d]	32	
	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	1	2 [d]	45	
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	1	3 [d]	45	180–182
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	1	2 [d]	25	155–157
(CH ₂) ₃ COOH		(CH ₂) ₃	1	2 [d]	12	165–167
(CH ₂) ₄ COOH		(CH ₂) ₄	1	2 [d]	12	153–155

[a] Dicarbonsäuredichlorid an Stelle des Anhydrids.

[b] In Nitromethan. [c] In Nitrobenzol. [d] In 1,2-Dichloräthan.

2-Methylcyclopentan-1,3-dion:

1. Zu einer Suspension von 320 g (2,4 mol) AlCl₃ in 300 ml Nitromethan gibt man unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß 155 g (1 mol) Bernsteinsäuredichlorid und 148 g (2 mol) Propionsäure. Das Gemisch wird 3 Std. auf 80 °C erhitzt, dann auf 10 °C abgekühlt und auf 500 g Eis gegossen. Nach Abkühlen auf etwa 0 °C wird das ausgeschiedene, rohe 2-Methylcyclopentan-1,3-dion abgesaugt, mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Aktivkohle aus Wasser umkristallisiert. – Die wäßrige Phase des Filtrats wird mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt kristallisiert nach Einengen eine zweite Fraktion. – Gesamtausbeute: 50 g (45 %).

2. Zu der Lösung von 264 g (2 mol) sublimiertem AlCl₃ und 100 g (1 mol) Bernsteinsäureanhydrid in 500 ml wasserfreiem Nitromethan gibt man unter Kühlung mit Eis und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 10 min 114 g (1 mol) Methyl-äthylketon-enolacetat, wobei die Temperatur auf 30–40 °C steigt. Das Gemisch wird 3,5 Std. auf 80 °C erhitzt, dann auf etwa 10 °C gekühlt und auf 400 g Eis gegossen. Das abgeschiedene rohe 2-Methyl-cyclopentan-1,3-dion wird abgesaugt, mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Zur Gewinn-