

Aus obigen Werten errechnen sich folgende Konstanten:

Art des Komplexes	$E_K - E_M$	c_A	K
[Cu en ₂] ^{2⊕}	-0.441 V	$4.83 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-20}$
[CuBp ₂] ^{2⊕}	-0.472 V	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$2.96 \cdot 10^{-21}$
[NiBp ₂] ^{2⊕}	-0.361 V	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-17}$

LATTINEN findet für den Kupfer-Äthylendiamin-Komplex $K = 1.9 \cdot 10^{-20}$.

GEORG WITTIG und GÜNTHER LEHMANN

IV. Mitteil. über neuartige Synthesen von Cyclopolyenen¹⁾

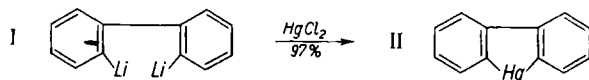
ÜBER DIE REAKTIONSWEISE VON 2,2'-DILITHIUM-DIPHENYL GEGENÜBER METALLCHLORIDEN; GLEICHZEITIG EIN BEITRAG ZUR SYNTHESE VON POLY-*o*-PHENYLENEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 5. Januar 1957)

Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

In Fortführung früherer Untersuchungen wurde 2,2'-Dilithium-diphenyl mit weiteren Metallchloriden umgesetzt. Während die Salze von Metallen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration stabile Derivate lieferten, konnten diese bei Einwirkung von Me^{2⊕}-Ionen mit unvollständig besetzten 3d-Niveaus nicht isoliert werden. Die vermutlich primär entstehenden Metall-Organika zerfielen in Metall und aromatische Kohlenwasserstoffe, die je nach dem eingesetzten Metallchlorid verschieden konstituiert sind. Besonderes Interesse bieten neben dem entstehenden Tetraphenylen die noch unbekanntenen Phenylen-homologen Hexaphenylen und Oktaphenylen, deren Strukturen festgelegt werden und deren Bildungsweise erörtert wird.

Die nahezu quantitativ sich vollziehende Umsetzung von 2,2'-Dilithium-diphenyl (I) mit Quecksilber(II)-chlorid zum Diphenylen-quecksilber (II)²⁾:



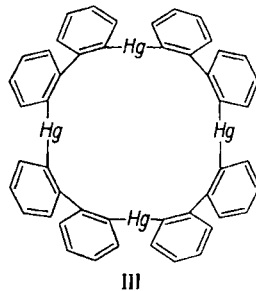
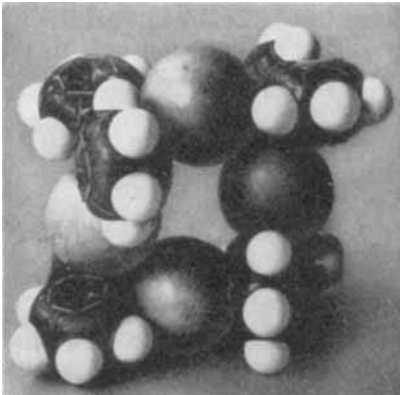
lud dazu ein, weitere heterocyclische Verbindungen mit Metallatomen als Ringgliedern darzustellen. Hierbei interessierte die Frage, wieweit die Valenzelektronen von Metallatomen dazu befähigt sind, quasiaromatische Fünfring-Systeme im Zusammenspiel mit den beteiligten π -Elektronen der beiden ankondensierten Benzolkerne zu erzeugen.

¹⁾ III. Mitteil.: G. WITTIG und W. STILZ, Liebigs Ann. Chem. **598**, 93 [1956].

²⁾ G. WITTIG und W. HERWIG, Chem. Ber. **87**, 1511 [1954].

Beim *Diphenylen-quecksilber* erscheint eine Aromatisierung des Heteroringes ausgeschlossen, da das Metallatom keine Neigung zeigt, außer seinen beiden Elektronen der äußersten Schale weitere aus der darunter liegenden *O*-Schale zu betätigen. Hierfür spricht auch die Beobachtung³⁾, daß die zwei Hg-Valenzen ungewinkelt sind. Wenn diese lineare oder doch angenähert lineare⁴⁾ Anordnung der beiden Liganden am Quecksilber auch für die organischen Derivate zutreffen sollte, dann kann die Formel II nicht richtig sein.

Die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung⁵⁾ in Tetralin führte zu dem Resultat, daß *Diphenylen-quecksilber tetramer* ist. Da sich im Kalottenmodell vier *Diphenylen-Gruppen* über vier lineare C—Hg—C-Bindungen spannungsfrei zusammenfügen lassen (Abbild. 1), dürfte der quecksilber-organischen Verbindung die Struktur III zuzuerteilen sein:



Abbild. 1. *Diphenylen-quecksilber*

Für eine Molekelvergrößerung im Sinne von III spricht auch der Schmelzpunkt der Verbindung mit 335—336°, der unverhältnismäßig höher als der des *Diphenyl-quecksilbers* mit 122° liegt.

Während die Reaktion von I mit Quecksilber(II)-chlorid zu III führte und mit Zinkchlorid das entsprechend III zu formulierende *Diphenylen-zink*⁶⁾ lieferte, verhielten sich die nachfolgend zu besprechenden Metallchloride bei ihrer Einwirkung auf I ganz andersartig; denn sie bildeten statt der zugehörigen metallorganischen Derivate mehr oder weniger hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Besonderes Interesse bot die Umsetzung von I mit *Titan(IV)-chlorid* insofern, als es bislang noch nicht gelungen ist, das offenbar höchst zersetzliche *Tetraphenyl-titan*

³⁾ W. RÜDORFF und K. BRÖDENSEN, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 145 [1952]; **274**, 323 [1953]; K. BRÖDENSEN und H. J. BECHER, Chem. Ber. **89**, 1487 [1956]; G. SCHWARZENBACH und G. ANDEREGG, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 286 [1955].

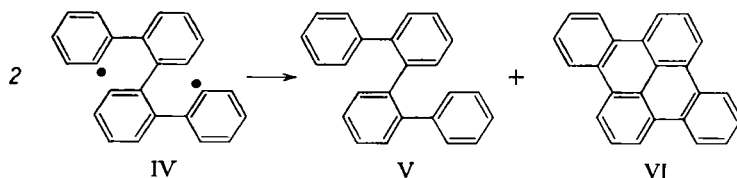
⁴⁾ Vgl. R. K. SUMMERBELL und J. R. STEPHENS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6080 [1955]; J. C. SIPOS und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **77**, 2759 [1955].

⁵⁾ Die Molekulargewichtsbestimmung wurde auf Anregung von C. D. NENITZESCU, Bukarest, ausgeführt.

⁶⁾ In der Dissertat. von G. LEHMANN (Univ. Tübingen, 1956) sind fernerhin auch Umsetzungen mit Cadmiumchlorid und Zinn(II)- und (IV)-chlorid beschrieben.

darzustellen⁷⁾, und eine Stabilisierung bei Einbau des Titans in den Fünfring nicht aussichtslos erschien. Bei der Vereinigung von ätherischem Titanchlorid mit I im Mol.-Verhältnis 1:2 bei -70° schied sich ein schwarzer Niederschlag ab, der möglicherweise metallisches Titan oder Diphenyl-titan (II, $Ti^{2\oplus}$ statt $Hg^{2\oplus}$) enthielt. Der GILMAN-Test, der nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur noch positiv ausfiel, war nach 3 Tagen negativ. Die Zersetzung mit Wasser führte zu einem uneinheitlichen Produkt, aus dem sich 25% *Diphenyl* und 2% *o-Quaterphenyl* (V) rein isolieren ließen; außerdem 2% einer zitronengelben Verbindung $C_{24}H_{14}$ vom Schmp. $348.5-350^\circ$. Es handelte sich um das *1.2; 6.7-Dibenz-pyren* (VI), das in der Mischprobe mit einem nach E. CLAR⁸⁾ bereiteten Vergleichspräparat vom Schmp. $343-346^\circ$ keine Schmelzpunktsdepression zeigte, und dessen IR-Spektrum mit dem der Testsubstanz übereinstimmte^{*)}.

Die Herkunft der nachgewiesenen Aromaten könnte — entsprechend den bekannten Vorstellungen von M. S. KHARASCH — so erklärt werden, daß die primär entstehenden Verbindungen gewisser Übergangsmetalle nur eine kurze Lebensdauer besitzen und unter Entmetallierung in Radikale übergehen. In unserem Falle würde die Bildung von angenähert äquivalenten Mengen an *o-Quaterphenyl* und *Dibenz-pyren* einer Disproportionierungsreaktion über das intermediär auftretende Diradikal IV zuzuschreiben sein:



Während also die metallorganischen Verbindungen hier wie in der acyclischen Reihe dann stabil sind, wenn die zugrunde liegenden Ionen eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration (z. B. 18 Außenelektronen beim $Hg^{2\oplus}$ oder $Zn^{2\oplus}$) haben, liegen die Verhältnisse ganz anders bei den Übergangsmetallen im engeren Sinne wie bei den Elementen vom Titan bis Nickel, welche Ionen mit unvollständig besetztem 3d-Niveau bilden können. Diese weichen der Zwangslage, Verbindungen mit Kohlenwasserstoffresten einzugehen, nach der Richtung hin aus, daß sie die Liganden radikalisch abstoßen. Daher kommt es bei der Umsetzung von I mit Titan(IV)-chlorid zu der Bildung der besprochenen Kohlenwasserstoffe.

Bei Einwirkung von *Kupfer(II)-chlorid* und *Mangan(II)-chlorid* auf I in Äther bei -70° beobachtete man in beiden Fällen, daß die Lösung eine rote Farbe annahm. Die Aufbereitung nach zweitägigem Schütteln (GILMAN-Test dann negativ) lieferte beim Kupferansatz 20% *Diphenyl* und 21% *o-Quaterphenyl* (V)⁹⁾ und beim Mangan-

⁷⁾ Vgl. H. GILMAN und R. G. JONES, J. org. Chemistry 10, 505 [1945]; G. WITTIG und A. M. MESTON, unveröffentlicht.

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 609 [1943].

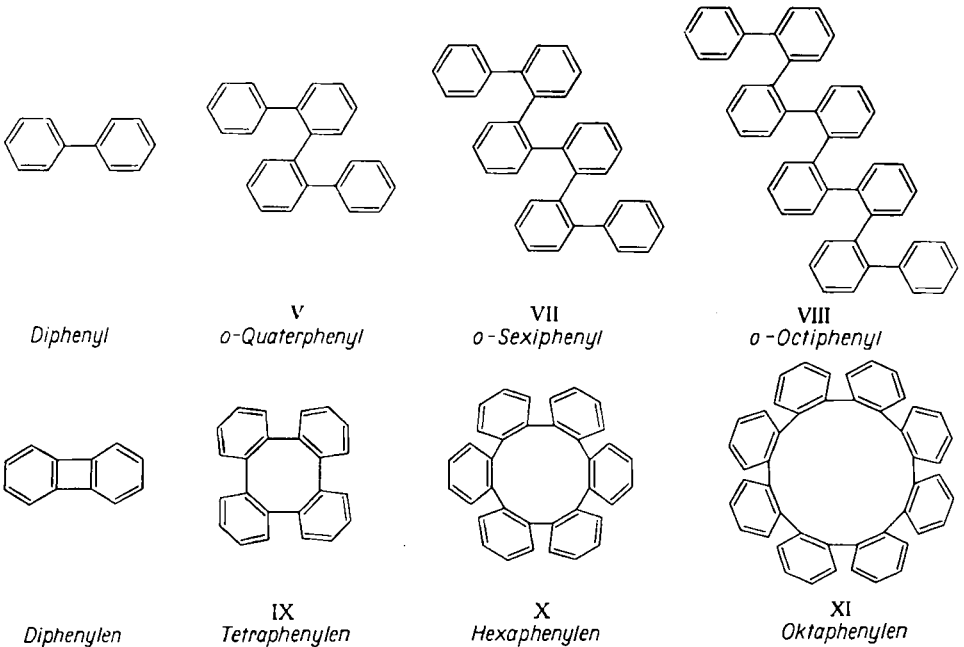
^{*)} Zum UV-Spektrum s. exp. Teil.

⁹⁾ *Diphenylen* und *Tetraphenylen*, die von W. S. RAPSON und Mitarbb. (J. chem. Soc. [London] 1943, 326) bei der Umsetzung von der magnesium-organischen Verbindung des 2.2'-Dibrom-diphenyls mit Kupfer(II)-chlorid zusätzlich nachgewiesen wurden, ließen sich hier nicht isolieren.

ansatz — in erheblich größerer Ausbeute — 53% Diphenyl und 38% *o*-Quaterphenyl. Die ursprünglich roten Lösungen lassen darauf schließen, daß die entstehenden Metallorganika eine begrenzte Haltbarkeit besitzen. Beim Manganderivat überdauert sie offenbar die Versuchszeit, worauf die stark exotherme Hydrolyse und die hohen Ausbeuten der isolierten Kohlenwasserstoffe hinweisen¹⁰⁾.

Einen anderen Verlauf nahmen die Umsetzungen von I mit *Eisen(II)*-, *Kobalt(II)*- und *Nickel(II)*-chlorid, deren metallorganische Derivate nach allen Erfahrungen besonders kurzlebig sein müssen. Bei Zugabe einer ätherischen Lösung von I zu den in Äther suspendierten Metallchloriden — jeweilig im Mol.-Verhältnis 1:1 — schied sich sofort unter Erwärmung ein tiefbrauner bis schwarzer Niederschlag ab, wahrscheinlich von feinverteiltem Metall. Bei -70° hingegen erfolgten noch keine sichtbaren Reaktionen, die beim Eisen(II)-chlorid um -60° , beim Kobalt(II)-chlorid um -30° und beim Nickel(II)-chlorid um -5° einsetzten; bei dieser unter Kühlung durchgeführten Versuchsserie fiel der GILMAN-Test erst nach einigen Tagen negativ aus.

Nach der üblichen Behandlung mit Wasser, die bei den Ansätzen mit Eisen(II)-chlorid von einer langanhaltenden Gasentwicklung begleitet war, erhielt man Kohlenwasserstoffgemische, die in der im experimentellen Teil näher beschriebenen Weise zerlegt wurden. Hierbei wurden die folgenden Kohlenwasserstoffe¹¹⁾ mit Ausnahme des Diphenylens isoliert:



¹⁰⁾ Vgl. H. GILMAN und J. C. BAILIE, J. org. Chemistry 2, 84 [1938].

¹¹⁾ Hinsichtlich der Nomenklatur der neuen Kohlenwasserstoffe wurde das Einverständnis von Prof. Dr. RICHTER (Beilstein-Institut) eingeholt, dem für seine Anregungen gedankt sei.

Über die Ausbeuten, die je nach den oben erwähnten Temperaturbedingungen verschieden ausfielen, gibt die folgende tabellarische Zusammenstellung Auskunft¹²⁾.

	FeCl ₂		CoCl ₂		NiCl ₂	
	ohne	mit	ohne	mit	ohne	mit
Kühlung						
Diphenyl	34	79	20	16	22	11.5
<i>o</i> -Quaterphenyl	3	1	3	0.4		
<i>o</i> -Sexiphenyl	5	5	8	1		
<i>o</i> -Octiphenyl	1					
Tetraphenylen			1	3	44	46
Hexaphenylen			1	1		
Oktaphenylen		0.3	20	17.5		

Die hier aufgeführten prozentualen Ausbeuten, die auf das eingesetzte 2,2'-Dilithiumdiphenyl bezogen sind, sind auf 1–2% d. Th. genau reproduzierbar; nur bei den Ausbeuten an Diphenyl ist eine größere Fehlerbreite anzunehmen, da es bei der Herstellung von I in wechselnden Mengen miteingeschleppt wird. Es ist möglich, daß *o*-Octiphenyl (VIII), das sich nur schwer von harzigen Anteilen abtrennen läßt, auch bei anderen Ansätzen in geringer Menge entstanden ist.

Von den gefundenen Kohlenwasserstoffen waren VII, VIII, X und XI noch unbekannt. Die ersten Informationen über ihre Zusammensetzung lieferten die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen, die bei X und XI wegen ihrer Schwerlöslichkeit in schmelzendem *Perylen*¹³⁾ durchgeführt werden mußten. In Übereinstimmung mit den ermittelten Summenformeln bilden die kettenartigen Polyphenyle und die cyclischen Polyphenylene Reihen mit ansteigenden Schmelzpunkten, deren Intervalle zwischen denen der Homologenglieder im ersten Fall zu- und im zweiten Falle abnehmen:

Diphenyl	<i>o</i> -Quaterphenyl	<i>o</i> -Sexiphenyl	<i>o</i> -Octiphenyl
71°	Δ48° 119°	Δ98° 217°	Δ103° 320°
Diphenylen ²⁾	Tetraphenylen	Hexaphenylen	Oktaphenylen
111°	Δ122° 233°	Δ102° 335°	Δ90° 425°

Diese gleitenden Schmelzpunktverschiebungen bestätigen orientierend die Zuordnung der oben gebrachten Strukturformeln¹⁴⁾.

Den entscheidenden Beitrag für die Konstitutionsbestimmung der genannten Aromaten übermitteln ihre *Infrarotspektren*¹⁵⁾ (Abbild. 2–8). Diese weisen im Gebiet zwischen 13 und 14 μ Bandenmaxima auf, die γ -Schwingungen am ortho-disubstituierten Benzolkern zuzuschreiben sind¹⁶⁾. Die Spektren der Verbindungen V, VII und VIII (Abbild. 2–4) zeigen außerdem noch Banden bei 14.37 μ , die man auf γ -Schwingungen am monosubstituierten Benzolkern zurückführen muß. Das Auftreten

¹²⁾ 2,2'-Dijod-diphenyl, aus dem I durch Einwirkung von Lithium bereitet war, reagierte mit I unter den obwaltenden Bedingungen nicht, wie ein Blindversuch zeigte.

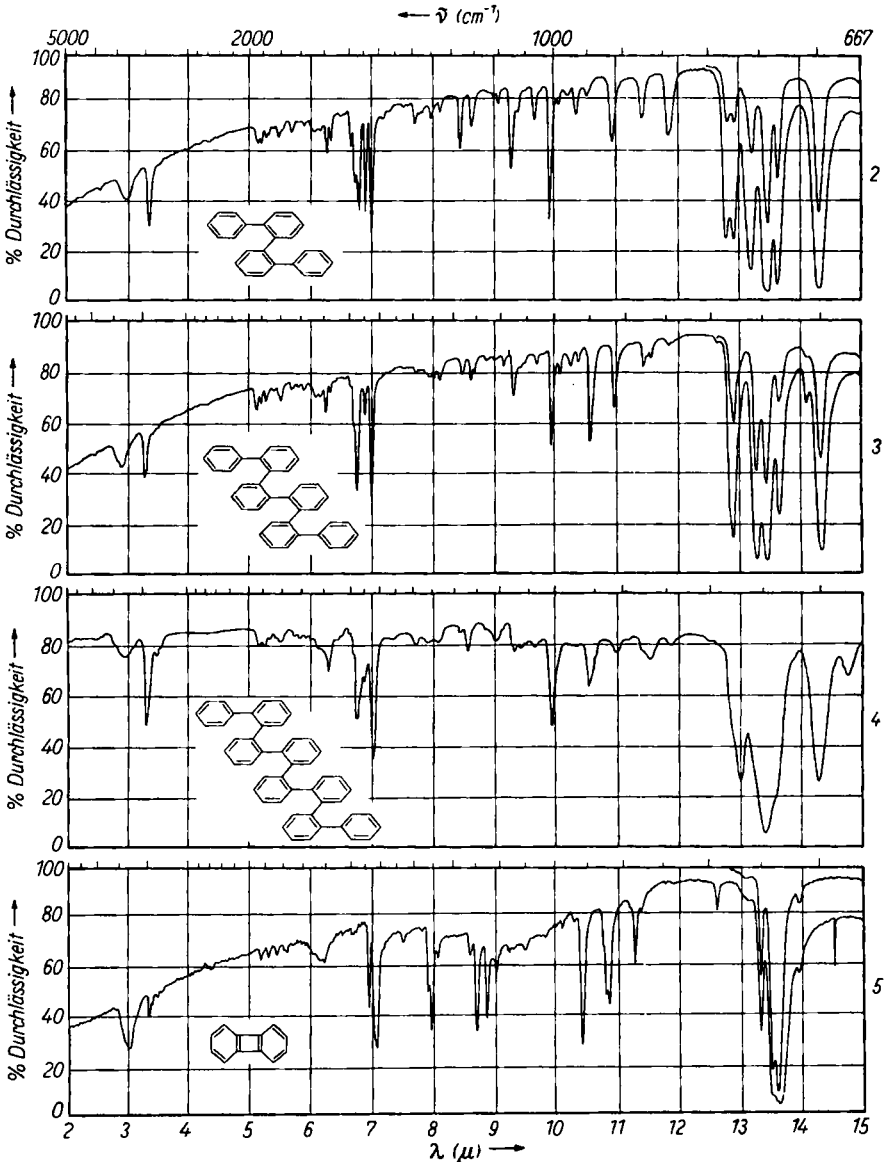
¹³⁾ Zur Korrektur der kryoskop. Konstante von Perylen s. den exp. Teil, S. 891.

¹⁴⁾ Über die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe, die mit zunehmender Molekelgröße abnimmt, s. den exp. Teil.

¹⁵⁾ Sämtliche IR-Spektren wurden nach der KBr-Methode (U. SCHIEDT und H. REINWEIN, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]) im Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen, und im Physikal.-Chemischen Institut der Univ. Freiburg aufgenommen.

¹⁶⁾ Eine Tabelle über die Zuordnung der Banden findet man bei H. DANNENBERG, U. SCHIEDT und W. STEIDLE, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].

dieser Schwingungen stützt die Formulierung der beiden Kohlenwasserstoffe *o*-Sexiphenyl und *o*-Octiphenyl. Hiermit im Einklang steht auch die Intensitätsabnahme der



Abbild. 2–5. IR-Spektren, fest in K Br

Abbild. 2. *o*-Quaterphenyl (V)

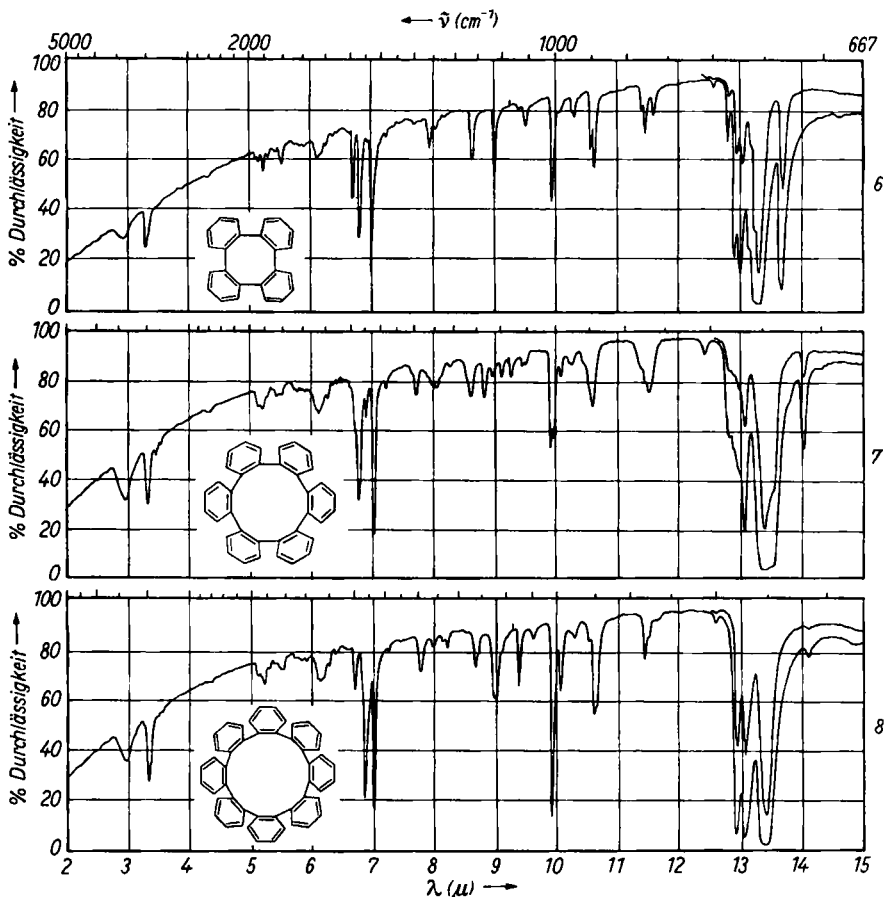
Abbild. 4. *o*-Octiphenyl (VIII)

Abbild. 3. *o*-Sexiphenyl (VII)

Abbild. 5. Diphenylen

Bande bei 14.37μ in der Reihe der Verbindungen V, VII und VIII, die symbat mit der relativen Abnahme der Anzahl an monosubstituierten Benzolkernen in diesen Molekeln

geht. — Das Fehlen der längerwelligen Banden hinter 14μ in den Spektren des Diphenylens und der Kohlenwasserstoffe IX, X und XI (Abbild. 5–8) schließt die

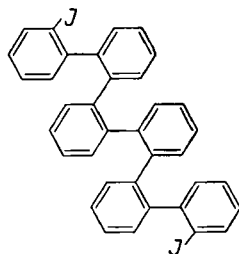


Abbild. 6–8. IR-Spektren, fest in KBr

Abbild. 6. Tetraphenylen (IX) Abbild. 7. Hexaphenylen (X) Abbild. 8. Oktaphenylen (XI)

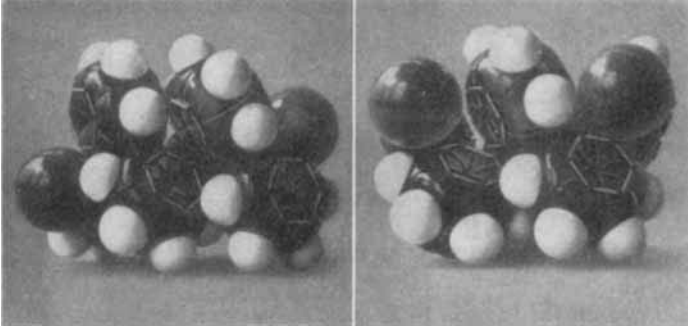
Anwesenheit von monosubstituierten Benzolkernen aus und macht somit die angenommenen Strukturen sehr wahrscheinlich.

Der Aufbau dieser Verbindungen mit Hilfe der STUART-BRIEGLER-Kalotten führt zu den im folgenden zu besprechenden Raummodellen (Abbild. 9–14). Während beim *o*-Quaterphenyl nur eine Atomanordnung zu konstruieren ist, lassen sich beim *o*-Sexiphenyl zwei Atropisomere vorhersehen. Zur Erläuterung der Verhältnisse seien die beiden Formen des *Dijod-o-sexiphenyls*¹⁷⁾ (nebenstehende For-



¹⁷⁾ Summenformel und IR-Spektren bestätigen die Konstitution des *Dijod-o-sexiphenyls* (G. LEHMANN, Dissertat. Univ. Tübingen 1956).

mel) wiedergegeben (Abbild. 9–10), das in geringem Prozentsatz bei Einwirkung von I auf 2,2'-Dijod-diphenyl nach zweitägigem Erhitzen der ätherischen Lösung anfiel. Zu den beiden Modellen, die wegen der Markierung der zwei endständigen Benzolkerne durch die Jodatome anschaulicher als die des unsubstituierten Kohlenwasserstoffes VII sind, gelangt man, wenn man in dem einen (Abbild. 9) die Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kern trennt und die beiden Teile, um 180° verdreht, wieder zusammenfügt (Abbild. 10).



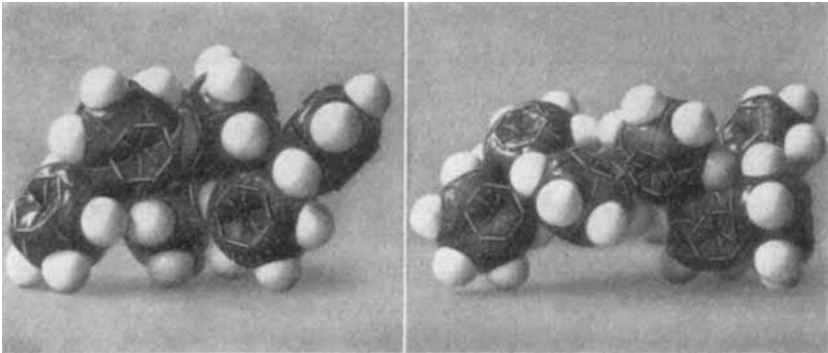
Abbild. 9

Abbild. 10

Atropisomere des Dijod-*o*-sexiphenyls

Diese beiden Stereoisomeren dürften bei gewöhnlicher Temperatur nicht ineinander übergehen. Welche der beiden Modifikationen hier wie bei VII vorliegt, muß dahingestellt bleiben.

Eine größere Anzahl von Raumformen lassen sich beim *o*-Octiphenyl aufbauen, von denen zwei in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt seien.



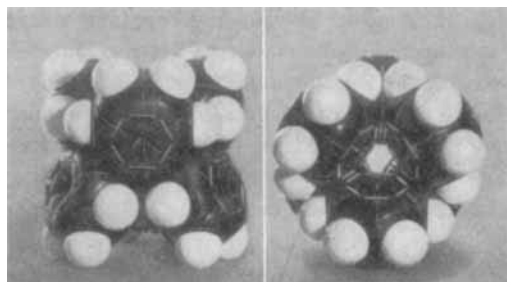
Abbild. 11

Abbild. 12

Atropisomere des *o*-Octiphenyls (VIII)

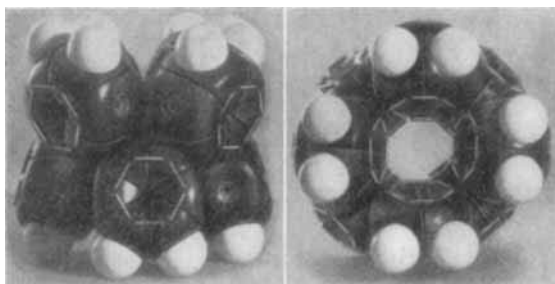
Anscheinend liegt bei dieser Verbindung VIII eine Mischung mehrerer Atropisomere vor. Hierauf weist ihr größeres Schmelzintervall mit $312-320^\circ$ hin, das auffällt, da die niederen Homologen innerhalb eines Intervalls von $1-2^\circ$ schmelzen.

Demgegenüber ist von den aufgefundenen cyclischen Polyphenylenen, die ebenfalls unzerstört, aber ausnahmslos scharf schmelzen, nur eine einzige Raumform „modellierbar“. Hier seien die des *Hexaphenylens* (Abbild. 13a und b) und *Oktaphenylens* (Abbild. 14a und b) in je zwei Aufsichten abgebildet.



Abbild. 13a Abbild. 13b
Hexaphenylene (X)

(Modell 13a um 90°
nach vorn gekippt)



Abbild. 14a Abbild. 14b
Oktaphenylene (XI)

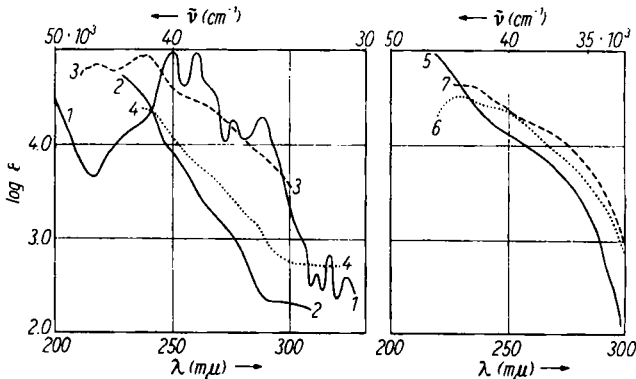
(Modell 14a um 90°
nach hinten gekippt)

Beide Kohlenwasserstoffe X und XI sind in ihrer Raumstruktur insofern bemerkenswert, als sie röhrenähnliche Gebilde darstellen, die aus sechs bzw. acht miteinander orthoständig verknüpften Phenylengruppen aufgebaut sind¹⁸⁾. Während das hier nicht reproduzierte *Tetraphenylene* eine dichte Atompackung aufweist, findet man im Zentrum der abgebildeten Molekeln einen Hohlraum, der bei XI größer als bei X ist.

Im Einklang mit der Architektur der besprochenen Verbindungen steht auch ihre Neigung zur Sublimation. Während die kettenartigen Polyphenyle V, VI und VIII erst bei Temperaturen, die 10–20° unterhalb ihrer Schmelzpunkte liegen, langsam sublimieren, erfolgt dieser Prozeß bei den cyclischen Polyphenylenen IX, X und XI schon 50–70° unterhalb ihrer Schmelzpunkte und lebhafter als bei jenen. Die Sublimationsfreudigkeit der Ringaromaten weist auf einen kugeligen Bau hin, wie er in den Modellen (Abbild. 13 und 14) zum Ausdruck kommt.

¹⁸⁾ *Oktaphenylene* läßt sich mit den Kalotten nur dann spannungsfrei aufbauen, wenn an den acht Benzolkernen je eine H-Kalotte weggenommen wird (Abbild. 14a und b).

Auch die *Ultraviolett-Spektren* der Kohlenwasserstoffe bestätigen ihre abgeleiteten Konstellationen. Bereits W. S. RAPSON und Mitarbb.¹⁹⁾ schlossen aus dem Vergleich der UV-Spektren beim *Triphenylen* und *Tetraphenylen* (Abbild. 15, Kurve 1 und 2), daß im Triphenylen mit seinen ausgeprägten Maxima die drei Phenylgruppen komplanar den inneren Cyclohexatrien-Ring formieren, während die diffuse Bande des Tetraphenylen eine starke Störung der Schwingungskopplung anzeigt, die auf eine nicht ebene Anordnung des inneren Cyclooctatetraen-Systems hinweist. Da die Strukturen beider Kohlenwasserstoffe im Kalottenmodell eindeutig festgelegt sind, erscheint es berechtigt, aus den ähnlich diffusen Banden des *Hexaphenylen* und *Oktaphenylen* (Abbild. 15, Kurve 3 und 4) auf eine ebenfalls nicht ebene Atomanordnung des inneren Cyclododecahexaen- und Cyclohexadecaoktaen-Ringes zu extrapolieren; diese Cyclen dürften also nur wenig zur Resonanz der Aromaten beitragen.

Abbild. 15 UV-Spektren²⁰⁾

Abbild. 16

- | | | |
|--------------------------------|---------------------------------------|---|
| (1) Triphenylen ¹⁹⁾ | (2) Tetraphenylen (IX) ¹⁹⁾ | (5) <i>o</i> -Triphenyl ¹⁹⁾ |
| (3) Hexaphenylen (X) | (4) Oktaphenylen (XI) | (6) <i>o</i> -Quaterphenyl (V) ¹⁹⁾ |
| | | (7) <i>o</i> -Sexiphenyl (VII) |

Es fällt auf, daß sich die UV-Spektren der Verbindung IX, X und XI, die formelmäßig analog zusammengesetzt sind, nicht stetig in ihrem Kurvenverlauf verschieben. Daß beim *Hexaphenylen* die Rotverschiebung und der weniger diffuse Bandencharakter aus der Reihe herausfallen, wird aber bei Betrachtung der Kalottenmodelle verständlich. In der Molekel dieses Kohlenwasserstoffes nämlich liegen jeweilig zwei einander im 12-Ring gegenüberstehende Benzolkerne parallel, während man in den Modellen von IX und XI keine parallel ausgerichteten Benzolkerne auffindet. Angesichts der verhältnismäßig hohen Symmetrie des schwingenden Systems von X sind daher weniger Störungen als in den Molekeln IX und XI zu erwarten, in deren Bereich jedem Benzolkern ein anderes Schwingungsfeld zukommt. Diese Dissymmetrie der Benzolkernanordnung, die zwangsläufig mit einer Verdrillung der Aromatenkerne

¹⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1944, 73.

²⁰⁾ Alle noch unbekanntes UV-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer mit Monochromator M4Q der Firma ZEISS-Oberkochen aufgenommen. Die Kohlenwasserstoffe wurden in Cyclohexan, nur Oktaphenylen in Dioxan gemessen.

daneben kristalline Anteile, die durch wiederholtes Umfällen aus Äthanol von den harzigen Begleitstoffen befreit wurden. Die kristallinen Anteile (2,2 g) ließen sich durch erneutes Chromatographieren und Umkristallisieren aus Äthanol in 22 mg 2,2'-Dijod-diphenyl vom Schmp. 108–109°, 30 mg Tetraphenylen, 37 mg Dijod-o-sexiphenyl vom Schmp. 232–233° und 20 mg einer unaufgeklärten Verbindung vom Schmp. 158,5–159° auftrennen.

Dijod-o-sexiphenyl: $C_{36}H_{24}I_2$ (710.4) Ber. C 60.86 H 3.41 Gef. C 61.22 H 3.45
Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 680

Diphenylen-quecksilber läßt sich durch Umsetzung von I mit *Quecksilber(II)-chlorid* in der von G. WITTIG und W. HERWIG²⁶⁾ beschriebenen Weise in 97-proz. Ausbeute rein gewinnen.

Zur *Molekulargewichtsbestimmung* erwies sich unter den geprüften Lösungsmitteln *Tetralin* als geeignet, das wiederholt über metallischem Natrium destilliert worden war. Die ebullioskopische Methode nach W. SWIETOSLAWSKI führte zu dem Resultat, daß *Diphenylen-quecksilber* tetramer ist.

$C_{12}H_8Hg$ (352.8) Ber. Mol.-Gew. (tetramer) 1412 Gef. 1445

Nach der Bestimmung ließ sich *Diphenylen-quecksilber* vom Schmp. 335–336° unzersetzt zurückgewinnen.

Diphenylen-zink: 20 mMol wasserfreies *Zink(II)-chlorid* wurden in dem einen Schenkel eines Doppel-Schlenk-Rohres mit G3-Fritte mit wenig absol. Äther überschichtet und mit 20 mMol einer äther. 0,2 n 2,2'-Dilithium-diphenyl-Lösung versetzt. Nach 8-stdg. Schütteln war der Gilman-Test negativ. Anschließend filtrierte man die über dem farblosen Niederschlag stehende Lösung in den anderen Schenkel ab und wusch den Rückstand wiederholt mit dem zurückdestillierten Äther. Nach dem Trocknen i. Vak. bei 50° wurde das nahezu reine *Diphenylen-zink* in Ampullen abgefüllt. Es schmolz in einem unter Stickstoff beschickten und abgeschmolzenen Röhrchen teilweise bei 50° (Ätherabgabe), erstarrte und schmolz bis 365° nicht mehr.

$C_{12}H_8Zn \cdot 0.5 (C_2H_5)_2O$ (254.6) Ber. Zn 25.68 Gef.²⁶⁾ Zn 25.44

Das Präparat enthielt eine geringe Menge (5 Atom-%) Lithium, wie die Titration einer mit Wasser zersetzten Probe ergab.

Umsetzung mit Benzoylchlorid: Eine Lösung von 2 mMol *Diphenylen-zink* in wenig absol. Tetrahydrofuran wurde mit überschüss. *Benzoylchlorid* (10 mMol) in Tetrahydrofuran versetzt und die Mischung 1 Stde. lang auf 65° erwärmt. Nach der Behandlung mit 2 n NaOH ätherte man aus, verjagte das Solvens und digerierte den Rückstand mit wenig Aceton. Das erhaltene *Benzoat* des 9-Phenyl-fluorens-(9) schmolz nach dem Umlösen aus Äthanol bei 174.5–175.5°. Ausb. 66%, bezogen auf das *Diphenylen-zink*.

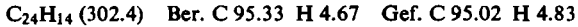
$C_{26}H_{18}O_2$ (362.4) Ber. C 86.16 H 5.01 Gef. C 86.45 H 5.03

Zum Vergleich wurden 2 mMol *Fluorenon* mit 2,4 mMol *Phenyl-lithium* in Äther vereinigt und mit 4 mMol *Benzoylchlorid* in Äther versetzt, wobei nach der wie oben beschriebenen Aufarbeitung 63% *Benzoat* des 9-Phenyl-fluorens-(9) vom Schmp. 174.5–175.5° isoliert wurden. Die Mischprobe beider Präparate schmolz ohne Depression bei 187.5–188.5°. Den gleichen höheren Schmelzpunkt zeigten die unvermischten Präparate, wenn sie ebenfalls wie bei der Mischprobe fein verrieben wurden, während die unzerkleinerten Kristalle tiefer bei 174.5–175.5° schmolzen. Daß es sich hierbei um eine Dimorphie handelt, konnte durch wechselseitige Überführung der Modifikationen aus äthanol. Lösung mit eingebrachten Impfkristallen bewiesen werden.

²⁶⁾ Vgl. G. WITTIG und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 571, 192 [1951].

Einwirkung von Titan(IV)-chlorid auf I: Zu 20 mMol reinem Titan(IV)-chlorid in 200 ccm absol. Äther ließ man bei -70° im Laufe von 2 Stdn. 43 mMol 2,2'-Dilithium-diphenyl in 240 ccm Äther zutropfen. Hierbei entstand ein hellbrauner Niederschlag, der beim Auftauen auf -10° schwarz wurde. Nach 3 tägigem Schütteln war der Gilman-Test negativ.

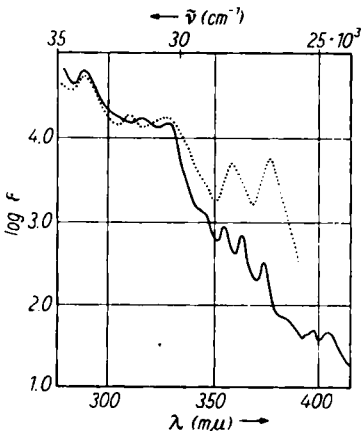
Bei der Zersetzung mit 50 ccm Wasser, die den Äther aufsieden ließ, blieb ein blaugrüner Niederschlag, der beim Trocknen über P_2O_5 eine heilgelbe Färbung annahm. Er wurde 3 mal mit insgesamt 250 ccm Dioxan ausgekocht und heiß filtriert. Das gelbliche und bläulich fluoreszierende Filtrat engte man auf 10 ccm ein und saugte nach mehrstündigem Stehenlassen 80 mg 1,2; 6,7-Dibenz-pyren vom Schmp. $344-351^{\circ}$ ab, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol zitronengelbe Kristalle vom Schmp. $348,5-350^{\circ}$ bildete.



Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden die Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wurde zusammen mit dem des Ätherauszuges in 40 ccm heißem Cyclohexan aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei mit 1 l Cyclohexan, 700 ccm Benzol und 700 ccm Chloroform eluiert wurde, bis die Säule farblos war. Durch Umkristallisieren der Fraktionen aus Benzol bzw. Äthanol wurden 43% Diphenyl vom Schmp. $68-70^{\circ}$, 2% *o*-Quaterphenyl²⁷⁾ vom Schmp. $116-118^{\circ}$ und noch etwas Dibenz-pyren rein isoliert (Gesamtausbeute an der letzteren Verbindung 2%).

Das UV-Spektrum vom 1,2; 6,7-Dibenz-pyren (Abbild. 17) wich von dem in der Literatur²⁸⁾ angegebenen stark ab. Daher wurde ein Vergleichspräparat nach E. CLAR⁸⁾ hergestellt, das sich schon ab 300° dunkel färbte und bei $343-346^{\circ}$ schmolz, während die Schmelze der hier beschriebenen Verbindung hellgelb blieb. Die Mischprobe ergab aber keine Schmelzpunktsdepression.

Einwirkung von Kupfer(II)-chlorid auf I: 15 mMol wasserfreies Kupfer(II)-chlorid wurden im Schlenkrohr mit etwas absol. Äther überschichtet und bei -70° innerhalb von 1 Stde. mit 15 mMol I in 90 ccm Äther versetzt. Die sich rot färbende Lösung wurde bei Raumtemperatur 2 Tage lang geschüttelt, wonach der Gilman-Test negativ ausfiel. Bei der Hydrolyse schied sich ein rotbrauner Niederschlag (wahrscheinlich metallisches Kupfer) ab, von dem man filtrierte. Man zog diesen mit 200 ccm Dioxan aus und vereinigte den nach Verjagen des Solvens verbliebenen Rückstand mit dem der ätherischen Phase. Die Lösung in 100 ccm Cyclohexan wurde über Aluminiumoxyd chromatographiert und mit Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform eluiert, bis die Säule farblos war. Man isolierte nach Um-



Abbild. 17. UV-Spektren des 1,2; 6,7-Dibenz-pyrens.

— Eigene Messung; nach E. CLAR

kristallisieren der Fraktionen aus Äthanol und nach Vakuumsublimation 20% Diphenyl vom Schmp. $68-70^{\circ}$ und 21% *o*-Quaterphenyl vom Schmp. $116-118^{\circ}$.

²⁷⁾ Misch-Schmp. mit dem nach S. TH. BOWDEN, J. chem. Soc. [London] 1931, 1111, hergestellten Vergleichspräparat ohne Depression.

²⁸⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., S. 344 (Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1952); vgl. auch A. LÜTTRINGHAUS und K. SCHUBERT, Naturwissenschaften 42, 17 [1955].

Einwirkung von Mangan(II)-chlorid auf I: 20 mMol Mangan(II)-chlorid-tetrahydrat wurden im Schlenk-Rohr bei 180° entwässert, mit wenig Äther überschichtet und bei -70° innerhalb von 30 Min. mit 20 mMol I in 100 ccm Äther versetzt. Beim Auftauen auf -25° begann sich die Lösung dunkelbraun zu färben und rascher zu erwärmen. Als innerhalb von 3 Min. -13° erreicht waren, wurde schnell auf -42° abgekühlt, wobei sich die Lösung tiefrot färbte. Bei der weiteren Erwärmung auf +20° änderte sich die Farbe nicht mehr, während das noch ungelöste Mangan(II)-chlorid verschwand. Der Gilman-Test war erst nach 1tägigem Schütteln negativ.

Bei der Zersetzung mit Wasser verschwand die Farbe sofort, wobei sich die Lösung erwärmte und einen farblosen, an der Luft sich bräunenden Niederschlag absetzte. Dieser wurde mit insgesamt 40 ccm Dioxan 3 mal ausgekocht und der Rückstand des Extraktes mit dem der äther. Schicht vereinigt. Nach dem Chromatographieren und Eluieren über Aluminiumoxyd in der oben beschriebenen Weise erhielt man beim Sublimieren i. Vak. und Umkristallisieren aus Äthanol 53% *Diphenyl* vom Schmp. 68-69.5° und 38% *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 117-118°.

Einwirkung von Eisen(II)-chlorid auf I: Zu einer Aufschlammung von 16 mMol wasserfreiem Eisen(II)-chlorid in wenig absol. Äther fügte man 18 mMol I in 110 ccm Äther. Ohne Wärmeentwicklung bildete sich eine undurchsichtige braunschwarze Suspension, nach 3tägigem Schütteln war der Gilman-Test negativ. Bei der Zersetzung mit Wasser und später mit verd. Salzsäure beobachtete man über 3-4 Stdn. eine Gasentwicklung. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand getrocknet und mit 200 ccm Dioxan ausgekocht, der Extrakt nach Verjagen des Solvens in Cyclohexan und Benzol (1:2) aufgenommen und die Lösung über Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei mit 500 ccm Benzol und 350 ccm Essigester eluiert wurde. Aus den Fraktionen ließen sich durch Umkristallisation aus Benzol und durch fraktionierte Vakuumsublimation geringe Mengen an *o-Octiphenyl* (insgesamt 1.4%) vom Schmp. 312-320° (18 mg), 289-294° (10 mg) und 287-292° (9 mg) isolieren. Von der Fraktion 312-320° wurde das IR-Spektrum (Abbild. 4) aufgenommen und die Analyse durchgeführt²⁹⁾.

C₄₈H₃₄ (610.8) Ber. C 94.39 H 5.61 Gef. C 94.23 H 5.77

Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus der äther. Phase anfallende Rückstand wurde in 100 ccm Cyclohexan gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei mit 300 ccm Cyclohexan, dann mit 400 ccm einer Mischung von Cyclohexan und Benzol (5:1), mit 220 ccm Benzol und schließlich mit 120 ccm Essigester eluiert wurde. Aus den erhaltenen Fraktionen wurden durch Umkristallisieren aus Äthanol bzw. Cyclohexan 34% *Diphenyl* vom Schmp. 68-70°, 3% *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 116-118° und 5% *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 216-217° isoliert. Die letztere Verbindung war der Mischprobe nach mit dem S. 890 beschriebenen Präparat identisch.

Bei Wiederholung des Ansatzes bei -70° begann sich die Mischung bei -60° bis -50° dunkelbraun zu färben; nach dem Herausnehmen des Rohres aus der Kältemischung stieg die Temperatur innerhalb von 15 Min. auf +3° an, wobei sich eine schwarze Suspension bildete; nach dem Kühlen auf -30° erwärmte sich die herausgenommene Mischung innerhalb von 25 Min. auf +3°, und schließlich nach nochmaligem Abkühlen auf -30° nahm die Mischung im Laufe 1 Stde. Raumtemperatur (20°) an, wonach der Gilman-Test negativ ausfiel. Die Aufarbeitung führte zu 79% *Diphenyl* vom Schmp. 68-70°, 1% *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 114-118°, 5% *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 212-217° (sein IR-Spektrum war mit dem des reinen Kohlenwasserstoffes, Abbild. 3, identisch) und 0.3% *Oktaphenyl* vom Schmp. 420-424°, das der Mischprobe nach mit dem unten beschriebenen identisch war.

²⁹⁾ Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde hier nicht ausgeführt.

Einwirkung von Kobalt(II)-chlorid auf I: 10 mMol *Kobalt(II)-chlorid*, das bei 180° entwässert worden war, wurde mit 10 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und unter Umschütteln mit 10.6 mMol *I* in 46 ccm Äther versetzt. Dabei entstand unter gelindem Sieden des Äthers eine schwarze Suspension, wahrscheinlich von metallischem Kobalt. Nach mehrtägigem Schütteln war der Gilman-Test negativ. Anschließend zersetzte man das Reaktionsgut mit 20 ccm Wasser, saugte den Niederschlag ab und kochte ihn dreimal mit insgesamt 100 ccm Dioxan aus. Beim Einengen des Extraktes kristallisierten 0.6 g *Oktaphenylen* aus, das durch zweimalige Vakuumsublimation und durch Umlösen aus Benzol gereinigt wurde und dann bei 424–425° schmolz (240 mg). Die Dioxan- und Benzol-Mutterlaugen wurden eingedampft, der Rückstand wurde in einer Mischung von Cyclohexan und Benzol (5:1) gelöst und chromatographiert, wobei mit 300 ccm desselben Solvenziengemisches, 150 ccm Benzol und 100 ccm Essigester eluiert wurde. Die harzigen Anteile ließen sich so von den kristallisierten Stoffen abtrennen. Diese wurden durch Vakuumsublimation und Umkristallisation aus den eingeklammert vermerkten Lösungsmitteln weiter getrennt und gereinigt. Man isolierte 52 mg *Diphenyl* vom Schmp. 61–64°, 20 mg *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 216–217° (Cyclohexan), 10 mg *Hexaphenylen* vom Schmp. 334–335° (Benzol) und noch 80 mg *Oktaphenylen* vom Schmp. 424–425° (Benzol).

Aus der ursprünglichen Ätherphase konnten nach Verjagen des Solvens, Aufnehmen des Rückstandes in Cyclohexan + Benzol (5:1) und Eluieren des Chromatogramms an Aluminiumoxyd mit 300 ccm derselben Mischung, dann mit 140 ccm Benzol, 40 ccm Essigester und schließlich 60 ccm Aceton folgende Kohlenwasserstoffe isoliert werden, die wiederum durch fraktionierte Vakuumsublimation und Umkristallisation gereinigt wurden: 276 mg *Diphenyl* vom Schmp. 67–68° (Äthanol), 43 mg *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 117–118° (Äthanol), 108 mg *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 216–217° (Cyclohexan), 21 mg *Tetraphenylen*³⁰⁾ vom Schmp. 229–230° (Äthanol) und 11 mg *Hexaphenylen* vom Schmp. 334–335° (Benzol). Die prozentualen Gesamtausbeuten sind: 20% *Diphenyl*, 2.6% *o-Quaterphenyl*, 8% *o-Sexiphenyl*, 1.3% *Tetraphenylen*, 1.3% *Hexaphenylen* und 19.6% *Oktaphenylen*.

o-Sexiphenyl C₃₆H₂₆ (458.6) Ber. C 94.29 H 5.71 Gef. C 94.22 H 5.78
Mol.-Gew. (Campher) 463

Hexaphenylen C₃₆H₂₄ (456.6) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.53 H 5.14
Mol.-Gew. (Perylen) 465

Oktaphenylen C₄₈H₃₂ (608.7) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.82 H 5.21
Mol.-Gew. (Perylen) 609

Die Molekulargewichte wurden vom *o-Sexiphenyl* in Campher nach RAST und für X und XI in Perylen nach der S. 891 geschilderten Methodik bestimmt.

Bei Wiederholung des Ansatzes bei –35° bildete sich beim Zutropfen der äther. Lösung von I sofort eine schwarze Suspension, nach 2-tägigem Schütteln war der Gilman-Test negativ. Die Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise lieferte 16.4% *Diphenyl* vom Schmp. 68–70°, 0.4% *o-Quaterphenyl* vom Schmp. 117–118°, 1.1% *o-Sexiphenyl* vom Schmp. 216–217°, 3% *Tetraphenylen* vom Schmp. 231.5–233°, 1.1% *Hexaphenylen* vom Schmp. 334–335° und 17.5% *Oktaphenylen* vom Schmp. 424–425°.

Einwirkung von Nickel(II)-chlorid auf I: 21 mMol *I* in 107 ccm Äther ließ man in 25 Min. zu einer äther. Suspension von 21 mMol *Nickel(II)-chlorid* zutropfen, wobei ein schwarzer Niederschlag entstand und der Äther ins Sieden geriet. Bereits nach 1 stdg. Schütteln fiel der Gilman-Test negativ aus. Nach der Zersetzung mit Wasser wurde filtriert, der getrocknete

³⁰⁾ Herrn W. S. RAPSON (und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1943, 326) sei für die Überlassung des Vergleichspräparates gedankt.

Rückstand mit 300 ccm Benzol ausgekocht, das auf 100 ccm eingeengte Filtrat chromatographiert und mit 100 ccm Benzol und 500 ccm Chloroform eluiert. Aus den Fraktionen erhielt man 25 mg *Tetraphenylen* vom Schmp. 231–232° (aus Äthanol) und 190 mg *Oktaphenylen* vom Schmp. 424–425° durch Umkristallisation aus Benzol und durch fraktionierte Vakuumsublimation. Aus den vereinigten Mutterlaugen ließen sich durch Chromatographieren und Umkristallisieren weitere 30 mg *Tetraphenylen* und außerdem 8 mg *Diphenyl* vom Schmp. 70–71° isolieren.

Das oben erhaltene äther. Filtrat wurde vom Solvens befreit und der Rückstand in 100 ccm siedendem Cyclohexan aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisierten 1.5 g *Tetraphenylen* vom Schmp. 226–228° aus, das durch Umkristallisieren und Chromatographieren von harzigen Anteilen befreit wurde und noch gelblich gefärbte Kristalle vom Schmp. 231–232° bildete. Aus den Mutterlaugen ließen sich durch erneutes Chromatographieren und Umkristallisieren (aus Äthanol) 698 mg *Diphenyl* vom Schmp. 69–70.5° und 226 mg *Tetraphenylen* in farblosen Kristallen vom Schmp. 231–232° gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug: 22% *Diphenyl*, 44% *Tetraphenylen* und 6% *Oktaphenylen*.

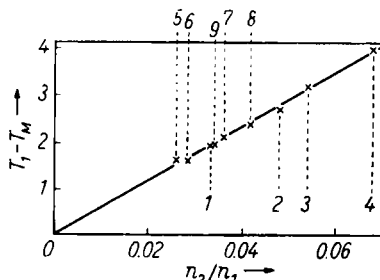
In einem weiteren Ansatz ließ man die äther. Lösung von I bei –50° zu der äther. Suspension von Nickel(II)-chlorid zutropfen, wobei die Badtemperatur auf –20° erhöht wurde, ohne daß Reaktion eintrat. Erst beim Auftauen auf –5° begann die Reaktionsmischung schwarz zu werden. Der Gilman-Test war nach 15 stg. Schütteln negativ. Die Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise führte zu 11.5% *Diphenyl* vom Schmp. 68–70°, 46.2% *Tetraphenylen* vom Schmp. 231–232° und 3.2% *Oktaphenylen* vom Schmp. 424–425°.

Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Hexaphenylen und Oktaphenylen

Für die Molekulargewichtsbestimmung von X und XI war *Perylen*³¹⁾ als indifferentes Lösungsmittel mit hohem Schmelzpunkt und großer molekularer Depression geeignet. Da das Molekulargewicht bei der kryoskop. Methode nach dem VAN'T HOFFSchen Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung für ideal verdünnte Lösungen, in dem die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden, berechnet wird, dürfte aber das von A. ZINKE und Mitarbeitern³²⁾ angegebene Verfahren nicht allgemein anwendbar sein. Die Messungen mußten bei wesentlich geringeren Konzentrationen durchgeführt werden. Mit Hilfe von *Benzanilid* als Testverbindung wurde eine kryoskop. Konstante von *Perylen* ermittelt, die erheblich kleiner als die von Tabellenwerken³³⁾ aufgenommene ist.

In der Abbild. 18 ist die Schmelzpunktserniedrigung $T_1 - T_M$ gegen das Molzahlverhältnis n_2/n_1 für die gemessenen Mischungen aufgetragen.

Der Berechnung der Molzahlverhältnisse wurden die theoretischen Molekulargewichte zugrunde gelegt. Aus den mit *Benzanilid* gewonnenen Meßpunkten 1–4 wurde die neue Konstante berechnet, die als Gerade eingezeichnet ist und zu dem Wert 14.4° für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung führt. Die Punkte 5–8 stellen die Molekulargewichtsbestimmung von *Oktaphenylen*



Abbild. 18. Kryoskopische Konstante von *Perylen*

³¹⁾ Für die freundliche Überlassung des Präparates sei der BASF, Ludwigshafen/Rh., gedankt.

³²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2391 [1925].

³³⁾ Vgl. F. PREGL und H. ROTH, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., S. 45 (Springer Verlag, Wien, 1947).

len, Punkt 9 die von *Hexaphenylen* dar. Die experimentellen Unterlagen findet man in der nachfolgenden Tabelle ³⁴⁾:

Meßpunkte (Abbild. 18)		Oktaphenylen				Hexaphenylen
		5	6	7	8	9
Perylen	g_1 in mg	67.96	79.65	91.35	81.03	4.810
Oktaphenylen	g_2 in mg	4.32	5.53	8.10	8.26	
Hexaphenylen	g_2 in mg					0.300
n_2/n_1		0.0264	0.0288	0.0368	0.0423	0.0345
$T_1 - T_M$ ($T_1 = 272.0^\circ$) °C		1.6	1.6	2.1	2.33	1.93
$M = \frac{K \cdot 1000 \cdot g_2}{(T_1 - T_M) \cdot g_1}$		572	625	608	630	465
M Ber.				608.7		456.6
M Gef.				609		465

JOACHIM GOERDELER und GERHARD SPERLING
 SYNTHESE UND REAKTIONEN DER
 3-ALKYLMERCAPTO-5-CHLOR-1.2.4-THIODIAZOLE¹⁾

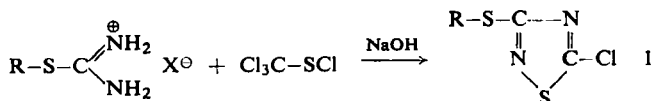
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 7. Januar 1957)

Herrn Prof. Dr. B. Helferich zu seinem 70. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet

Aus Alkylisothioharnstoffen und Perchlormethylmercaptan wurden mehrere 3-Alkylmercapto-5-chlor-1.2.4-thiodiazole hergestellt und auf die Reaktionsfähigkeit ihres Halogenatoms hin untersucht. Ein Austausch gelang mit Aminen, Hydrazin, Verbindungen des zweiwertigen Schwefels, Wasser (in Gegenwart von Säure), Methylat und aktiven Methylenverbindungen. Einige dieser Umsetzungen stellen den Zusammenhang mit Arbeiten auf dem Gebiet der Per-sulfocycansäure her.

In der vorangehenden Mitteilung dieser Reihe wurde gezeigt, daß mit Hilfe von Perchlormethylmercaptan aus Amidinen 5-Chlor-thiodiazole hergestellt werden können. Da dieses Verfahren weitere Anwendbarkeit versprach, untersuchten wir die gleichartige Umsetzung mit anderen, amidinähnlichen Verbindungen, insbesondere mit den durch ihre gute Zugänglichkeit einladenden Isothioharnstoffen. Auch diese reagieren in der Tat in der erwarteten Weise:



³⁴⁾ Weitere Einzelheiten s. l. c.⁶⁾.

¹⁾ IX. Mittell. über 1.2.4-Thiodiazole. VIII. Mittell.: J. GOERDELER, H. GROSCOPP und U. SOMMERLAD, Chem. Ber. 90, 182 [1957].