

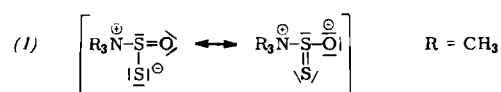
Addukte des Dischwefelmonoxyds

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 Polyschwefeloxiden und SO₂ [2]. Eine Stabilisierung des monomeren S₂O gelang durch nucleophile Addition von Aminen unter Beteiligung der 3d-Orbitale des Schwefels. Trimethylamin reagiert mit S₂O zum intensiv zitronengelben, kristallinen S₂O·N(CH₃)₃ (1), das sich bei -30°C/2 Torr Gesamtdruck abscheidet. Bei +20°C zerfällt (1) langsam in Amin, SO₂ und Schwefel.

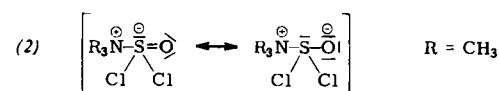
Die gelbe Farbe von (1) weist auf eine S-S-Bindung mit Doppelbindungsanteil hin.



(1) ist im Vakuum oberhalb -10°C sublimierbar. In dem Dampf läßt sich freies S₂O durch sein UV-Absorptionsspektrum nachweisen. Damit gelang erstmals die reversible Verdampfung des kondensierten S₂O.

N(C₂H₅)₃ und NH₃ bilden mit S₂O ebenfalls gelbe Addukte, wobei das letztere unterhalb 0°C zu roten Folgeprodukten weiter reagiert.

SOCl₂·N(CH₃)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, SO₂ und Amin.



Sehr instabile Addukte bildet S₂O durch elektrophile Addition von BF₃. Die gemeinsame Kondensation der Komponenten ergab unterhalb -160°C das bordeauxrote S₂O·nBF₃ (3) (n = 2 oder 3), das erst beim thermischen Abbau im Vakuum bei -140°C vom BF₃-Überschuß befreit werden konnte. SO₂·BF₃ [3] dagegen war unter diesen Bedingungen bis -150°C stabil.

Eingegangen am 8. Juli 1963 [Z 545]

[1] P. A. Giguere, J. phys. Chem. 64, 190 (1960).

[2] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 233, 385 (1937).

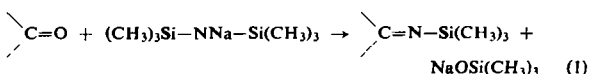
[3] H. S. Booth u. D. R. Martin, J. Amer. chem. Soc. 64, 2198 (1942).

Reaktionen des Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amids

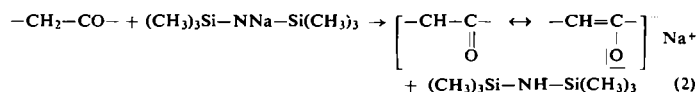
Von Dr. C. R. Krüger und Prof. Dr. E. G. Rochow

Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

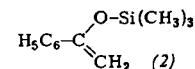
Während Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen nach Gl. 1 reagiert [1], werden Carbonylverbindungen mit reaktionsfähigem



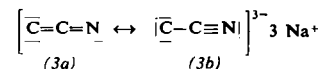
Wasserstoff nahezu quantitativ in die korrespondierenden Natrium-Enolate überführt (Gl. 2).



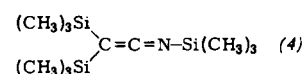
(1) eignet sich daher vorzüglich als Base selbst für sterisch gehinderte Kondensationsreaktionen (z. B. Äthylisobutyrat → Äthylisobutyrylisobutyrate, 30% Ausb.). Mit Halogensilanen ergeben zahlreiche Na-Enolate O-silyl-substituierte Enole, z. B. (2). Kp₁₄ 93–94°C, n_D²⁰ 1,5008.



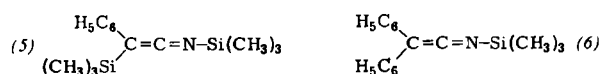
Analog zu Gl. 2 setzt sich (1) mit reaktionsfähigen Nitrilen um. Acetonitril liefert quantitativ zwischen -60 und +30°C das in Äther unlösliche, mit Isocyanaten und Cyanamiden isostere Salz (3).



(3b) reagiert mit Methyljodid zum Pivalinsäurenitril, (3a) mit Trimethylchlorsilan zum überraschend stabilen Ketenimin (4). (Kp 214–216°C, n_D²⁰ 1,4560, D₂₃ 0,8269; ν C=C=N:



2020 cm⁻¹; das ¹H-NMR-Spektrum zeigt 2 Signale der Si(CH₃)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.



Bei anderer Reaktionsführung kondensieren sich die Nitrile. (1), mit Korksäuredinitril in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, liefert α-Cyan-cycloheptanonimid (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.

