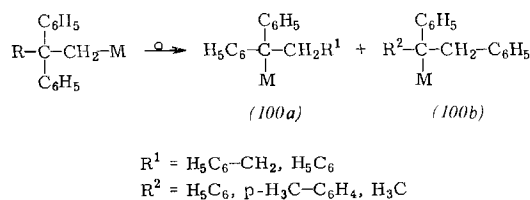


Nach den Erfahrungen an den Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen überrascht, mit welcher Leichtigkeit hier die metallorganische Bindung innerhalb des Moleküls verschoben werden kann. Aus der Abhängigkeit vom Metall M zu schließen ($K > Na > Li \gg Mg, Hg$), leitet eine Lockerung der Metall-Kohlenstoff-Bindung 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]

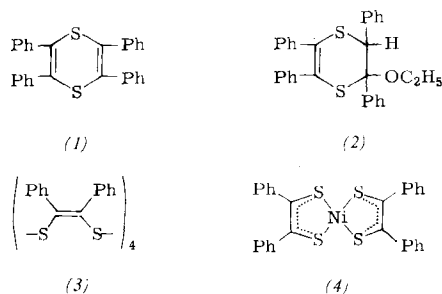
ZUSCHRIFTEN

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



$\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$

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).

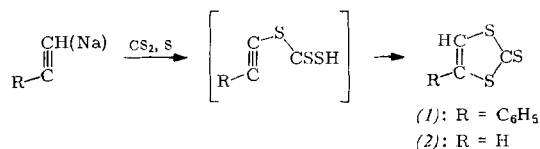
[4] (3) bildet mikroskopisch kleine, blaßgelbe, klar durchscheinende Kügelchen.

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 Sulfid Schwefels 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.