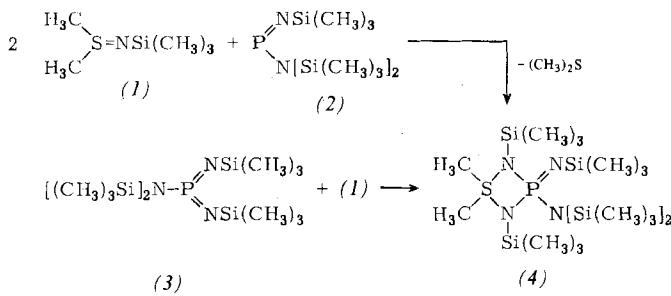


piell ähnlich verhält; aufgrund der im Vergleich zu tertiären Phosphanen höheren Reaktivität von (2) verläuft die Umsetzung aber deutlich exotherm. Dabei entsteht neben Dimethylsulfan nicht das Phosphoran (3), sondern ein farbloses, bei 143°C schmelzendes Produkt, das nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung sowie Massen- und NMR-Spektren^[5] als 1,1-Dimethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-3-bis(trimethylsilyl)amino-3-trimethylsilylimino-1λ⁴,2,4,3λ⁵-thiadiazaphosphetidin (4) identifiziert wurde.



Bisher konnte das bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt anzunehmende Amino-bis(imino)phosphoran (3) nicht direkt nachgewiesen werden; es läßt sich jedoch zeigen, daß (1) und (3), das auf anderem Wege aus (2) und Trimethylsilylazid dargestellt wurde^[6], glatt unter Cycloaddition zu (4) reagieren. Eine ähnliche Cycloaddition findet zwischen Amino-iminothiophosphoranen und Schwefeldiimiden statt^[7].

Arbeitsvorschrift:

0.6 g (4 mmol) (1)^[4] und 0.56 g (2 mmol) (2) werden unter Rühren vereinigt, worauf sich das Reaktionsgemisch erwärmt und nach einigen Minuten größtenteils fest wird. Das dabei gebildete Dimethylsulfan wird im Ölpumpenvakuum bei 30 bis 40°C abgezogen und in einer Kühlzelle aufgefangen (0.11 g = 85%). Den Rückstand löst man in 7 ml n-Pentan. Beim Abkühlen auf -78°C scheiden sich farblose Kristalle von (4) ab, die nochmals aus Pentan umkristallisiert werden: 0.65 g (63%).

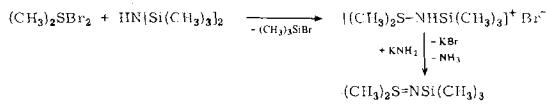
0.73 g (2 mmol) (3) und 0.3 g (2 mmol) (1) werden in 2 ml Dichlormethan 3 h gerührt. Bei Zugabe von wenig Acetonitril bilden sich farblose Kristalle von (4), die durch Umfällen aus CH₂Cl₂/CH₃CN gereinigt werden: 0.69 g (67%).

Eingegangen am 11. August 1975 [Z 306 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 57016-85-0 / (2): 50732-21-3 / (3): 52111-28-1 / (4): 57016-86-1.

- [1] 67. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – 66. Mitteilung: R. Appel u. M. Halstenberg, Angew. Chem. 87, 810 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 11 (1975).
 [2] I. Ruppert, V. Bastian u. R. Appel, Chem. Ber. 108, 2329 (1975).
 [3] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).
 [4] Dargestellt nach:



R. Appel u. P. Weinreich, noch unveröffentlicht.

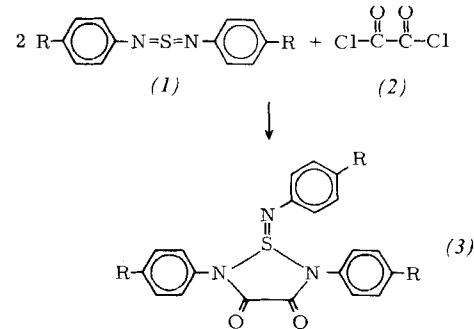
- [5] (4): ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂): δ = -6.75 ppm. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = -0.28 Silyl-H, -2.56 ppm CH₃, MS: m/e = 514 (M⁺, 3%).
 [6] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).
 [7] N. T. Kulbach u. O. J. Scherer, Tetrahedron Lett. 1975, 2297.

2,5-Diaryl-1-(arylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dione – neue fünfgliedrige Heterocyclen^[**]

Von Richard Neidlein und Peter Leinberger^[*]

Herrn Professor Klaus Schäfer zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir^[1] über einfache Synthesen von 5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol sowie der bisher unbekannten 5-(Acylimino)-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazole durch Spaltung N,N'-disilylierter Schwefeldiimide mit bifunktionellen Säurechloriden. N,N'-Diaryl-Schwefeldiimide (1)^[2] reagieren mit Oxalylchlorid (2) bei Raumtemperatur zu 2,5-Diaryl-1-(arylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dionen (3).



R	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	243-244	85
(3b)	223-224	86
(3c)	250	84
(3d)	236-238	82

Die cyclischen Diketone (3) sind die ersten Vertreter einer neuen Verbindungsklasse. Sie bilden weiße, gut kristallisierende Nadelchen, die sich in CH₂Cl₂ sehr gut, in Methanol gut, in CCl₄ und n-Hexan kaum lösen.

Die Verbindungen (3a) bis (3d) wurden durch ihre Elementaranalysen, Massen-, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert.

2,5-Diphenyl-1-(phenylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (3a)

Eine Lösung von 6.42 g (30 mmol) N,N'-Diphenylschwefeldiimid (1a) in 30 ml wasserfreiem CCl₄ wird langsam mit 3.78 g (30 mmol) (2) – gelöst in 20 ml wasserfreiem CCl₄ – versetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll nicht über 35°C steigen; danach röhrt man 3 h bei Raumtemperatur, saugt den weißen Niederschlag ab und wäscht mit etwas CCl₄ nach; weiße Nadeln aus CH₂Cl₂/CCl₄.

Eingegangen am 22. August 1975 [Z 308]

[*] Prof. Dr. R. Neidlein und P. Leinberger
 Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] R. Neidlein u. P. Leinberger, Chem.-Ztg., im Druck.
 [2] G. Kresze u. W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967), speziell S. 124; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 149 (1967); H.-H. Hörbold u. J. Beck, J. Prakt. Chem. 311, 621 (1969); T. Minami, H. Miki, H. Matsumoto, Y. Oshiro u. T. Agawa, Tetrahedron Lett. 1968, 3049; E. S. Levchenko u. Z. J. Shokol, Zh. Org. Khim. 5, 472 (1969).