

plexes (6) bei -5.16 und -1.20 ppm, der auch isoliert werden kann, was die Gleichgewichtseinstellung (4) + $\text{HgCl}_2 \rightleftharpoons$ (6) anzeigen. Im Bereich des Enolprotons von (7) bei -10.89 ppm ist in den Spektren der Komplexe kein Signal zu beobachten.

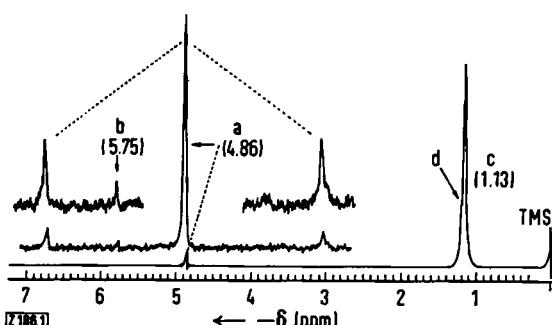
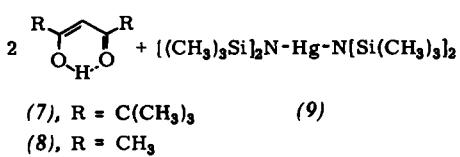


Abb. 1H-NMR-Spektrum von Bis(dipivaloylmethyl)quecksilber(II) (4) in CDCl₃ bei -40°C. a: HC (Keton), b: HC (Enol); c: (H₃C)₃C (Keton), d: (H₃C)₂C (Enol).

Die Halbwertsbreite und Koaleszenz des -5ppm-Signals hängt von der Darstellungsmethode für (4) und offensichtlich von Quecksilbersalzspuren ab^[7]. Die quecksilbersalzfreien Verbindungen (4) und (5) erhält man am besten durch Umsetzung der β -Diketone (7) bzw. (8) mit Bis(hexamethyl-disilylamido)quecksilber^[8,9] (9) in trockenem Äther. So gelang es erstmals, das sehr schwerlösliche (5)



analysenrein darzustellen. Die bekannten Synthesewege^[10, 11] führen stets zu Produkten, die OH, Acetat oder Cl als Liganden, ca. 3% zu wenig Kohlenstoff und im IR-Spektrum mehrere intensive Banden im C=O-Bereich enthalten^[12]. Da reines (5) wie (4) in KBr eine scharfe C=O-Bande bei 1678 cm⁻¹ aufweist, muß auch hier das Metall an das mittlere C-Atom gebunden sein und „Quecksilber(II)-acetyl-acetonat“ entsprechend formuliert werden.

Bis(diacetyl methyl) quecksilber(II) (5)

Zur Lösung von 3.24 g (9) in 30 ml wasserfreiem Äther gibt man unter Rühren eine Lösung von 12.02 g Acetylaceton (8) in 50 ml Äther, wobei sofort ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag entsteht; Ausbeute 2.51 g (100%). Nach Umluftkristallisieren aus viel Acetylaceton zersetzt sich (5) oberhalb 254 °C. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Analog erhält man 91 % Bis(dipivaloylmethyl)quecksilber(II) (4), Fp = 195–197 °C (Zers.), dessen IR-Spektrum mit dem eines nach [6] aus (7) und Quecksilber(II)-acetat hergestellten Präparates übereinstimmt.

Eingegangen am 10. März 1970 [Z 186]

[*] Dr. K. Flatau und Prof. Dr. H. Musso
 Institut für Organische Chemie der Universität
 75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

- [1] 7. Mitteilung über organische Metallkomplexe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. —
 - 6. Mitteilung: *M. Kuhr u. H. Musso*, Angew. Chem. 81, 150 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 147 (1969).
 - [2] *E. A. Lingafelter u. R. L. Braun*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2951 (1966); *F. A. Cotton u. R. Eiss*, ibid. 90, 38 (1968).
 - [3] *H. Musso u. H. Junge*, Chem. Ber. 101, 801 (1968).
 - [4] *G. Schwarzenbach u. G. Anderegg*, Z. anorg. allg. Chem. 282, 286 (1955).

- [5] H. Musso u. H. Junge, Spectrochim. Acta 24 A, 1219 (1968).
 [6] D. C. Nonhebel, J. chem. Soc. (London) 1963, 738; G. S. Hammond, D. C. Nonhebel u. C. H. S. Wu, Inorg. Chem. 2, 73 (1963).

- [7] Das gleiche Problem trat bei der Strukturbestimmung von Dicyclopentadienylquecksilber auf. *D. West, M. C. Woodville u. M. D. Rausch*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5649 (1969); *W. Kit-
ching u. B. F. Hegarty*, J. organometallic Chem. **16** P 39 (1969).

[8] Nach dieser Methode stellte *J. Lorberth* Dicyclopentadienylquecksilber dar [J. organometallic Chem. **19**, 189 (1969)]. Wir danken Herrn Dr. *Lorberth*, Marburg, für die Überlassung von Bis(hexamethyl-disilylamido)quecksilber.

[9] *H. Bürger, W. Sowodny u. U. Wannagat*, J. organometallic Chem. **3**, 113 (1965).

[10] *F. Gach*, Mh. Chem. **21**, 113 (1900).

[11] *G. T. Morgan u. H. W. Moss*, J. chem. Soc. (London) **105**, 189 (1914).

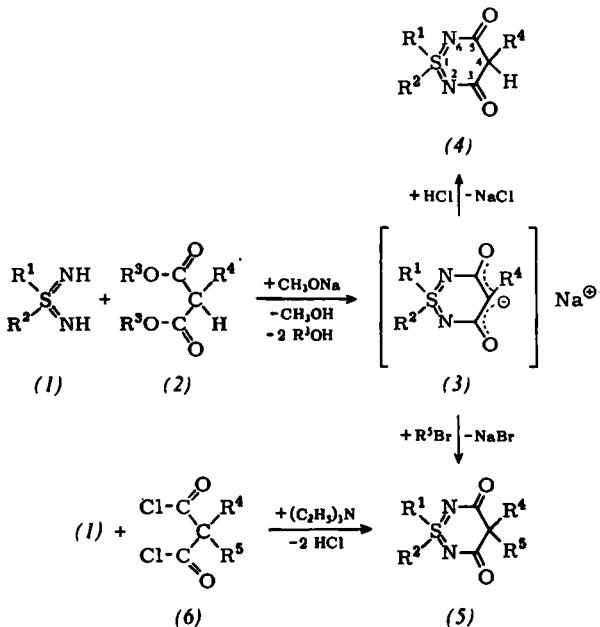
[12] Anmerkung bei der Korrektur (29. 4. 1970): Auch *F. Bonatti u. G. Minghetti* versuchten vor kurzem vergeblich, reines (5) auf den üblichen Wegen herzustellen [J. organometallic Chem. **22**, 5 (1970)].

Zur Kondensation von S,S-Dialkyl-schwefel-düimiden mit Malonsäureestern

Von Manfred Haake^[*]

S,S-Dialkyl-schwefeldiimide (1), die durch Chloraminierung von Thioäthern zugänglich sind^[1], lassen sich mit Estern (2) der un- sowie monosubstituierten Malonsäure in Gegenwart von Natriummethanolat zu den neuartigen 3,5-Dioxo-3*H*-4,5-dihydro-1,2,6-thia(IV)diazinen (4) kondensieren.

Nach Lösen einer äquivalenten Menge Natrium in wasserfreiem Methanol und Zugabe der Komponenten (1) und (2) wurde einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten nach längeren Stehen teilweise die Natriumsalze (3) aus. Die Verbindungen (4) wurden durch Neutralisation mit verd. Salzsäure und Extraktion des Rückstandes mit siedendem Isopropanol isoliert, aus dem sie beim Abkühlen kristallisierten.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	F _p (°C)	Ausb. (%)
(4a)	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	190	52
(4b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	206	67
(4c)	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	245	34
(4d)	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	181	55
(5a)	CH ₃	C ₂ H ₅	195	44			
(5b)	CH ₃	CH ₃	—	CH ₃	CH ₃	215	42

Dialkyl-malonsäureester reagieren nicht mit (1). Die an C-4 dialkylierten Verbindungen (5) lassen sich jedoch aus den Salzen (3) durch Alkylierung darstellen. So wurde (5a) durch Umsetzung von *S*-Äthyl-*S*-methyl-schweifeldiimid^[2] mit Äthyl-malonester zum Salz (3) und anschließende Zugabe von Äthylbromid in geringem Überschuß gewonnen.

Ebenfalls zum Verbindungstyp (5) führte die Reaktion von (1) mit Dialkyl-malonyldichlorid (6) in Gegenwart von Triäthylamin. Auf diesem Wege wurde (5b) durch einstödiges Röhren äquivalenter Mengen von *S,S*-Dimethyl-schweifeldiimid und Dimethyl-malonyldichlorid mit fünffachem Überschuß Triäthylamin in trockenem Benzol erhalten. (4) und (5) sind farblose, hygroskopische Substanzen, die sich bis auf (4c) in Wasser leicht lösen und sich am Fp zersetzen. Ihre Struktur wurde durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert.

In den IR-Spektren (KBr) treten neben einer starken Bande bei 1640 cm^{-1} (ν_{CO}) intensive Banden bei 1330 und 1050 cm^{-1} auf (möglicherweise ν_{NSN} ^[3]).

In den in $[\text{D}_6]$ -DMSO (TMS innerer Standard) erhaltenen NMR-Spektren erscheinen alle *S*-Methylgruppen bei $\delta = 3.6$ (s) und die *S*-Äthylgruppen für (4d) und (5a) bei 3.7 (q) bzw. 1.3 (t) ppm. Die Signale der Protonen an C-4 treten auf bei 3.0 [(t) für (4a) und (4d), (s) für (4b)] sowie 4.3 ppm [(s) für (4c)], der Äthylgruppen an C-4 für (4a), (4d) und (5a) bei 2.0 (m) bzw. 0.8 (m) ppm, der Phenylgruppe an C-4 für (4c) bei 7.6 (s) und der Methylgruppen an C-4 für (5b) bei 1.3 (s) ppm.

Bei Zugabe von D_2O tauschen die Protonen an C-4 sehr rasch aus; gleichzeitig lässt sich auch ein allmählicher Austausch der α -ständigen *S*-Alkylprotonen verfolgen.

Eingegangen am 11. März 1970 [Z 181]

[*] Dr. M. Haake
Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6

[1] J. A. Coglianico u. G. Braude, J. org. Chemistry 29, 1397 (1964); R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966); R. G. Laughlin u. W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967).

[2] R. Appel u. B. Ross, Chem. Ber. 102, 3769 (1969).

[3] R. Cramer, J. org. Chemistry 26, 3476 (1961); H. H. Hörrhold u. J. Beck, J. prakt. Chem. 311, 621 (1969).

Einfache Synthese von 2,4-Diaminopyridinen^[1]

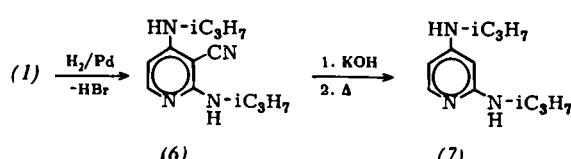
Von Peter Boldt, Wilfried Thielecke und Jürgen Oberdörfer [*]

Malonsäuredinitril lässt sich mit tert.-Alkylhalogeniden unter Lewis-Säure-Katalyse C-tert.-alkylieren^[2]. Wir versuchten auf diese Weise auch sek.-Alkylierungen zu erzielen. Bei der Umsetzung von Isopropylbromid/Aluminiumchlorid mit Malonsäuredinitril erhielten wir jedoch — wie Elementaranalysen und Spektren zeigten — nicht das erwartete Produkt,



	R	Hal
(1)	i-Propyl	Br
(2)	i-Propyl	Cl
(3)	cyclo-C ₆ H ₁₁	Cl
(4)	H	Br

sondern 2,4-Bis(isopropylamino)-6-brom-3-cyanpyridin (1). Die Stellung der Substituenten in (1) ergibt sich aus den NMR-Spektren der Verbindungen (6) und (7), die aus (1) durch hydrolytische Abspaltung des Broms ($\text{Pd}-\text{BaSO}_4$ /



H_2 , 55 % Ausb.), Verseifung der Nitrilgruppe (10 %) und anschließende Decarboxylierung (100 %) zugänglich sind.

Malonsäuredinitril/Aluminiumchlorid und Isopropylchlorid bzw. Cyclohexylchlorid lieferten ebenfalls Pyridinderivate, denen aufgrund der analytischen Daten in Analogie zu (1) die Strukturen (2) bzw. (3) zugeordnet wurden.

Bei der Umsetzung von Malonsäuredinitril mit Bromwasserstoff in Benzol entsteht (5) (72 %, als Hydrobromid) und nicht wie früher angenommen^[3] (4). Ersatz des Broms durch Wasserstoff ($\text{Pd}-\text{BaSO}_4/\text{H}_2$, 60 %) führte nämlich zu einem Produkt, dessen Ringprotonen nach dem NMR-Spektrum in *p*-Stellung zueinander stehen und das durch Verseifung (60 %) und Decarboxylierung 2,4-Diaminopyridin^[4] lieferte.

2,4-Bis(isopropylamino)-6-chlor-3-cyanpyridin (2)

Man versetzte eine Lösung von 26.5 g (0.4 mol) Malonsäuredinitril in 80 ml Nitromethan unter Eiskühlung nacheinander mit einer Lösung von 53.3 g (0.4 mol) Aluminiumchlorid in 80 ml Nitromethan, 41 g (0.52 mol) Isopropylchlorid in 20 ml Nitromethan sowie nach 45 Std. bei $+3^\circ\text{C}$ mit wäßrigem Natriumhydrogencarbonat unter Eiskühlung und filtrierte. Der Abdampfdruckstand [17.5 g (2), 35 % bez. auf Malonsäuredinitril] der vereinigten Ätherextrakte des Filtrationsrückstandes (Soxhlet) und Filtrates schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol und Sublimation ($120^\circ\text{C}/12$ Torr) bei $144-144.5^\circ\text{C}$ (korrig.). [(1): Fp = 161–161.5 °C, 20 %; (3): Fp = 127–127.5 °C, 33 %.]

Eingegangen am 16. März 1970 [Z 182]

[*] Prof. Dr. P. Boldt und J. Oberdörfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2
Dr. W. Thielecke, jetzige Anschrift:
110 Prospect Ave, Princeton, N.J. 08540 (USA)

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Niedersachsen gefördert.

[2] P. Boldt, H. Militzer, W. Thielecke u. L. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 718, 101 (1968).

[3] W. J. Middleton, US-Pat. 2790806 (30. April 1957), Du Pont; Chem. Abstr. 51, P. 14829 (1957).

[4] Herrn Prof. J. den Hertog danken wir für eine Vergleichsprobe 2,4-Diaminopyridin.

Gaschromatographische Bestimmung von Halogenid-Ionen^[1]

Von H. A. Rüssel [*]

Um die hydrophilen, nicht flüchtigen Halogenid-Ionen in wäßriger Lösung in leicht flüchtige Verbindungen umzuwandeln, bot sich ihre Umsetzung mit 1,2-Olefinoxiden zu Halogenalkoholen an^[2].

Die Reaktion verläuft mit befriedigender Geschwindigkeit, führt aber nur bei Verwendung von Äthylenoxid zu einheitlichen Produkten. Die Reaktionslösung muss sauer sein; da ein Zusatz von Schwefel- oder Phosphorsäure aber die ohnehin unvermeidliche Bildung von Glykol fördert, ist es günstiger, die Halogenid-Ionen mit einem stark sauren Ionenaustauscher in die Halogenwasserstoffsäuren umzuwandeln. Nach Einleiten von Äthylenoxid und längerem Stehenlassen wurde gaschromatographiert. Dabei ließen sich die entstandenen Verbindungen 2-Chlor-, 2-Brom- und 2-Jodäthanol gut trennen (Abb. 1). Die rechnerisch ermittelten Umsätze waren praktisch quantitativ; noch bei $0.5 \cdot 10^{-4}$ M Salzsäure ergab sich ein auswertbares Signal.