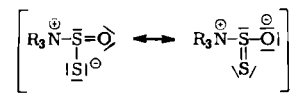
Addukte des Dischwefelmonoxyds

Von Prof. Dr. P. W. Schenk und cand. chem. R. Steudel

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Das Dischwefelmonoxyd ist wegen seiner S=S-Doppelbindung [1] stark ungesättigt und polymerisiert leicht unter teilweiser Zersetzung zu Polyschwefeloxyden und SO_2 [2]. Eine Stabilisierung des monomeren S_2O gelang durch nucleophile Addition von Aminen unter Beteiligung der 3d-Orbitale des Schwefels. Trimethylamin reagiert mit S_2O zum intensiv zitronengelben, kristallinen $S_2O{\cdot}N(CH_3)_3$ *(1)*, das sich bei −30 °C/2 Torr Gesamtdruck abscheidet. Bei +20 °C zerfällt *(1)* langsam in Amin, SO_2 und Schwefel.

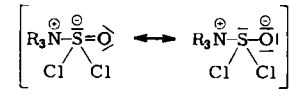
Die gelbe Farbe von *(1)* weist auf eine S–S-Bindung mit Doppelbindungsanteil hin.

(1)  R = CH_3

(1) ist im Vakuum oberhalb −10 °C sublimierbar. In dem Dampf läßt sich freies S_2O durch sein UV-Absorptionsspektrum nachweisen. Damit gelang erstmals die reversible Verdampfung des kondensierten S_2O.

$N(C_2H_5)_3$ und NH_3 bilden mit S_2O ebenfalls gelbe Addukte, wobei das letztere unterhalb 0 °C zu roten Folgeprodukten weiter reagiert.

$SOCl_2{\cdot}N(CH_3)_3$ *(2)* wurde analog durch fraktionierte Kondensation aus den Komponenten bei −30 °C erhalten. *(2)*, farblose Kristalle, sublimiert oberhalb −20 °C im Vakuum und hydrolysiert quantitativ zu HCl, SO_2 und Amin.

(2)  R = CH_3

Sehr instabile Addukte bildet S_2O durch elektrophile Addition von BF_3. Die gemeinsame Kondensation der Komponenten ergab unterhalb −160 °C das bordeauxrote $S_2O{\cdot}nBF_3$ *(3)* (n = 2 oder 3), das erst beim thermischen Abbau im Vakuum bei −140°C vom BF_3-Überschuß befreit werden konnte. $SO_2{\cdot}BF_3$ [3] dagegen war unter diesen Bedingungen bis −150 °C stabil.

Eingegangen am 8. Juli 1963 [Z 545]

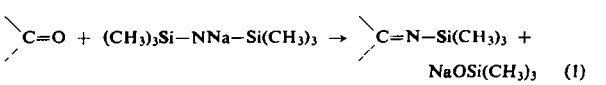
[1] *P. A. Giguere*, J. physic. Chem. *64*, 190 (1960).
[2] *P. W. Schenk*, Z. anorg. allg. Chem. *233*, 385 (1937).
[3] *H. S. Booth* u. *D. R. Martin*, J. Amer. chem. Soc. *64*, 2198 (1942).

Reaktionen des Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amids

Von Dr. C. R. Krüger und Prof. Dr. E. G. Rochow

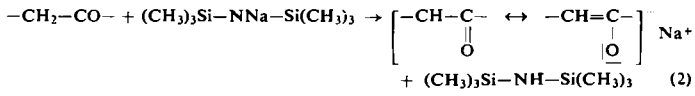
Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

Während Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid *(1)* mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen nach Gl. 1 reagiert [1], werden Carbonylverbindungen mit reaktionsfähigem



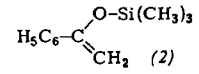
(1)

Wasserstoff nahezu quantitativ in die korrespondierenden Natrium-Enolate überführt (Gl. 2).



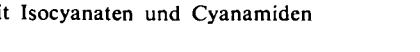
(2)

(1) eignet sich daher vorzüglich als Base selbst für sterisch gehinderte Kondensationsreaktionen (z. B. Äthylisobutyrat → Äthylisobutyrylisobutyrat, 30 % Ausb.). Mit Halogensilanen ergeben zahlreiche Na-Enolate O-silyl-substituierte Enole, z. B. *(2)*. Kp_{14} 93–94 °C, n_D^{20} 1,5008.



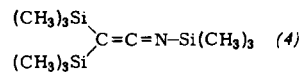
(2)

Analog zu Gl. 2 setzt sich *(1)* mit reaktionsfähigen Nitrilen um. Acetonitril liefert quantitativ zwischen −60 und +30 °C das in Äther unlösliche, mit Isocyanaten und Cyanamiden isostere Salz *(3)*.



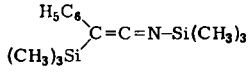
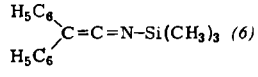
(3a) *(3b)*

(3b) reagiert mit Methyljodid zum Pivalinsäurenitril, *(3a)* mit Trimethylchlorsilan zum überraschend stabilen Ketenimin *(4)*. (Kp 214–216 °C, n_D^{20} 1,4560, D^{23} 0,8269; ν C=C=N:



(4)

2020 cm^{-1}; das ^1H-NMR-Spektrum zeigt 2 Signale der $Si(CH_3)_3$-Gruppen bei δ: 0,20 und δ: 0,098 im Verhältnis 1 : 2). Analog wurden aus Mono- und Diphenylacetonitril *(5)* bzw. *(6)*, gelbe Öle, dargestellt.

(5)   *(6)*

Bei anderer Reaktionsführung kondensieren sich die Nitrile. *(1)*, mit Korksäuredinitril in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt, liefert α-Cyancycloheptanonimid (Fp 97 °C) in 96-proz. Ausbeute [2].

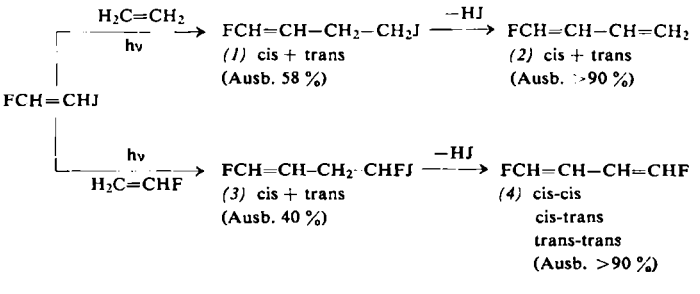
(1) eignet sich ferner gut als Base in *Wittig*-Reaktionen. (Benzophenon → 1.1-Diphenyläthylen; 92 %).

Eingegangen am 9. Juli 1963 [Z 541]

[1] *C. Krüger*, *E. G. Rochow* u. *U. Wannagat*, Chem. Ber., im Druck.
[2] *K. Ziegler* u. *R. Aurnhammer*, Liebigs Ann. Chem. *513*, 57 (1934).

1-Mono- und 1.4-Dihalogen-1.3-butadiene mit bevorzugter cis-Struktur [*]

Von Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

Die photochemische Anlagerung von 2-Fluor-1-jodäthylen [1,2] an Äthylen oder Fluoräthylen liefert die Addukte *(1)* und *(3)*, aus denen durch Jodwasserstoff-Abspaltung 1-Fluor-1.3-butadien *(2)* und 1.4-Difluor-1.3-butadien *(4)* entstehen.