

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.

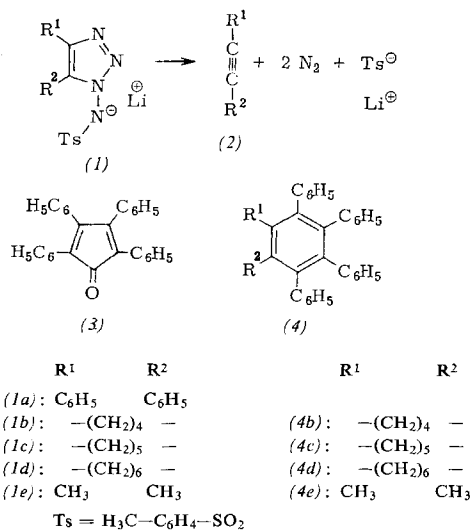
Die Photolyse von 1-Tosylamino-1.2.3-triazol-Anionen — eine neue Synthese von Alkinen

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 m μ ; Absorption beginnt bei etwa 300 m μ , ϵ_{220} = 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 Aringebiet 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).

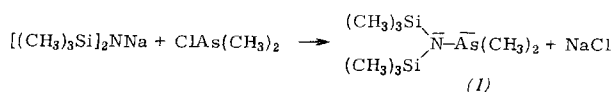
[5] G. Wittig u. R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961) und dort zitierte Arbeiten.

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