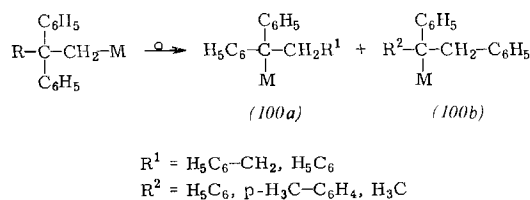


Nach den Erfahrungen an den Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen überrascht, mit welcher Leichtigkeit hier die metallorganische Bindung innerhalb des Moleküls verschoben werden kann. Aus der Abhängigkeit vom Metall M zu schließen ($K > Na > Li \gg Mg, Hg$), leitet eine Lockerung der Metall-Kohlenstoff-Bindung die Isomerisierung ein. Stehen mehrere Reste als Migranten zur Auswahl, dann entscheidet mehr deren Wanderungstendenz als die Stabilität der Endprodukte den Verlauf der Umlagerung. Man beobachtet folgende Skala abnehmender Beweglichkeit [217, 218]: $R = \text{Benzyl} > \text{Phenyl} > p\text{-Tolyl} > \text{Methyl}$.

So geht aus 2,2-Diphenyl- n -propylkalium [$R = CH_3$; $M = K$] nicht das stabilere 1,1-Diphenyl- n -propylkalium (100a), sondern das 1,2-Diphenylisopropylkalium (100b) hervor [217]. Immerhin bekunden auch diese Umlagerungen das Bestreben der stärker basischen al-



kaliorganischen Verbindungen, sich in schwächer basische umzuwandeln, und gehorchen damit dem in der Chemie der natrium- und kaliumorganischen Verbindungen herrschenden Prinzip.

Für Diskussionen und Hinweise während der Abfassung des Manuskripts danke ich den Herren Prof. Dr. G. Wittig, Dr. J. Dale, Dr. G. Köbrich, Dr. H. Reimlinger und Dr. G. Klumpp.

Eingegangen am 5. Dezember 1962 [A 352]

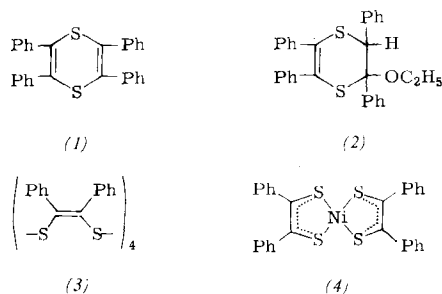
ZUSCHRIFTEN

Nachweis und Stabilisierung von Dithiobenzil durch Komplexbildung

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. H. W. Finck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Reaktion von Benzoin mit H_2S in Äthanol/ HCl entstehen nach S. K. Mitra [1] drei Verbindungen, (1) ($\text{Fp} = 195^\circ\text{C}$), (2) ($\text{Fp} = 126^\circ\text{C}$) und (3) ($\text{Fp} = 97^\circ\text{C}$). Da dieser Autor (3) als monomeres Dithiobenzil auffaßte, erschien uns eine Nachprüfung seiner Angaben wünschenswert, zumal uns (3) als mögliches Ausgangsprodukt für eine neue Bildungsweise des z.B. aus Nickelsulfid und Tolan erhältlichen Bis-dithiobenzil-nickels (4) [2] interessierte. Während wir die Befunde Mitras im wesentlichen bestätigen konnten, ist eine Revision der von ihm angenommenen Strukturen erforderlich. Übereinstimmend mit R. Mayer und M. Nitzschke [3] fanden wir, daß es sich bei (1) um Tetraphenyldithiacyclohexadien und bei (2) um 5-Äthoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dithiacyclohexen handelt; darüber hinaus gelang uns jedoch auch die



Isolierung von (3) (Erweich.-P. $105\text{--}110^\circ\text{C}$) in analysenreiner, fester, allerdings nichtkristalliner Form [4] (Ausbeute 3% bezogen auf Benzoin). Molekulargewichtsbestimmungen an verschiedenen Präparaten ergaben das Vierfache des für (3) zu erwartenden Wertes, und im ^1H -NMR-Spektrum wurden lediglich Signale der Phenylprotonen gefunden. Es muß daher das Tetramere des Dithiobenzils vorliegen, für das eine cyclische Struktur mit S-S-Bindungen dis-

kutiert werden kann. Beim Erhitzen zerfällt (3) in Schwefel und Tetraphenylthiophen. Setzt man (3) in Xylol mit $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ um, so erhält man den Nickelkomplex (4) in hoher Ausbeute. Der gleiche Komplex entsteht auch, wenn man das bei der Sulfhydrydierung des Benzoinis intermediär auftretende Dithiobenzoin durch NiCl_2 abfängt (Ausbeute 10%, bezogen auf Benzoin).

Eingegangen am 25. November 1963 [Z 632]

[1] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 15, 58 (1938).

[2] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3221 (1962); Z. Naturforsch. Reihe b, im Druck.

[3] R. Mayer u. M. Nitzschke, Chem. Ber. 96, 2539 (1963).

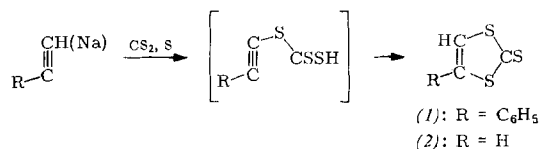
[4] (3) bildet mikroskopisch kleine, blaßgelbe, klar durchscheinende Kügelchen.

Synthese der 1,3-Dithiol-2-thione („Isotrithione“)

Von Prof. Dr. Roland Mayer, Dipl.-Chem. B. Gebhardt, Dipl.-Chem. J. Fabian und A. K. Müller

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

1,3-Dithiol-2-thione (1,3-Dithiacyclopenten-2-thione) entstehen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Acetylene in polaren Lösungsmitteln bei etwas erhöhten Temperaturen oder aus Na-Acetyliden mit CS_2 und Schwefel, beispielsweise in Acetonitril, bei Raumtemperatur. Auch die bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriumacetyliden anfallenden Mercaptoacetylen-Verbindungen [1] addieren in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur Schwefelkohlenstoff und cyclisieren durch nucleophilen Angriff des Sulfidchwefels der Trithiocarbonat-Gruppierung auf die Dreifachbindung.



Die Ausbeuten liegen durchschnittlich bei 50–70%. So ergibt Phenylacetylen-Na in 60-proz. Ausbeute Phenyl-1,3-dithiol-2-thion (1), wenn man in Acetonitril arbeitet.

Der Grundkörper selbst, also 1.3-Dithiol-2-thion (2), ist aus Acetylen oder Acetylen-Na in 20-proz. Ausbeute zugänglich [2].

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [Z 630]

[1] L. Brandsma, H. Wijers u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 583 (1962); M. Schmidt u. V. Potschka, Naturwissenschaften 50, 302 (1963).

[2] Vgl. R. Mayer u. B. Gebhardt, Chem. Ber., im Druck; hier auch Zugang zur Isotrithion-Literatur.

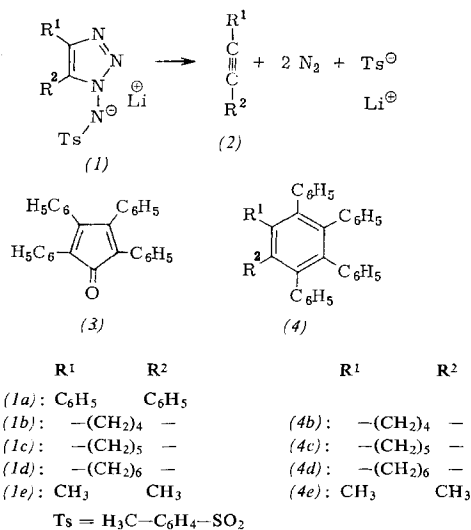
Die Photolyse von 1-Tosylamino-1.2.3-triazol-Anionen — eine neue Synthese von Alkinen

Von Dr. F. G. Willey [1]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Photolyse von Verbindungen, die mehr als zwei Stickstoffatome in einem Ring besitzen, wurde die Abspaltung von höchstens einem Mol-Äquivalent Stickstoff beobachtet [2].

Unsubstituierte 1.2.3-Triazole und solche, die in 4- und 5-Stellung nur Kohlenwasserstoffreste tragen, sind thermisch und photochemisch sehr stabil [3]. 1-Amino-1.2.3-triazole, die entsprechenden 1-Sulfonylamino-Derivate [4] und Salze dieser Sulfonamide (1) sind gleichfalls thermisch recht stabil. [(1a) und (1e) bleiben beim Kochen in Äthylenglykol unverändert; sie verlieren langsam Stickstoff beim Erhitzen im festen Zustand auf etwa 300°C].



Dagegen führt die Photolyse von (1) (kein Maximum oberhalb 210 mμ; Absorption beginnt bei etwa 300 mμ, ε₂₂₀ = 3000–7000) unter Entwicklung von zwei Mol-Äquivalenten Stickstoff zur Bildung eines Alkalimetall-Toluolsulfonats und des entsprechenden Alkins, das in einigen Fällen (siehe Tabelle 1) mit Tetraphenylcyclopentadienon (3) abgefangen wurde. Die bisherigen Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Bei den Versuchen 5 und 6 wurde (1c) bzw. (1d) bestrahlt, die Lampe abgeschaltet, und nach etwa zwei Minuten eine Lösung von (3) in den Apparat eingespritzt. Durch Versuch 5 wird somit zum erstenmal das Auftreten von freiem Cycloheptin zweifelsfrei nachgewiesen, denn hier sowie bei (1b) zeigen Kontrollversuche, daß keine Addukte durch thermischen Zerfall von (1c) bzw. (1b) gebildet werden. Die Bestrahlung von (1e) führt zu 2-Butin, welches nur langsam mit (3) zu reagieren vermag. (1e), (1b) und (1c) oder Zwischenprodukte, die daraus vor der Stickstoffabspaltung entstehen, würden ähnliche Reaktivitäten gegenüber (3) aufweisen. Deshalb zeigt die niedrige Ausbeute an Addukt, welches man durch Bestrahlung von (1e) in Gegenwart von (3) erhält, daß

Tabelle 1. Versuchsbedingungen und Ausbeuten an (2) und (4).

Ver-such	Aus-gangs-stoff [*]	Bedin-gungen [b]	Ausb. an (2) [%] [a]	Ausb. an (4) [%] [a]
1	(1a)	[c]	85	
2	(1a)	[d]	85	
3	(1b)	[c, e]		(4b), 54
4	(1c)	[c, e]		(4c), 56
5	(1c)	[f]		(4c), 26
6	(1d)	[c]		(4d), 77
7	(1e)	[c, e]		(4e), <2

[*] Kation K anstatt Li.

[a] Bezogen auf entwickelten Stickstoff oder umgesetztes Ausgangsmaterial. Stickstoff + zurückgewonnenes Ausgangsmaterial = 100 %.

[b] Belichtet mit Tauchlampe Q 81 der Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau unter Stickstoffatmosphäre bei 35–40°C, wenn nicht anders angegeben.

[c] In absolutem Dioxan.

[d] In 90 % Dioxan/10 % Wasser.

[e] In Gegenwart eines Mol-Äquivalents (3).

[f] In Diäthylenglykol-dimethyläther bei etwa –25°C.

die Addukte (4) auf das Vorhandensein von freien Alkinen und nicht von irgendwelchen stickstoffhaltigen Intermediärprodukten zurückzuführen sind.

Diese Methode ist als allgemeine Synthese von Alkinen, insbesondere symmetrischen Alkinen von Interesse. Die Ergebnisse in der Cycloalkinreihe stützen frühere Arbeiten, in denen die Existenz von niedriggliedrigen Cycloalkinen ebenfalls postuliert wird [4b, 5].

Die Untersuchung des Mechanismus dieser Photolyse sowie ihre Anwendung auf das Astringebiet werden weiter bearbeitet.

Eingegangen am 9. Dezember 1963 [Z 635]

[1] United States National Science Foundation Postdoctoral Fellow, 1963. Der Verfasser dankt Herrn Professor Wittig sehr herzlich für die Gastfreundschaft, die ihm während des vergangenen Jahres gewährt wurde.

[2] W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 381 (1959); Chem. Ber. 93, 2353 (1960); B. Jambor, Agrochimica et Talajtan 5, 89 (1956); Chem. Abstr. 51, 1150 (1957); R. Kuhn u. D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 (1952).

[3] W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959). Manche 1.2.3-Triazole zersetzen sich bei Bestrahlung äußerst langsam. Definierte Produkte wurden nicht gefaßt. (W. Kirmse, persönliche Mitteilung).

[4] Leicht zugänglich über die entsprechenden 1.2-Bistosylhydrazone, vgl. a: W. R. Bamford u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1952, 4735; b: G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).

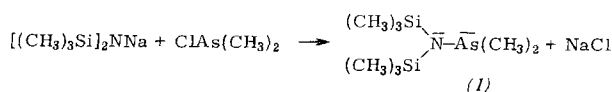
[5] G. Wittig u. R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961) und dort zitierte Arbeiten.

Bis-trimethylsilylamino-dimethylarsin und Tris-dimethylarsino-amin

Von Dr. Otto J. Scherer und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Im Zusammenhang mit dem Studium von Hetero-tris-trimethylsilylaminen [1] haben wir aus Dimethylchlorarsin und Natrium-bis-trimethylsilylamid [2] in trockenem Äther in 75-proz. Ausbeute nach



Bis-trimethylsilylamino-dimethylarsin (1) hergestellt. Die sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Flüssigkeit (Fp = –46 bis –44°C, Kp = 45–46°C/1 Torr) wird von