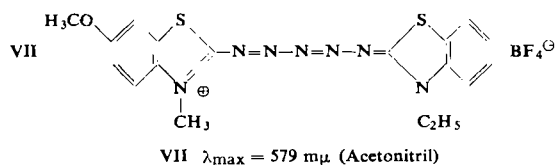


anderem Heterocyclus sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Pentaaza-pentamethin-cyanine, wie z. B. VII, aufgebaut werden.



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).

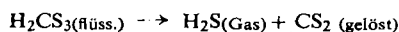
## Über Trithiokohlensäure $\text{H}_2\text{CS}_3$

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  $\text{BaCS}_3$  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 ( $20^\circ\text{C}$ ):  $K_1 \sim 2 \cdot 10^{-3}$ . Die Infrarotspektren sowohl der freien Säure als auch der Lösung in  $\text{CCl}_4$  wurden aufgenommen und zeigen starke Banden mit einem Maximum der Absorption bei 2580, 1508, 1120, 990, 879, 798 und  $466 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch direkte Messung (Isoteniskop) wurden die Zersetzungsdrukke der  $\text{H}_2\text{CS}_3$  bestimmt. Die Zersetzungsgleichung [3]



ließ sich durch Molekulargewichtsbestimmungen der Gasphase sichern. Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Druck über Trithiokohlensäure kann zwischen  $-25^\circ\text{C}$  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, öligen Tetrathio-kohlensäure  $\text{H}_2\text{CS}_4$ . Es konnte vielmehr eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der Schwefelaufnahme festgestellt werden: Bei  $22^\circ\text{C}$  löst sich zufällig 1 Mol S (bei  $+25^\circ\text{C}$ : 1,08 Mol, bei  $-10^\circ\text{C}$ : 0,50 Mol S pro Mol  $\text{H}_2\text{CS}_3$ ). Auch die IR- und UV-Spektren deuten auf eine Lösung des Schwefels in  $\text{H}_2\text{CS}_3$  hin. Auf Grund von Dampf-

druckmessungen konnte die Lösungswärme des Schwefels in  $\text{H}_2\text{CS}_3$  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).

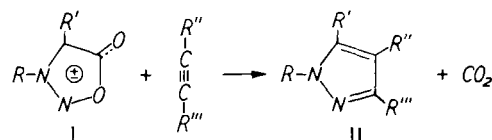
## 1.3-Dipolare Additionen der Sydnone an Alkine. Ein neuer Weg in die Pyrazol-Reihe

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 Xylol 1 h auf  $120^\circ\text{C}$ , 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, Alkylacetylene < Diphenylacetylen < Phenylacetylen < Propargylaldehydacetale < Propargylalkohol < Phenyl-propionsäureester < 1-Phenyl-2-acyl-acetylene < Propionsäureester < 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'''	Reaktions- bedd. °C	h	II % Ausb.
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H	170	25	75
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	(H, $n\text{C}_6\text{H}_{13}$ )		140	30	78
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	120	20	79
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	140	12	64
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H			15
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	140	20	69
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	180	5	97
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	( $\text{CH}_3$ , $\text{C}_6\text{H}_5$ )		140	20	74
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	100	48	70
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	H			22
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	140	4	61
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	H			10
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	90	4	92
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	120	1	99
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	120	5	98
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	95	84	83
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	110	8	82
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	130	12	100
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	140	16	82
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	140	15	77
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	$\text{CH}_2\text{OH}$	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 1c ist als Sextett-Grenzform-