

Die gute Löslichkeit von II und III in polaren Lösungsmitteln sowie die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid lassen auf eine ionische Struktur dieser Stoffe gemäß $[R_2PCl_2]^+$ $[R_2PCl_4]^-$ bzw. $[R_2PBr_2]^+$ Br_3^- schließen.

Eingegangen am 31. Oktober 1961 [Z 175]

[1] M. J. Kabatschnik u. J. S. Schepelewa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1949, 56.

[2] W. Kuchen u. H. Buchwald, Angew. Chem. 71, 162 (1959).

[3] P. J. Christen, L. M. van der Linde u. F. N. Hooge, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 161 (1959).

[4] K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959).

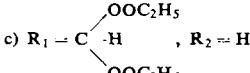
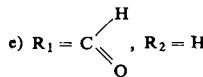
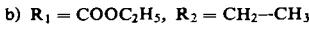
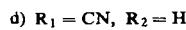
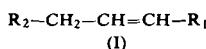
Disubstituierte Dithian-Ringe

Von Doz. Dr. habil. B. Hirsch und Dipl.-Chem. H. Fink

Institut für Farbenchemie der T. U. Dresden

R. Tschesche [1] hat aus γ -Acetyl-mercaptop- α -pentensäure(2)-äthylester durch Einwirkung von methylalkoholischer Natronlauge ein kristallines Produkt erhalten und als [2.5-Dimethyl-dithian-(1.4)]-diessigsäure-(3.6) beschrieben. Diese Reaktion haben wir näher untersucht.

α . β -ungesättigte Verbindungen vom Typ

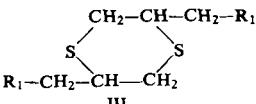


wurden nach Wohl-Ziegler mit N-Bromsuccinimid in Allyl-Stellung bromiert und bei Zimmertemperatur in Benzollösung mit methylalkoholischer Kaliumthioacetat-Lösung umgesetzt. In Ausbeuten von 90 bis 95 % entstehen dann γ -Acetyl-mercaptop-Verbindungen (II), farblose bis leicht gelbe Öle von schwachem, aber anhaftenden Geruch.



Läßt man zu einer etwa 30-proz. methylalkoholischen Lösung von II bei Zimmertemperatur und unter Stickstoff-Atmosphäre so viel 10-proz. methylalkoholische Natronlauge tropfen, wie zur Verseifung der Acetylmercaptop-Gruppe (evtl. noch von $R_1 = COOC_2H_5$) nötig (pH-Wert stets < 8-9) ist, so entstehen tiefrote Lösungen.

Nach Stehenlassen über Nacht wird mit Wasser verdünnt, mit verd. H₂SO₄ angesäuert, ausgeäthert und der Äther abgetrieben. Neben reichlich übelriechenden, gelben bis rotbrau-



Ausb. 22,7 %; Fp (subl.) 180°C



Ausb. 22,0 %; Fp 184°C

nen, zähen Produkten fallen bei IIa und IIb farblose kristalline Stoffe an, deren IR-Spektren, Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen auf Dithiankörper hinweisen.

IIc gibt ein farbloses, nur in Dimethylformamid lösliches Polymeres, das keine Aldehydreaktionen mehr zeigt. IIb und IIe liefern keine kristallinen Produkte.

Die Anlagerung der intermedial entstehenden freien Mercapto-Gruppe an die Doppelbindung eines benachbarten Moleküls unter Ausbildung von Dithian-Ringen scheint begünstigt, wenn a) eine primäre Mercapto-Gruppe entstehen kann; b) die Polarisierung der Doppelbindung durch eine in Konjugation stehende Carbonyl-Gruppe bzw. Nitril-Gruppe stark genug ist; c) wenn kein anderer Reaktionsverlauf (z. B. Reaktion der Mercaptogruppe und Aldehydgruppe) möglich ist.

Eingegangen am 6. November 1961 [Z 167]

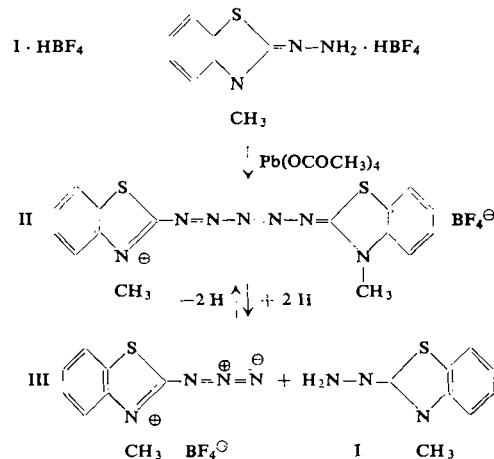
[1] R. Tschesche, H. Barkemeyer u. G. Heuschkel, Chem. Ber. 88, 1261 (1955).

Pentaaza-pentamethin-cyanine

Von Prof. Dr. S. Hünig [1], Dozent Dr. H. Balli und Dipl.-Chem. H. Quast [2]

Chemisches Institut der Universität Marburg und Institut für Organische Chemie der Universität München

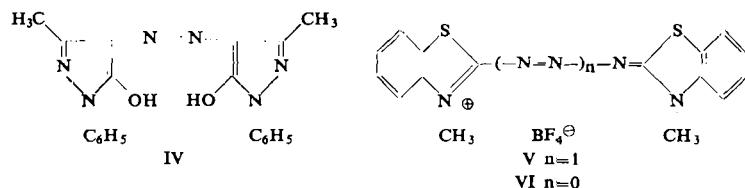
Nachdem Tetraaza-pentamethin-cyanine synthetisiert werden konnten [3], gelang nun auch die Isolierung der Pentaaza-pentamethin-cyanine. Das Bis-(3-methyl-benzthiazol-2)-Derivat (II) entsteht bei der Oxydation von 3-Methyl-benzthiazol-2-hydrazon-fluoroborat (I·HBF₄) mit Bleitetraacetat in schwach saurer methanolischer Lösung als violettes Farbsalz.



II bildet metallisch grünglänzende Nadeln aus tiefgekühltem Acetonitril ($\lambda_{max} = 552 \text{ m}\mu, \epsilon = 55500$ (Acetonitril)).

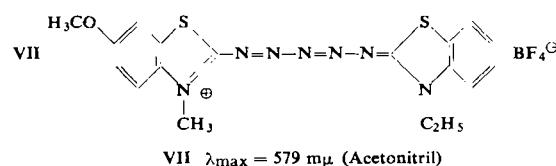
Bei der Titration mit TiCl₄ in Acetonitril bis zur Entfärbung werden zwei Reduktionsäquivalente aufgenommen. Als Reduktionsprodukte wurden 81-87 % I als p-Nitrobenzalazin isoliert [4] und 57-67 % des Azidiniumsalzes III [5] optisch als Farbstoff IV gefaßt, der mit überschüssigem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5 entsteht [5].

Beim trockenen Erhitzen von II auf 110°C entsteht unter Stickstoff-Entwicklung das Triaza-trimethin-cyanin V (55 %) und das Mono-aza-cyanin VI (24 %, jeweils optisch be-



stimmt), – eine weitere Stütze für die Konstitution von II. II ist die Ursache für die violette Färbung, die E. Besthorn [6] aus I mit NaNO₂ im schwach sauren Medium erhielt und die G. Hensecke und G. Hanisch [7] beim Mischen der Lösungen von I und III beobachteten. Die Dehydrierung übernimmt dabei vermutlich überschüssiges Azidiniumsalz II1 [8]. Demgemäß können aus Azidiniumsalzen und „Hydrazonen“ mit

anderem Heterocyclus sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Pentaaza-pentamethin-cyanine, wie z. B. VII, aufgebaut werden.



Eingegangen am 6. November 1961 [Z 162]

- [1] Neue Anschrift: Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Röntgenring 11.
 [2] Aus der Diplomarbeit *H. Quast*, Universität Marburg 1961.
 [3] *S. Hünig u. K. H. Fritsch*, Liebigs Ann. Chem. 609, 172 (1957).
 [4] *S. Hünig u. H. Balli*, Liebigs Ann. Chem. 609, 160 (1957).
 [5] *H. Balli*, Angew. Chem. 70, 442 (1958).
 [6] *E. Besthorn*, Ber. dtsch. Chem. Ges. 43, 1524 (1910).
 [7] *G. Henseke u. G. Hanisch*, Liebigs Ann. Chem. 643, 184 (1961).
 [8] *H. Balli*, Habilitationsschrift Marburg 1960; Liebigs Ann. Chem. 647, 11 (1961).

Über Trithiokohlensäure H_2CS_3

Von Priv.-Doz. Dr. G. Gattow und cand. chem. B. Krebs

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Trithiokohlensäure entsteht als stark lichtbrechendes, rotes Öl durch Eintragen von festem BaCS_3 in eisgekühlte 10-proz. Salzsäure [1, 2]. Die Substanz wurde jetzt exakt charakterisiert. Das Molekulargewicht, kryoskopisch in Bromoform bestimmt, beträgt $109,9 \pm 0,5$ (theoret.: 110,2). Molekulargewichtsmessungen kurz über dem Schmelzpunkt deuten auf eine teilweise Assoziation hin. Mikropyknometrisch ermittelte Dichte: $d_4^{25} = 1,476 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$, $d_4^{20} = 1,483 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$; Brechungsindex: $n_D^{20} = 1,8225 \pm 0,0005$; Schmelzpunkt: $-26,9^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2^\circ$); Siedepunkt: $+57,8^\circ\text{C}$ (extrapoliert); Oberflächenspannung $\sigma^{20} = 48,2 \pm 0,4 \text{ dyn/cm}$; Dissoziationskonstante (20°C): $K_1 \sim 2 \cdot 10^{-3}$. Die Infrarotspektren sowohl der freien Säure als auch der Lösung in CCl_4 wurden aufgenommen und zeigen starke Banden mit einem Maximum der Absorption bei 2580, 1508, 1120, 990, 879, 798 und 466 cm^{-1} .

Durch direkte Messung (Isotenskop) wurden die Zersetzungsdreiecke der H_2CS_3 bestimmt. Die Zersetzungsgleichung [3]



ließ sich durch Molekulargewichtsbestimmungen der Gasphase sichern. Der H_2S -Druck über Trithiokohlensäure kann zwischen -25°C und $+15^\circ\text{C}$ durch folgende Gleichung beschrieben werden (in mm Hg):

$$10 \log P(\text{H}_2\text{S}) = -\frac{2,314 \cdot 10^3}{T} + 9,871$$

Die Auswertung der Meßwerte gibt für die Reaktionswärme $\Delta H_R = +10,6 \pm 0,3 \text{ kcal}$ und für die Reaktionsentropie $\Delta S_R = +32,0 \pm 0,7 \text{ cl}$. Für die Bildungswärme und Normalentropie der flüssigen Trithiokohlensäure folgen $\Delta H_f^{298} = +5,6 \pm 1,4 \text{ kcal/Mol}$ und $S_f^{298} = +53,3 \pm 1,3 \text{ cl/Mol}$.

Als nicht richtig erwies sich die Annahme [1], daß 1 Mol Trithiokohlensäure genau 1 Mol Schwefel löst unter Bildung der braunen, ölichen Tetrathiokohlensäure H_2CS_4 . Es konnte vielmehr eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Schwefelaufnahme festgestellt werden: Bei 22°C löst sich zufällig 1 Mol S (bei $+25^\circ\text{C}$: 1,08 Mol, bei -10°C : 0,50 Mol S pro Mol H_2CS_3). Auch die IR- und UV-Spektren deuten auf eine Lösung des Schwefels in H_2CS_3 hin. Auf Grund von Dampf-

druckmessungen konnte die Lösungswärme des Schwefels in H_2CS_3 bestimmt werden zu $\Delta H_L = -0,4 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}$.

Eingegangen am 8. November 1961 [Z 171]

- [1] *J. G. O'Donoghue u. Z. Kahan*, J. chem. Soc. (London) 89, 1812 (1906). *E. W. Yeoman*, ebenda 119, 38 (1921). *H. Mills u. P. L. Robinson*, ebenda 1928, 2326.
 [2] *H. v. Halban, A. Mackert u. W. Ott*, Z. Elektrochem. 29, 445 (1923).
 [3] Vgl. *G. Gattow*, Naturwissenschaften 45, 623 (1958); 46, 72 (1959); J. pure appl. Chem. 2, 121 (1961).

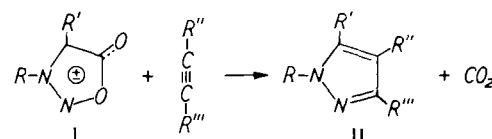
1.3-Dipolare Additionen der Sydnone an Alkine. Ein neuer Weg in die Pyrazol-Reihe

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. R. Grashey,
 Dipl.-Chem. H. Gotthardt und Renate Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität München

Erwärmt man N-Phenyl-C-methyl-sydnon (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Xylool 1 h auf 120°C , so wird 1,0 Äquiv. Kohlendioxyd entbunden. Die Hochvakuumdestillation liefert 99 % des kristallinen 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylesters, dessen Konstitution durch Verseifung, Decarboxylierung und Vergleich mit authentischem 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol gesichert ist.

Diese überraschende neue Pyrazol-Synthese läßt sich in weiten Grenzen variieren (Tabelle 1). Die folgenden Alkine reagieren mit zunehmender Geschwindigkeit: Acetylen, Alkyiacetylene < Diphenylacetylen < Phenylacetylen < Propargylaldehydacetale < Propargylalkohol < Phenyl-propiolsäureester < 1-Phenyl-2-acyl-acetylene < Propiolsäureester < Acetylendicarbonsäureester. N-Phenyl-, N-Benzyl- u. a. Sydnone reagieren gleichartig. Fast alle der in guter bis quantitativer Ausbeute erhaltenen Pyrazole der Tabelle 1 wurden durch Abbau oder unabhängige Synthese strukturell geklärt.



R	R'	R''	R'''	Reaktionsbed. °C	h	II % Ausb.
C_6H_5	H	H	H	170	25	75
C_6H_5	CH_3	$(\text{H}, \text{nC}_6\text{H}_{13})$		140	30	78
C_6H_5	H	H	C_6H_5	120	20	79
$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	CH_3	H	C_6H_5	140	12	64
	CH_3	C_6H_5	H			15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	H	C_6H_5	140	20	69
C_6H_5	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	180	5	97
C_6H_5	H	$(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5)$		140	20	74
$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	H	H	CO_2CH_3	100	48	70
	H	CO_2CH_3	H			22
$\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	CH_3	H	CO_2CH_3	140	4	61
	CH_3	CO_2CH_3	H			10
C_6H_5	H	CO_2CH_3	CO_2CH_3	90	4	92
C_6H_5	CH_3	CO_2CH_3	CO_2CH_3	120	1	99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	CO_2CH_3	CO_2CH_3	120	5	98
C_6H_5	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	C_6H_5	95	84	83
C_6H_5	CH_3	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	C_6H_5	110	8	82
C_6H_5	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	C_6H_5	130	12	100
C_6H_5	H	$\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	C_6H_5	140	16	82
C_6H_5	CH_3	$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$		140	15	77
C_6H_5	H	CH_2OH		115	24	72

Tabelle 1. Pyrazole aus Sydnonen und Alkinen (bei nicht gesicherter Orientierung wurden R'' und R''' in Klammern vereinigt)

Sydnone [1] sind leicht zugängliche aromatische Verbindungen, die nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschrieben werden können (I, a-c). Formel Ic ist als Sextett-Grenzfor-