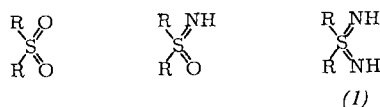


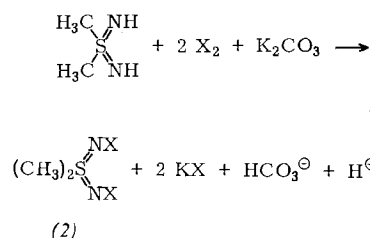
N,N'-Dihalogen-S,S-dimethylschwefeldiimid^[1]

Von R. Appel und D. Hänssgen^[*]

In der Reihe der isoelektronischen O- und NH-Verbindungen



sind die Dialkylschwefeldiimide (sulfodiimide) (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.

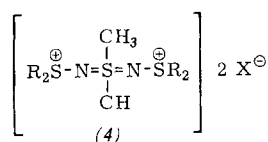
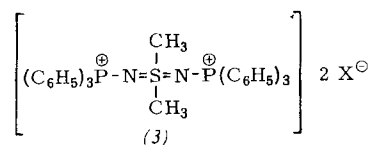


	X	Fp [°C]	Zers.-P. [°C]	Ausb. [%]
(2a)	Cl	58	60	19
(2b)	Br	150	152	76
(2c)	J		134–136	97

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 unzersetzt aufbewahren.

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

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. D. Hänssgen
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).

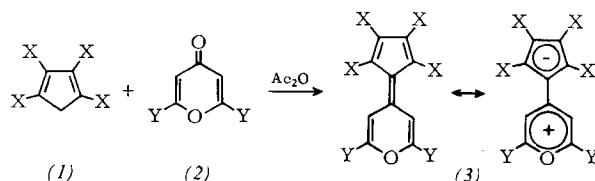
[2] R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

Synthese von substituierten Cyclopentadienylidenpyranen und von 7,8,9,10-Tetramethoxycarbonylsequifulvalen

Von G. Seitz^[*]

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

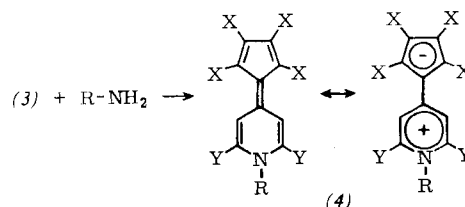
Wir fanden, daß substituierte Cyclopentadiene wie Tetrachlorcyclopentadien (1a)^[2] und Cyclopentadien-1,2,3,4-tetracarbonsäure-tetramethylester (1b)^[3] schon bei Raumtemperatur in Acetanhydrid mit 4-Pyronen (2a)–(2c) zu tiefgefärbigen Cyclopentadienylidenpyranen (3) reagieren. Die nach 12 Std. aus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



	X	Y	Fp [°C]	λ_{max} [m μ]	(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 Cyclopentadienyliden-dihydropyridinen (4). Hierzu werden (3) und Amin in Dimethylformamid leicht erwärmt; nach



	X	Y	R	Fp [°C]	λ_{max} [m μ]	(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