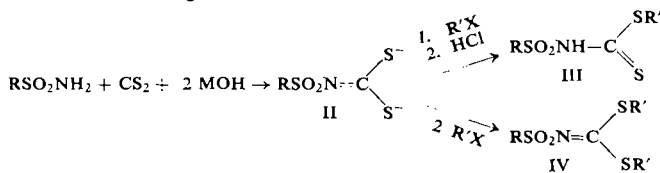


## Über N-Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester und N-Sulfonyl-dithiourethane

Von Doz. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. W. Hägele

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Die Umsetzung der Sulfonamide mit Schwefelkohlenstoff ist bislang nicht beschrieben worden. Sie ist nach folgendem Schema möglich:



Als Lösungsmittel eignen sich z. B. N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-pyrrolidon und Dimethylsulfoxyd, als Basen (MOH) konz. Natron- und Kalilauge.

Die Salze II können isoliert oder direkt zu III und IV weiterverarbeitet werden. Gute Ausbeuten erhält man jeweils nur dann, wenn man der Lösung von I MOH und CS<sub>2</sub> „portionsweise“ zufügt (zunächst 1 Äquivalent MOH und 1/2 Äquivalent CS<sub>2</sub>, dann 1/2 MOH und 1/4 CS<sub>2</sub>, usw.).

Die Alkylmercaptogruppen in III und IV sind leicht nucleophil substituierbar. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Alkohole, Ammoniak, prim. und sek. Amine, Diamine, Aminoalkohole, Äthylenimin, Hydrazine, Guanidin und CH-acide Verbindungen verwendet. Der Austausch der zweiten Alkylmercaptogruppe in IV gelingt nur unter verschärften Bedingungen (z. B. mit NH<sub>3</sub> in Phenol bei 100 °C).

Durch Oxydation von III gelangt man zu N,N'-Disulfonyl-isothiuramdisulfiden. Beim Erhitzen von III in inerten Lösungsmitteln wird Alkylmercaptan abgespalten; möglicher-

weise bilden sich auch beim Erhitzen mit Alkohol intermediär Sulfonyl-senfole, die dann zu N-Sulfonyl-thioncarbamid-säureestern weiterreagieren.

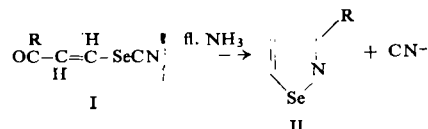
Eingegangen am 30. August 1962 [Z 335]

## Isoselenazol und 3-Methylisoselenazol

Von Prof. Dr. F. Wille, A. Ascherl, G. Kaupp und L. Capeller

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Vor kurzem berichteten wir, daß sich 3-Rhodanacrolein mit Ammoniak in Isothiazol überführen läßt [1]. Ein analoger Ringschluß tritt ein, wenn man 3-Cyan-selen-acrolein (I, R = H) mit flüssigem Ammoniak umsetzt. Man erhält das bisher unbekannte Isoselenazol (II, R = H), eine farblose Flüssigkeit mit pyridin-ähnlichem Geruch (K<sub>p46</sub> = 68 °C; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,603; λ<sub>max</sub> = 266 mμ; ε = 4680 in Dioxan)



Aus 3-Cyan-selen-butenon (I, R = CH<sub>3</sub>) bildet sich mit Ammoniak analog 3-Methylisoselenazol (II, R = CH<sub>3</sub>) K<sub>p13</sub> = 51–51,5 °C; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,575, λ<sub>max</sub> = 268 mμ; ε = 3630 in Dioxan).

Cyan-selen-acrolein (I, R = H) (Fp = 73–75 °C) wird durch Addition von Selencyanwasserstoffsäure an Propinal dargestellt; 3-Cyan-selen-butenon (I, R = CH<sub>3</sub>) (Fp = 50–53 °C) erhält man entsprechend aus Butinon.

Eingegangen am 7. September 1962 [Z 337]

[1] F. Wille, L. Capeller u. A. Steiner, Angew. Chem. 74, 467 (1962).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zu einer Vortragsveranstaltung hatten anlässlich einer Gastvorlesung von Prof. Dr. Feigl die Philosophische Fakultät der Universität Marburg/L. und die GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 29. Juni 1962 nach Marburg/L. eingeladen.

### Fortschritte in der Tüpfelanalyse

F. Feigl, Rio de Janeiro

Die Tüpfelanalyse befaßte sich lange nur mit dem Nachweis anorganischer Stoffe. In den letzten fünf Jahren hat die Methode aber auch in der qualitativen organischen Analyse große Fortschritte gemacht. In kurzer Zeit wurden mehr als 1000 Nachweisverfahren für organische Verbindungen gefunden. Mit einfachen pyrolytischen Reaktionen lassen sich Verbindungen oder funktionelle Gruppen nachweisen. Die dabei im allgemeinen entstehenden flüchtigen Reaktionsprodukte können mit hoher Empfindlichkeit durch Tüpfelreaktionen nachgewiesen werden. Als Vorprobe für alle Stickstoff-Verbindungen eignet sich hervorragend die Reaktion mit Braunstein. Beim Glühen mit Braunstein geht der Stickstoff unabhängig von der Bindungsart in der Probe in salpetrige Säure über; sogar Azide geben diese Umsetzung. Aus

## Fortschritte der Analytischen Chemie

dieser Reaktion leitet sich ein sehr einfacher, hochempfindlicher Tüpfelnachweis zur Unterscheidung von Kunst- und Gärungsessig ab; zwei Tropfen Essig genügen. Schwefelverbindungen spalten beim Erhitzen mit Calciumoxalat H<sub>2</sub>S ab, Sulfosäuren ergeben mit Natriumformiat Natriumsulfit. Durch Erhitzen (150 °C) mit MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Pyrohydrolysen) spalten Nitrosamine salpetrige Säure, Phenylester Phenol, O-Acetylverbindungen Essigsäure, Hexamethylentetramin Ammoniak und Formaldehyd, Tetrachlorkohlenstoff (150 bis 200 °C) Salzsäure ab. Weitere Reaktionspartner für Pyrohydrolysen zum Nachweis funktioneller Gruppen (N-Methyl, N-Äthyl, aliphatische Halogenverbindungen u. a.) sind Oxalsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure. Pyroammonolysen werden durchgeführt mit Guanidincarbonat, das bei Temperaturen über 180 °C Ammoniak abspaltet. Bei dieser Ammonolyse ergibt das Triphenylphosphat Phenol; Chloroform und Bromoform lassen sich über 180 °C in Blausäure überführen. Sehr interessante Nachweisreaktionen für die organische Tüpfelanalyse wurden bei der Pyrolyse organischer Verbindungen mit Quecksilber(II)-cyanid festgestellt. Bei 140 °C bis 150 °C gehen Formiate in selektiver Reaktion in Oxalate über. Thioverbindungen bilden Quecksilberrhodanid; auch Thioketone geben diese Reaktion. Dadurch zeigen sich neue Möglichkeiten für die präparative organische Chemie. Pyrolytische Redoxreaktionen, die bis jetzt völlig unbekannt wa-