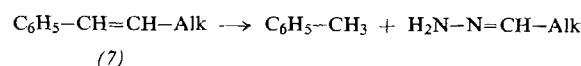
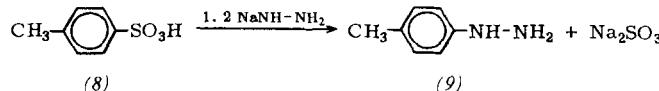


Toluol. Hier ist die Substitution des Halogens durch Wasserstoff [Halogenide (5)] oder durch die Hydrazinogruppe [Halogenide (6)] die Hauptreaktion.

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-Toluolsulfinsäure (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  $\text{CS}_3$ -Gruppe; wegen ihres leichten Zerfalls in  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CS}_2$  ist sie oft ein präparativ bequemer Ersatz für  $\text{H}_2\text{S}$  bei der Herstellung von  $\text{R}^1-\text{S}-\text{R}^2$ -Bindungen ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{anorganische oder organische Reste}$ ) 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  $(CS_3)_n$  und  $(CS_{2,5})_n$  ( $n = 8$  bis 12) durch Umsetzung von  $SC(SH)_2$  mit  $Br_2$  oder aus  $Na_2CS_3 + S + Thiophosgen$  [1];
  2. 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion  $C_3O_2S_3$  in Form leuchtend roter Kristalle durch Umsetzung von  $SC(SH)_2$  mit Oxalylchlorid [2];
  3. dimeres Thiomalonsäureanhydrid  $(C_3H_2O_2S)_2$  als farblose Kristalle durch Umsetzung mit Malonylchlorid;
  4. Thiobernsteinsäureanhydrid  $C_4H_4O_2S$  aus  $SC(SH)_2$  und Succinylchlorid;
  5. ein gelbes, chemisch sehr stabiles Polymerisat der Zusammensetzung  $(S-CO-CH=CH-CO)_n$  ( $n = 4$  bis 5) aus  $SC(SH)_2$  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).

[SP(C<sub>0,5</sub>S<sub>1,5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> aus PCl<sub>5</sub> und SC(SH)<sub>2</sub>, sowie eine ähnliche Verbindung aus SC(SH)<sub>2</sub> und PCl<sub>3</sub>;

7. unterhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  stabile, feste weiße Additionsverbindungen  $\text{BX}_3\text{-SC}(\text{SH})_2$  durch Reaktion der Borhalogenide  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  mit  $\text{SC}(\text{SH})_2$ ;

8.  $\text{Al}_2\text{S}_3$  durch Reaktion von  $\text{SC}(\text{SH})_2$  mit  $\text{AlCl}_3$ .

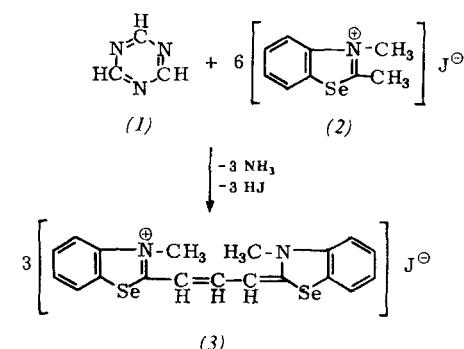
Weitere neue Produkte traten auf bei der Umsetzung von  $\text{SC}(\text{SH})_2$  mit  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeCl}_4$  und  $\text{BrCN}$  bei tiefen Temperaturen. Die dargestellten Verbindungen wurden chemisch, IR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert.

24

## Ringspaltung sechsgliedriger Heterocyclen durch nucleophile Reagentien

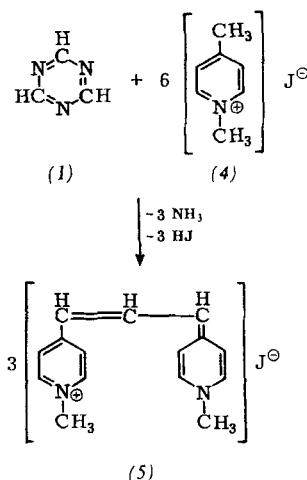
A. Kreutzberger, Münster

Aus s-Triazin (1) und 2,3-Dimethyl-1,3-benzselenazolium-jodid (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 Orthoameisensäure-ester nicht kondensieren lassen, ist das s-Triazin-Verfahren anwendbar. Während N-Methyl- $\gamma$ -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)]-trimethincyanimidjodid (5) bereits beim mäßigen Erwärmen des Reaktionsgemisches.