

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (4):

Cyclohexan-1,2-dithiol (0,2 mol) und S_xCl_2 (0,2 mol) werden in einem wasserfreien Äther-Schwefelkohlenstoff-Gemisch (3:1) zu je 100 ml gelöst. Aus zwei Trichtern werden die Lösungen innerhalb von 12 Std. bei Raumtemperatur gleichzeitig unter Rühren in 3,5 Liter wasserfreien Äther getropft. Anschließend wird mit einem Stickstoffstrom HCl weitgehend entfernt, vom unlöslichen polymeren Produkt abfiltriert und die Lösung auf 100 ml eingeengt. Die ausgefallenen stabilen Kristalle können aus Äther umkristallisiert werden. — Die Verbindungen (2) und (3) wurden ähnlich erhalten.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 537a]

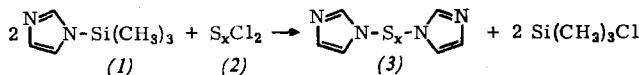
- [*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. B. Degen
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] S. M. Iqbal u. L. N. Owen, J. chem. Soc. (London) 1960, 1034.
 [2] B. Degen, Dissertation, Universität Köln, 1967.
 [3] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342,
 146 (1966).

Darstellung von Diimidazolylsulfanen und Diaziridinylsulfanen

Von *F. Fehér* und *B. Degen* [*]

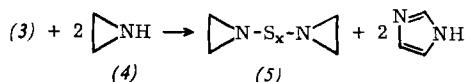
Imidazol wird durch Hexamethyldisilazan zum *N*-Trimethylsilylimidazol (**1**) silyliert^[1]. Der silylierte Heterocyclus (**1**) eignet sich zur Umsetzung mit Chlorsulfanen (**2**)^[2], da das dabei entstehende Trimethylchlorsilan leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann und keine Nebenreaktionen stattfinden. Die Diimidazolylsulfane (**3**) fallen analyesenrein an.



x =	1	2	3	4	5
(3), Fp (°C)	111	91–92	88	75	73–74 (Zers.)
(3), Ausb. (%)	92	90	82	77	70

Arbeitet man mit stöchiometrischen Mengen der Verbindungen (1) und (2) unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Benzol, wobei die höheren Chlorsulfane ($x \geq 3$) in wenig wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst werden, so fallen die Sulfane (3) sofort kristallin und rein aus.

Das Silyl-Derivat des Äthylenimins (4) ist rein nur schwierig darstellbar. Daher ist es interessant, daß (3) eine vollständige Übertragung der Schwefelkette auf (4) ermöglicht.



$x =$	1	2	3	4	5
(5), n_D^{20}	1.4892	1,5794	1,6550	1,7170	1,7720
(5), λ_{\max} ($\mu\mu$) in Cyclohexan	212; 275	258	225; 290	230; 298	232; 305
(5), $\log \epsilon$	3,41; 2,51	3,41	3,88; 3,41	4,00; 3,51	4,79; 3,78

Die Ringbindungen in (5) sind zur Konjugation mit der Schwefelkette befähigt, wie die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von (5) – verglichen mit denen der Dipiperidinylsulfane^[3] – zeigt. Bei Versuchen, (5) zu destillieren, kam es öfter zu heftigen Explosionen.

Diaziridinylsulfane (5):

Diimidazolylsulfan (3) (0,02 mol) wird in 50 ml wasserfreiem n-Pentan suspendiert und bei 5 bis 10°C mit 0,04 mol (4) versetzt. Nach 5 Std. Stehen bei -20°C wird das kristalline

Imidazol abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Dabei bleibt die reine Verbindung (5) zurück.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 537b]

- [*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. B. Degen
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] L. Birköfer, A. Ritter u. P. Richter, *Chem. Ber.* **93**, 2804 (1960).

[2] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 146 (1966).

[3] J. Goebell, Dissertation, Universität Köln, 1962.

Anomaler Verlauf der Neutralisation von Perjodsäure mit Natronlauge

Von K. F. Jahr und E. Gegner [*]

Vor kurzem haben wir gezeigt^[1], wie man die bei einer Titration auftretende Volumenkontraktion oder -dilatation der Lösung unmittelbar messen und zur Indikation des Titrationsendpunkts verwenden kann. Bei normal verlaufenden Neutralisationsreaktionen von Säuren beobachtet man stets eine Dilatation, die bei starken Säuren praktisch jeweils den gleichen Betrag hat. Bei der Neutralisation von Lösungen der freien Perjodsäure, H_5JO_6 , mit Natronlauge beobachteten wir jedoch einen anomalen Verlauf: einer sehr starken Dilatation bis zum ersten Äquivalenzpunkt (Verbrauch von $1 OH^-$) schließt sich bis zum zweiten Äquivalenzpunkt (Verbrauch von $2 OH^-$) eine starke Kontraktion an (siehe Abb.1).

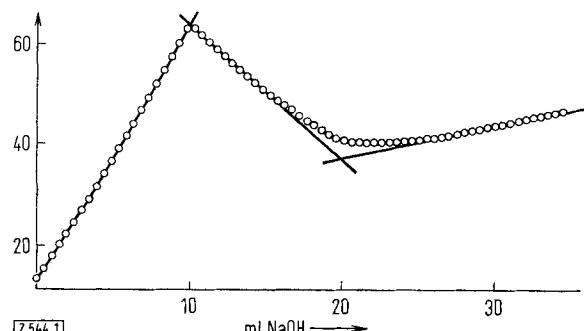
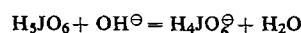


Abb. 1. Dilatometrische Titration von 100 ml 0,1 M H_5JO_6 mit 1 N NaOH. — Ordinate: Meniskusstand (cm).

Wir deuten diesen Verlauf der Titrationskurve durch die Besonderheit des J(VII), dem Sauerstoff gegenüber verschiedene Koordinationszahlen betätigen zu können, und nehmen an, daß sich der eigentlichen Neutralisation bis zum ersten Äquivalenzpunkt:



ein Wechsel der Koordinationszahl und somit die ebenfalls unter Dilatation verlaufende Dehydratisierungsreaktion:



überlagert. Die beträchtliche Volumenkontraktion bis zum zweiten Äquivalenzpunkt kann dann durch eine Wiederanlagerung von Wasser unter erneutem Wechsel der Koordinationszahl erklärt werden:



Der schwache Wiederanstieg der Titrationskurve nach dem zweiten Äquivalenzpunkt zeigt die weitere, unvollständig verlaufende Neutralisation einer schwachen Säure an. Weitere Knickpunkte treten nicht auf.

Daß in den Periodaten das Jod mit wechselnder Koordinationszahl (4, 5 und 6) auftreten kann, ist durch die Darstellung

neutraler wasserfreier Salze und die Auswertung ihrer IR-Spektren bewiesen worden [2]. Auch bei der Dissoziation der Perjodsäure, H_5JO_6 , in wäßriger Lösung behält das zentrale Jodatom seine ursprüngliche Koordinationszahl nicht bei. Crouthamel et al. [3] haben durch pH-Messungen und spektralphotometrische Untersuchungen, Siebert [4] hat durch Aufnahme von Raman-Spektren den Zerfall des Anions $H_4JO_6^-$ und die Anwesenheit des Anions JO_4^- nachgewiesen. Kustin und Lieberman [5] haben mit der Temperatursprungsmethode die Kinetik der Zerfallreaktion $H_4JO_6^- = JO_4^- + 2 H_2O$ eingehend untersucht und gefunden, daß das Anion JO_4^- bei Laugezusatz unter Wasseraufnahme in das Anion $H_3JO_6^{2-}$ übergeht. In Übereinstimmung mit diesen Befunden sind kristallisierte Salze mit diesem Anion, z.B. $Na_2H_3JO_6$, bekannt, während Salze vom Typ $M^I H_4JO_6$ bisher nicht dargestellt werden konnten.

Die dilatometrische Indikationsmethode gibt somit in günstigen Fällen die Möglichkeit, die Anlagerung oder Abspaltung von Wasser in wäßriger Lösung direkt zu beobachten.

Eingegangen am 16. Juni 1967 [Z 544]

[*] Prof. Dr. K. F. Jahr und Dr. E. Gegner

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabekstraße 34/36

[**] H. Siebert (Fortschr. chem. Forsch. 8, 478 (1967)) formuliert in einer während der Drucklegung dieser Mitteilung erschienenen Arbeit statt $H_3JO_6^{2-}$ das zweikernige Ion $H_2J_2O_4^{4-}$, bei dessen Bildung aus JO_4^- aber ebenfalls Wasser angelagert wird.

[1] E. Gegner, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1966; K. F. Jahr, E. Gegner, G. Wiese u. J. Fuchs, Angew. Chem. 78, 304 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 310 (1966).

[2] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 303, 162 (1960).

[3] C. E. Crouthamel, A. M. Hayes u. D. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. 73, 82 (1951).

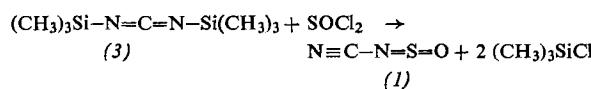
[4] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 21 (1953).

[5] K. Kustin u. E. C. Lieberman, J. physic. Chem. 68, 3869 (1964).

Thionylcyanamid

Von O. J. Scherer und R. Schmitt [*]

Silicium-Stickstoff-Verbindungen eignen sich ausgezeichnet zur Darstellung neuartiger Thionylimid-[1] und Fluorschweifimid-Derivate [2].



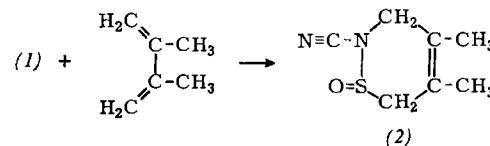
Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Thionylchlorid bei $-70^\circ C$ (Molverhältnis 1:1, kein Lösungsmittel) erhält man nach Abdestillieren des Trimethylchlorsilans im Wasserstrahl-Vakuum eine Flüssigkeit als Rückstand, die sich äußerst leicht explosionsartig zerstellt (Aufbewahren im Kühlschrank oder Destillation unter verminderter Druck führt zur Explosion). Arbeitet man das Reaktionsgemisch dagegen im Ölumpen-Vakuum auf, so erhält man Thionylcyanamid (1) als gelbe Flüssigkeit vom $K_p = 23-24^\circ C/4$ Torr, $F_p = -37^\circ C$ mit einer Ausbeute von 60%.

(1) ist in CCl_4 mäßig, in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , Äther und Benzol gut löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Spuren Wasser und Alkohol führen zu einer explosionsartigen Zersetzung. Während (1) im Eisschrank (verschlossener Kolben) einige Tage unzerstetzt aufbewahrt werden kann, erfolgt bei der Einwirkung von Tageslicht bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden Polymerisation unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefeldioxid; das gleiche kann beim Erwärmen der Substanz auf $90-100^\circ C$ beobachtet werden.

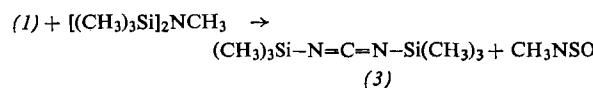
IR-Spektrum: $\nu(CN) 2190$, ν_{as} (NSO) 1260, ν_s (NSO) 1170, δ (NSO) 620 cm^{-1} .

Mit einer ätherischen Lösung von 2,3-Dimethylbutadien reagiert (1) exotherm unter Ringbildung (2).

Das Thiazin-Derivat (2) bildet farblose Kristalle vom $F_p = 97-98^\circ C$ (Ausbeute 90%).



Die Umsetzung von (1) mit Bis(trimethylsilyl)methylamin in Äther bei $-70^\circ C$ ergibt neben *N*-Methylthionylimid (das Polymere bildet) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (3) mit einer Ausbeute von ca. 80%.



Thionylcyanamid (Vorsicht bei der Darstellung – explosionsartige Zersetzung möglich – Schutzschild verwenden!):

Zu 11,2 g (60 mmol) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid [3] tropft man unter Röhren innerhalb von 5–10 min bei $-70^\circ C$ 7,15 g (61 mmol) Thionylchlorid. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch im Laufe von ca. 45 min auf $0^\circ C$ erwärmen. Nach sofortigem Abdestillieren des Trimethylchlorsilans im Ölumpen-Vakuum wird der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute 3,2 g = 60%; $K_p = 23-24^\circ C/4$ Torr, $F_p = -37^\circ C$. Als Destillationsrückstand verbleibt ein brauner, polymerer Festkörper. Tropft man Bis(trimethylsilyl)carbodiimid zu einem großen Überschuß an Thionylchlorid, so bildet sich ebenfalls nur Thionylcyanamid.

Eingegangen am 19. Juni 1967 [Z 534]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. J. Scherer, cand. chem. R. Schmitt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] O. J. Scherer u. P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966); O. J. Scherer u. R. Schmitt, Z. Naturforsch. 22b, 224 (1967).

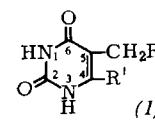
[2] G. C. Demiras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712; W. Sundermeyer, Angew. Chem. 79, 98 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 90 (1967).

[3] Dargestellt nach: L. Birkofe, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters 1962, 195.

C–C-Kondensationen mit dem Uracilylmethyl-Kation [1]

Von R. Brossmer [*]

5-Arylmethyl-Derivate des Uracils lassen sich einfach darstellen: Das aus dem leicht zugänglichen 5-Hydroxymethyluracil [2] mit katalytischer Menge Säure erhältliche Kation reagiert in statu nascendi glatt unter Knüpfung einer C–C-Bindung mit Phenolen und Naphthalenen, deren Derivaten und mit Verbindungen, die sich elektrophil substituieren lassen. Es entstehen substituierte 5-Benzyl- oder 5-Naphthylmethyl-uracile (1). Größere Substituenten R' an C-4 des Uracils, z.B. Phenyl, stören die Kondensation nicht. Im Zuckerteil geschützte und freie Nucleoside reagieren analog. Diese Verbindungen waren bisher – wenn überhaupt – nur durch Totalsynthese in mehreren Schritten darstellbar [4].



R	R'	Ausb. (%) [3]	Fp (°C)
4-Hydroxyphenyl	H	95	330
3-Chlor-4-hydroxyphenyl	H	88	295–296
3-Chlor-6-hydroxyphenyl	H	90	340 (Zers.)
2-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl	H	86	300–303
2-Hydroxy-5-formylphenyl	H	75	295–297
4-Hydroxyphenyl	CH ₃	95	310
4-Hydroxyphenyl	C ₆ H ₅	78	150 (Zers.)
4-Hydroxynaphthyl	H	91	298