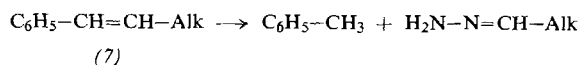
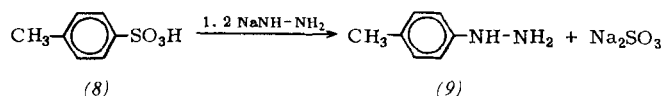


Toluol. Hier ist die Substitution des Halogens durch Wasserstoff [Halogenide (5)] oder durch die Hydrazinogruppe [Halogenide (6)] die Hauptreaktion.

Bei der Spaltung von Äthylenen (7) mit Natriumhydrazid [1] sinkt entsprechend der „Rule of Six“ von M. S. Newman [2] die Spaltungsgeschwindigkeit sprunghaft, wenn der unverzweigte Alkylrest, von 4 auf 5 und mehr C-Atome verlängert, die olefinische Doppelbindung sterisch abzuschirmen vermag.



Aromatische Sulfonsäuren werden durch Umsetzen mit Natriumhydrazid bei 35 °C in Äther glatt in die entsprechenden Arylhydrazine übergeführt. So entsteht aus p-Toluolsulfonsäure (8) in 98-proz. Ausbeute p-Tolylhydrazin (9); da sich



kein m-Tolylhydrazin bildet, verläuft die Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Diese überraschende Reaktion eröffnet einen neuen Zugang zu Arylhydrazinen.

[1] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 76, 214 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 349 (1964).

[2] M. S. Newman in: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1965, S. 206.

23

Reaktionen der Trithiokohlensäure

B. Krebs und G. Gattow, Göttingen

Trithiokohlensäure, $\text{SC}(\text{SH})_2$, ist ein vielseitig verwendbares Reagens zur Einführung der CS_3 -Gruppe; wegen ihres leichten Zerfalls in H_2S und CS_2 ist sie oft ein präparativ bequemer Ersatz für H_2S bei der Herstellung von $\text{R}^1-\text{S}-\text{R}^2$ -Bindungen (R^1, R^2 = anorganische oder organische Reste) oder zur Darstellung hydrolyse-empfindlicher anorganischer Sulfide. Besonders glatt verläuft die Reaktion von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit mono- oder mehrfunktionellen Halogenverbindungen.

Im einzelnen wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen in Chloroform oder Benzol dargestellt:

1. chemisch sehr stabile, gelbe bis orange-braune feste Polymerisate der einheitlichen Zusammensetzung $(\text{CS}_3)_n$ und $(\text{CS}_2,5)_n$ ($n = 8$ bis 12) durch Umsetzung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Br_2 oder aus $\text{Na}_2\text{CS}_3 + \text{S} + \text{Thiophosgen}$ [1];
2. 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$ in Form leuchtend roter Kristalle durch Umsetzung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Oxalylchlorid [2];
3. dimeres Thiomalonsäureanhydrid $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{S})_2$ als farblose Kristalle durch Umsetzung mit Malonylchlorid;
4. Thiobernsteinsäureanhydrid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ und Succinylchlorid;
5. ein gelbes, chemisch sehr stabiles Polymerisat der Zusammensetzung $(\text{S}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO})_n$ ($n = 4$ bis 5) aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ und Fumarsäuredichlorid;
6. ein sehr stabiles und hydrolyse-unempfindliches gelbes Polymerisat der einheitlichen Zusammensetzung

[1] B. Krebs u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 618 (1963).

$[\text{SP}(\text{C}_{0,5}\text{S}_{1,5})_3]_n$ aus PCl_5 und $\text{SC}(\text{SH})_2$, sowie eine ähnliche Verbindung aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ und PCl_3 ;

7. unterhalb -20°C stabile, feste weiße Additionsverbindungen $\text{BX}_3\cdot\text{SC}(\text{SH})_2$ durch Reaktion der Borhalogenide BF_3 , BCl_3 und BBR_3 mit $\text{SC}(\text{SH})_2$;

8. Al_2S_3 durch Reaktion von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit AlCl_3 .

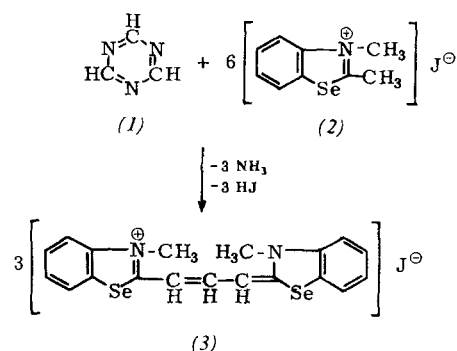
Weitere neue Produkte traten auf bei der Umsetzung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Se_2Cl_2 , SeCl_4 und BrCN bei tiefen Temperaturen. Die dargestellten Verbindungen wurden chemisch, IR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert.

24

Ringspaltung sechsgliedriger Heterocyclen durch nucleophile Reagentien

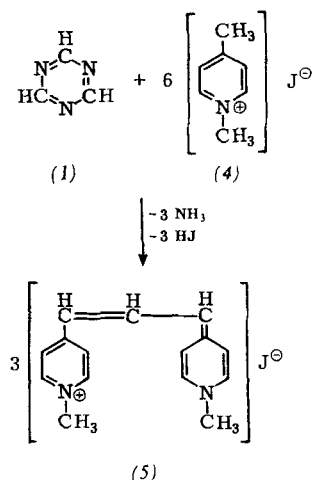
A. Kreutzberger, Münster

Aus s-Triazin (1) und 2,3-Dimethyl-1,3-benzselenazoliumjodid (2) entsteht in wasserfreiem Pyridin in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute das Bis-[3-methylbenzselenazol-(2)]-trimethincyanin-jodid (3). Gegenüber der Kondensation von



(2) mit Orthoameisensäureester gestattet das s-Triazin-Verfahren Anwendung niedrigerer Temperaturen und kürzerer Reaktionszeiten.

Auch auf quartäre Basen, die sich mit Orthoameisensäureester nicht kondensieren lassen, ist das s-Triazin-Verfahren anwendbar. Während N-Methyl-γ-picoliniumjodid (4) mit Chloroform nur in Gegenwart eines starken Überschusses an



Kalilauge und bei kräftigem Erhitzen reagiert, bildet sich mit s-Triazin das Bis-[1-methylpyridin-(4)]-trimethincyanin-jodid (5) bereits beim mäßigen Erwärmen des Reaktionsgemisches.