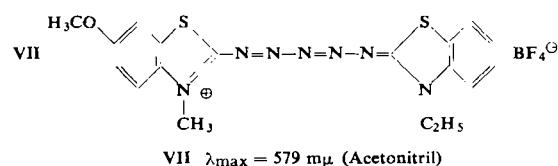


anderem Heterocyclus sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Pentaaza-pentamethin-cyanine, wie z. B. VII, aufgebaut werden.



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. dtsh. 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 $S^{298} = +53,3 \pm 1,3 \text{ cl/Mol}$.

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).

Eingegangen am 6. November 1961 [Z 162]

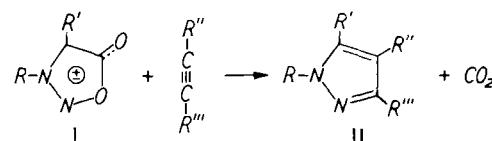
1.3-Dipolare Additionen der Sydnone an Alkine. Ein neuer Weg in die Pyrazol-Reihe

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, $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{CH}_3$) 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.

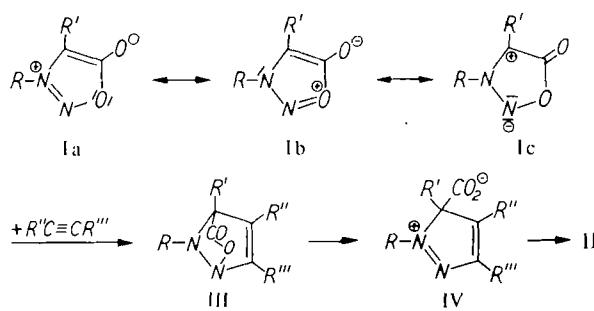


R	R'	R''	R'''	Reaktionsbed. °C	h	II % Ausb.
C_6H_5	H	H	H	170	25	75
C_6H_5	CH_3	($\text{H}, \text{nC}_6\text{H}_{13}$)		140	30	78
C_6H_5	H	H	C_6H_5	120	20	79
{ C_6H_5 C_6H_5	CH_3	H	C_6H_5	140	12	64
{ C_6H_5 C_6H_5	CH_3	C_6H_5	H			15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	H	C_6H_5	140	20	69
C_6H_5	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	180	5	97
C_6H_5	H	($\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)		140	20	74
{ C_6H_5 C_6H_5	H	H	CO_2CH_3	100	48	70
{ C_6H_5 C_6H_5	H	CO_2CH_3	H			22
{ C_6H_5 C_6H_5	CH_3	H	CO_2CH_3	140	4	61
{ C_6H_5 C_6H_5	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	H	$\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	140	15	77
C_6H_5	H	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-

mel sicher nur mit geringem Gewicht beteiligt, gestattet aber, die Sydnone formal als aromatische Azomethin-imine [2] und die vom Alkin induzierte Primärreaktion – der Spontanzerfall der Sydnone erfolgt erst bei höherer Temperatur – als



1,3-Dipolare Addition [3] zu betrachten. Auf die Addition zu III folgt eine rasche Kohlendioxyd-Abgabe unter Aromatisierung zum Pyrazolin II, möglicherweise über IV als Zwischenstufe. Benz-in als Dipolarophil vereinigt sich analog mit N-Phenyl-sydnons zu 2-Phenyl-indazol + CO_2 [4].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung des Arbeitsprogrammes.

Eingegangen am 10. November 1961 [Z 164]

[1] Lit. bei W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Reviews 11, 15 (1957).
[2] R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Letters 12, 1 (1960); R. Huisgen u. A. Eckell, ebenda 12, 5 (1960); R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

[3] Vgl. R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

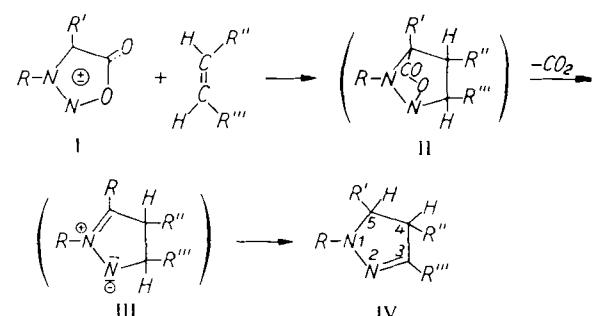
[4] Versuche von Dipl.-Chem. R. Knorr in unserem Laboratorium.

Reaktionen der Sydnone mit Alkenen

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

Institut für Organische Chemie der Universität München

Wie Acetylen und seine Derivate [1] vermögen auch Alkene – unter etwas schärferen Bedingungen – mit Sydnonen (I) unter CO_2 -Freisetzung zu reagieren. Im Anschluß an die 1,3-



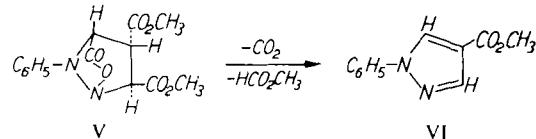
Sydnon I	Olefin	Reaktionsbedd. °C	IV % Ausb.
R	R'	h	
C_6H_5	H	Äthylen	180 12 48
C_6H_5	H	Undecylsäureester	150 15 73
C_6H_5	H	Cyclopenten	145 40 54
C_6H_5	CH_3	Styrol	140 20 79
$C_6H_5CH_2$	H	Styrol	140 24 89
3-Pyridyl	H	Styrol	130 6 79
C_6H_5	H	p-Methoxystyrol	140 6 85
C_6H_5	CH_3	Inden	140 5 81
C_6H_5	H	Safrol	150 6 72
C_6H_5	H	Anethol	150 48 42

Tabelle 1. Δ^2 -Pyrazoline (IV) aus Sydnonen und Olefinen

Dipolare Addition zu II und Decarboxylierung zu III tritt Stabilisierung durch Protonverschiebung zum Δ^2 -Pyrazolin (IV) auf. Die Pyrazoline der Tabelle 1 wurden analysiert, spektral charakterisiert und z. T. durch Dehydrierung oder unabhängige Synthese konstitutionell geklärt.

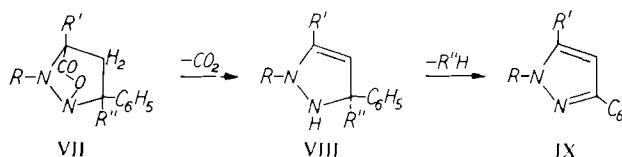
Alkene vom Styrol-Typ liefern Pyrazoline, die den Aryl-Rest in 3-Position tragen. Inden gibt zwei stellungsisomere Δ^2 -Pyrazoline im Verhältnis 7:1, wobei das konjuguierte Pyrazolin Hauptprodukt ist.

Obwohl das Primärraddukt V aus Fumarsäure-dimethylester und N-Phenylsydnon formal auch das Δ^2 -Pyrazolin bilden könnte, isoliert man nach 50 h bei 110 °C 60 % VI als Ergebnis einer Eliminierung von Methylformiat.

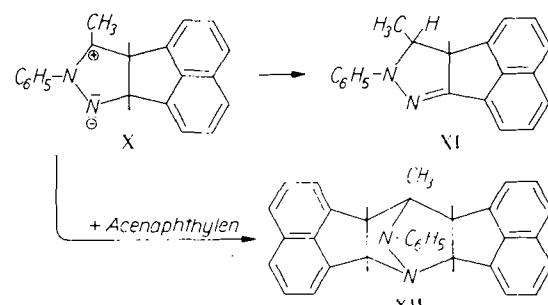


Acrylnitril liefert mit I ($R=C_6H_5$, $R'=CH_3$) ein Gemisch von 1-Phenyl-5-methyl-3-cyan- Δ^2 -pyrazolin und 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol; bei der Umsetzung mit I ($R=C_6H_5$, $R'=H$) in Gegenwart von Chloranil gelangt man zu 84 % 1-Phenyl-3-cyan-pyrazol.

Selbst ein quartäres C-Atom im Primärraddukt VII vermag die Aromatisierung nicht zu blockieren. Die 24-stdg. Einwirkung von 1,1-Diphenyl-äthylen auf I ($R=C_6H_5$, $R'=CH_3$) in siedendem Xylo führt unter Abspaltung von Benzol (als m-Dinitrobenzol charakterisiert) zu 99 % (!) 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol (IX, $R=C_6H_5$, $R'=CH_3$). Die analoge Umsetzung von I ($R=C_6H_5$, $R'=H$) mit α -Methylstyrol vollzieht sich unter Methan-Abspaltung zu IX ($R=C_6H_5$, $R'=H$). Möglicherweise sind die Δ^4 -Pyrazoline VIII Zwischenstufen der ungewöhnlichen Eliminierung. Auch die Reaktion des N-Phenyl-sydnons mit Isobuten ist von Aromatisierung unter Austritt von Methan begleitet.



Nach 18 h Rückflußkochen von I ($R=C_6H_5$, $R'=CH_3$) mit 2 Äquiv. Acenaphthylen in Xylo isoliert man 47 % eines 1:2-Addukts neben 14 % eines 1:1-Addukts (XI) vom Δ^2 -Pyrazolin-Typ. Das UV-Spektrum des 1:2-Addukts bietet eine starke Stütze für die polycyclische Formel XII.



Die aus 1,3-Addition und CO_2 -Abgabe hervorgehende hypothetische Zwischenstufe X ist wie I selbst wiederum ein Azomethin-imin; X isomerisiert sich zu XI oder geht erneute dipolare Addition mit Acenaphthylen zu XII ein.

Eingegangen am 10. November 1961 [Z 165]

[1] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt u. R. Schmidt, Angew. Chem., vorstehend.