

nung einer weiteren Fraktion wird die wäßrige Phase des Filtrats mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Gesamtausbeute: 56 g (50%).

Eingegangen am 31. Oktober und 14. November 1966 [Z 353]

- [*] Dr. H. Schick, Dr. G. Lehmann und Prof. Dr. G. Hilgetag
 Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der
 Wissenschaften zu Berlin
 X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] T. B. Windholz u. M. Windholz, Angew. Chem. 76, 249 (1964);
 Angew. Chem. internat. Edit. 3, 353 (1964).

[2] L. Velluz, J. Valls u. G. Nomine, Angew. Chem. 77, 185
 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 181 (1965).

[3] C. H. Kuo, D. Taub u. N. L. Wendler, Angew. Chem. 77, 1142
 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1083 (1965).

[4] J. J. Panouse u. Ch. Sannié, Bull. Soc. chim. France 1955,
 1036.

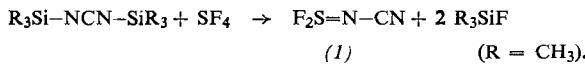
[5] H. Smith et al., J. chem. Soc. (London) 1964, 4472.

[6] R. Bucourt, A. Pierdet, G. Costerousse u. E. Toromanoff, Bull.
 Soc. chim. France 1965, 645.

N-Cyaniminoschwefeldifluorid

Von W. Sundermeyer [*]

Durch Umsetzung von Bis-trimethylsilyl-carbodiimid^[1] mit Schwefeltetrafluorid erhielten wir in glatter Reaktion das *N*-Cyaniminoschwefeldifluorid (1)^[2].



Das Produkt bildet sich mit quantitativer Ausbeute, wenn die Ausgangssubstanzen (je 0,2 mol, SF₄ in geringem Überschuß) im geschlossenen Gefäß (200 ml) ca. 2 Std. auf 50 °C erhitzt werden. Trimethylfluorosilan kann mit überschüssigem Schwefelhexafluorid durch Vakuumtieftemperaturdestillation abgetrennt werden, wobei (1) als wasserhelle Flüssigkeit rein zurückbleibt ($K_p = 58\text{ °C}/100\text{ Torr}$, $43\text{ °C}/49\text{ Torr}$; Dampfdruck: 14 Torr bei 20 °C). Der auf Normaldruck extrapolierte Siedepunkt ist 111 °C. Oberhalb 50 °C zersetzt sich die Verbindung teilweise unter Gelbfärbung. Schmelzpunkt: -34 °C. Molekulargewicht nach Dumas: 111.

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei $m/e = 110$ u.a. die typischen Bruchstücke FSNCN (96), SNCN (72), SF₂ (70) und SF (51) auf. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -48,1 ppm gegen CFCl₃ als äußerer Standard. Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt Absorptionen (mit der versuchsweisen Zuordnung) bei 2255 (st, ν_{as} NC—N) [3], 1463 (m), 1337 (sst, ν S=N), 844 (sst, ν SNCN), 764 (sst, ν_{as} SF), 725 (sst, ν sSF), 615 (m) und 527 (m). Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur und den Daten für das soeben auf anderem Wege dargestellte N-Chloriminoschwefeldifluorid [4].

Eingegangen am 7. November 1966 [Z 371]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-10

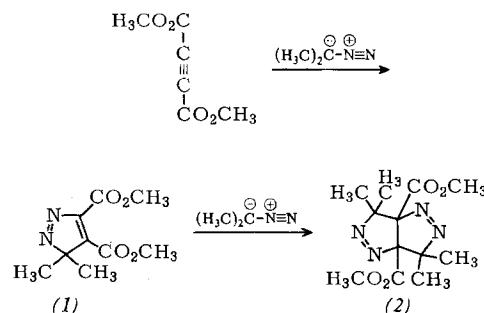
- [1] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962);
 Angew. Chem. internat. Edit. I, 112 (1962). Darstellung in Salzschmelzen: J. Stenzel u. W. Sundermeyer, Chem. Ber., im Druck.
 [2] Vgl. die erstmalige Einführung von Pseudohalogengruppen in fluorhaltige Verbindungen nach dieser Methode bei O. Glemser, U. Biermann u. M. Fild, Nachr. Chem. Techn. 14, 461 (1966).
 [3] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel.
 [4] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966).

08

Doppelte 1,3-dipolare Addition an einer Dreifachbindung zum Bicyclo[1.1.0]butan-System

Von M. Franck-Neumann [**]

Acetylene geben mit sekundären Diazoalkanen Pyrazolene^[1], die photochemisch zu Cyclopropenen führen können^[2]. Wir fanden, daß Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit dem sehr reaktiven 2-Diazopropan^[3] neben dem 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,5-dimethylpyrazolenin (1) das 1,5-Bis(methoxycarbonyl)-4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-tetraazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (2) ergibt:



Mit einem 2-Diazopropan-Überschuß gewinnt man (2), Fp = 59 °C, in 85-proz. Ausbeute unter folgenden Reaktionsbedingungen: Man gibt Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester tropfenweise zu einer roten, auf -20 °C gekühlten und schnell gerührten Diazopropanlösung in Äther/Xylol bis zur Entfärbung. Anschließend setzt man die 1,5-fache benötigte Menge Diazopropan in Äther/Xylol zu. Der Ansatz entfärbt sich beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur, wird filtriert und im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen.

(1) zeigt eine starke IR-Absorptionsbande bei 1735 cm^{-1} (α,β -ungesättigter Ester) und eine für Pyrazolenine charakteristische^[4] starke Bande bei 1635 cm^{-1} , während (2) nur bei 1745 cm^{-1} (Ester) und bei 1560 cm^{-1} (Azogruppe) absorbiert. Die UV-Spektren (in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) bestätigen die angegebene Konstitution [(1): $\lambda_{\max} = 358\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 168$), $244\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4450$); (2): $\lambda_{\max} = 328\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 237$)].

Bei der Bestrahlung des 2,3,6,7-Tetraza-bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (2) in Benzol mit einem Hg-Hochdruckbrenner entstehen unter N₂-Abspaltung, neben nicht rein isolierten Pro-

NMR-Spektren der Verbindungen (1) bis (5) (Tetramethylsilan als innerer Standard, δ -Werte in ppm; Signale ohne Angabe sind Singulets; q = Quartett).

Verbindung	CH ₃ an			Intensitätsverh.
	gesätt. C-Atom	Doppel- bindung	R-CO ₂ -	
(1) in CDCl ₃	1,59		3,97 4,06	2:1:1
(2) in CDCl ₃	1,58 1,83		3,85	1:1:1
(3) in CDCl ₃		1,75 1,76 (q [a]) 2,09 (q [a]) 2,16	3,74 3,80	1:1:1:1:1:1
(3) in Bzl.		1,47 1,87 (q [a]) 2,08 2,30 (q [a])	3,40 3,46	1:1:1:1:1:1
(4) in CDCl ₃		1,75 2,20	3,72	1:1:1
(5) in CDCl ₃	1,44 1,48		3,78	1:1:1
(5) in Bzl.	1,26 1,65		3,43	1:1:1

[a] Mit $J = 1,5$ Hz.