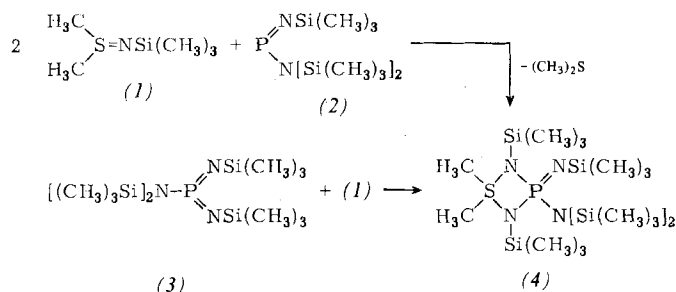


piell ähnlich verhält; aufgrund der im Vergleich zu tertiären Phosphanen höheren Reaktivität von (2) verläuft die Umsetzung aber deutlich exotherm. Dabei entsteht neben Dimethylsulfan nicht das Phosphoran (3), sondern ein farbloses, bei 143°C schmelzendes Produkt, das nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung 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 Aminoiminothiophosphoranen 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 Kühlfalle 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%).

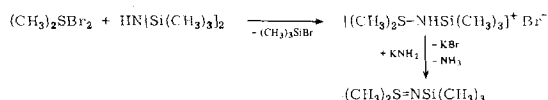
0.73 g (2 mmol) (3) und 0.3 g (2 mmol) (1) werden in 2 ml Dichlormethan 3 h gerührt. Bei Zugabe von wenig Acetonitril bilden sich farblose Kristalle von (4), die durch Umfällen aus CH₂Cl₂/CH₃CN gereinigt werden: 0.69 g (67%).

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. Weinreis, noch unveröffentlicht.

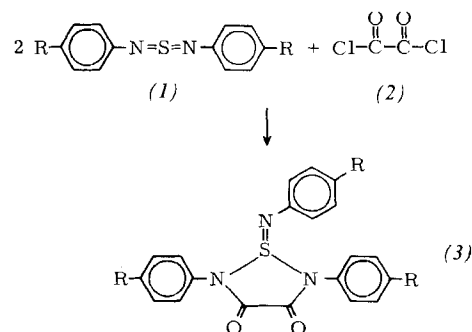
- [5] (4): ³¹P-NMR (in CH₂Cl₂): δ = -6.75 ppm. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = -0.28 Siyl-H, -2.56 ppm CH₃. MS: m/e = 514 (M⁺, 3%).
 [6] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974).
 [7] N. T. Kulbach u. O. J. Scherer, Tetrahedron Lett. 1975, 2297.

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-(Acyylimino)-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazole durch Spaltung N,N'-disilylierter Schwefeldiimide mit bifunktionellen Säurechloriden. N,N'-Diarylschwefeldiimide (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)	H	243–244	85
(3b)	CH ₃	223–224	86
(3c)	Cl	250	84
(3d)	Br	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 rührt 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. Levenchenko u. Z. J. Shokol, Zh. Org. Khim. 5, 472 (1969).