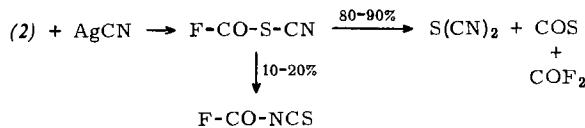


Mit Silbercyanid reagiert (1) explosionsartig.  $\text{Cl}-\text{CO}-\text{S}-\text{CN}$  ließ sich nicht isolieren. Auch (2) reagiert sehr heftig mit  $\text{AgCN}$ . Mit weniger als 5 g (2) erhält man jedoch  $\text{S}(\text{CN})_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{COF}_2$  und  $\text{F}-\text{CO}-\text{NCS}$ . Wir vermuten folgende Umsetzung:



beschriebenen Verbindungen übereinstimmt. Die Analyse ergab ein Tellur:Jod-Verhältnis größer als eins.

Größere Mengen der Kristalle entstehen immer, wenn Tellur-Jodgemische mit weniger als 40 Gew.-% Jod mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Temperaturgradienten erhitzt werden. Die Reaktion findet in abgeschmolzenen Quarzglasampullen statt, die Temperatur muß unter  $210^\circ\text{C}$  liegen. Unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Kristalle enthalten zwischen 35 und 48 % Jod, was auf eine erhebliche Phasenbreite schließen läßt. Die Kristalle sind in nicht

	$^{19}\text{F-NMR}$ $\delta$ (ppm) [a]	Kp (°C/ Torr)	Fp (°C)	IR-Absorptionsbanden (cm <sup>-1</sup> ) [b]
$\text{F}-\text{CO}-\text{SCl}$	-33,24	46/740	-97	1857(st) $\nu\text{C=O}$ ; 1055(st) 751(m) 570(m) 1844(st) 1050(st) $\nu\text{CF}$ ; 747(m) $\nu\text{C-S} + \delta\text{C-F}$ ; 564(m) $\nu\text{S-Cl}$ 1044(st) 740(m) 558(m)
$\text{F}-\text{CO}-\text{NCS}$	-16,05 (-70 °C)	63,5	-73	1966(sst) $\nu\text{asNCS}$ ; 1848(sst) $\nu\text{C=O}$ ; 1237(st) $\nu\text{S-NCS}$ ; 1028(sst) $\nu\text{C-F}$ 762(m) $\nu\text{C-S} + \delta\text{C-F}$ 1018(sst)
$\text{F}-\text{CO}-\text{S-SCN}$	-43,45	-	-27	2160(m) $\nu\text{asSCN}$ ; 1820(sst) $\nu\text{C=O}$ ; 1035(sst) $\nu\text{C-F}$ ; 739(st) $\nu\text{C-S} + \delta\text{C-F}$
$\text{F}-\text{CO}-\text{S-NCO}$	-23,46	74	-86	2245(st) $\nu\text{asNCO}$ ; 1840(st) $\nu\text{C=O}$ ; 1365(s) $\nu\text{S-NCO}$ ; 1080(st) $\nu\text{C-F}$ 1820(st) 753(m) $\nu\text{C-S} + \delta\text{C-F}$ 1058(st)
$(\text{F}-\text{CO}-\text{S-NH})_2\text{CO}$	...	-	125 (Zers.)	3250(mst) $\nu\text{NH}$ ; 1805(st) $\nu\text{C=O}$ ; 1505(mst) $\delta\text{N-H}$ ; 1059(st) $\nu\text{C-F}$ 1665(st) 741(m) $\nu\text{C-S} + \delta\text{C-F}$ ; 650(sbr) $\gamma\text{NH}$ (nicht eben)
$\text{Cl}-\text{CO}-\text{S-NCO}$	-	110/748	-	2250(st) $\nu\text{NCO}$ ; 1800(sst) $\nu\text{CO}$ ; 830(sst) $\nu\text{C-Cl}$
$(\text{Cl}-\text{CO}-\text{S-NH})_2\text{CO}$	-	-	135 (Zers.)	3230(st) $\nu\text{NH}$ ; 1780(st) 1490(st) $\delta\text{NH}$ ; 831(st) $\nu\text{C-Cl}$ ; 655(mbr) 1770(st) $\nu\text{CO}$ ; 1665(st) $\gamma\text{NH}$ (nicht eben)
$(\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{S-NH})_2\text{CO}$	-	-	194	3225(st) $\nu\text{NH}$ ; 1730(st) 1491(st) $\delta\text{NH}$ ; 1450(in) $\delta\text{CH}_3\text{O}$ ; 1429(mst) $\delta\text{asCH}_3$ 1647(st) 1203(st) $\nu\text{C=O}$ ; 674(m) $\gamma\text{NH}$ (nicht eben) 1191(st)

[a] Bezogen auf  $\text{CCl}_3\text{F}$  als inneren Standard. [b] st = stark, m = mittel, sst = sehr stark, s = schwach, mst = mittelstark, sbr = schwach breit, mbr = mittelbreit.

Physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen enthält die Tabelle. Die Dampfdrucke von  $\text{F}-\text{CO}-\text{SCl}$  werden durch die Gleichung

$$\log p = 7,316 - 1426/T$$

wiedergegeben. Damit berechnet man  $K_p = 48,5^\circ\text{C}/760$  Torr, was mit dem gemessenen Wert gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme dieser Verbindung errechnet sich zu  $6,521 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . Die Trouton-Konstante beträgt  $20,3 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Eingegangen am 12. Mai und 5. Juni 1967 [Z 540a]

[\*] Doz. Dr. Dr. A. Haas, Dipl.-Chem. H. Reinke  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] Franz. Pat. 1372911, California Research Corp.; Chem.  
Abstr. 62, 1363 (1965); DBP 1224720, Farbenfabriken Bayer.

oxidierenden Säuren sowie in Laugen und organischen Lösungsmitteln unlöslich, in heißer konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure dagegen löslich.

Einkristalluntersuchungen ergaben eine monokline Struktur mit  $a = 15,44 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,17 \text{ \AA}$  und  $c = 12,05 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 128,1^\circ$ . Raumgruppe Cm oder C2/m, 16 Atome in der Elementarzelle.  $D_x = 5,55 \text{ g/cm}^3$ ,  $D_m = 5,57 \text{ g/cm}^3$ .

Durch Festkörperreaktion von Tellur mit TeJ konnte die Phase bisher nicht erhalten werden, was auf eine starke kinetische Hemmung hinweist. Dagegen wurden Kristalle dieser Phase auch bei der erzwungenen Sublimation mit Reinstargon als Trägergas beobachtet [4].

Eingegangen am 16. Mai und 9. Juni 1967 [Z 541]

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau, Dr. H. Rau, Dr. P. Eckerlin  
Philips Zentrallaboratorium GmbH  
51 Aachen, Weißhausstraße

[1] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 426ff.

[2] H. Rau u. A. Rabenau, Solid State Commun. 5, 331 (1967).

[3] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta crystallogr. 9, 925 (1956).

[4] H. Rau u. A. Rabenau, Material Res. Bull. 2, 609 (1967).

## Über eine halogenarme Phase im System Tellur-Jod

Von A. Rabenau, H. Rau und P. Eckerlin [\*]

Herrn Professor F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Halogenide von Schwefel, Selen und Tellur bilden eine wegen ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse interessante Gruppe von Verbindungen [1]. Ihre Systematik ist bisher wenig gesichert. Es wurden nur Monohalogenide und Verbindungen mit höheren Halogengehalten beschrieben.

Bei der Hydrothermalsynthese von Tellurkristallen in konzentrierter Jodwasserstoffsäure [2] beobachteten wir das Auftreten metallisch glänzender, nadelförmiger Kristalle. Ihre Struktur stimmte mit keiner der im System Tellur-Jod be-

## Semicarbazon-Umlagerung elektronegativ substituierter Guanidine

Von A. Heesing und H. Schulze [\*] [1]

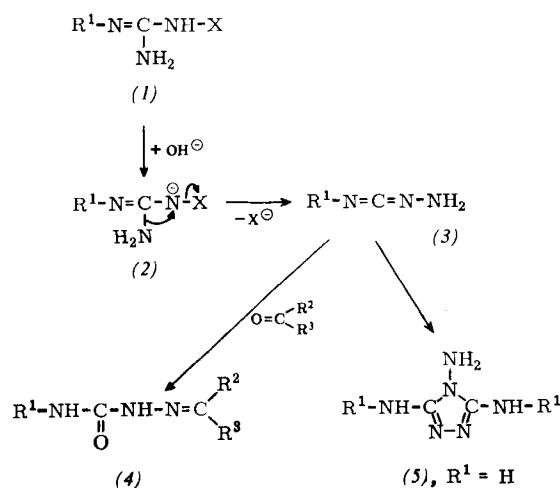
Hydroxylamin-O-sulfonsäuren sowie N-Chloramine setzen sich mit Ketonen in alkalischer Lösung zu Oxaziridinen [2] um. Andererseits bilden sich aus N-Chlorharnstoffen in stark basischem Medium Diaziridone [3].

Wir fanden dagegen bei den Guanidin-Derivaten (1a)–(1d) eine Umlagerung des Guanidin- in ein Semicarbazon-System (4): Hydroxyguanidin-*O*-sulfonsäuren (1a), (1b) und *N*-Chlorguanidine (1c), (1d) reagieren in wäßrig-alkalischer Lösung mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von deren Semicarbazonen (4).

Die Ausbeuten liegen bei den *O*-Sulfonsäuren hoch; bei den *N*-Chlor-Derivaten werden die Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen, soweit diese noch  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff tragen, durch konkurrierende Chlorierungen und Oxidationen gestört.

Die Semicarbazon-Bildung erfolgt nur, wenn Carbonyl-Verbindung und Base gleichzeitig zugegen sind. Aus den Guanidin-Derivaten entsteht mit Natronlauge allein kein Semicarbazid, das somit als Zwischenstufe nicht in Frage kommt. Vielmehr bildet sich bei der alkalischen Zersetzung von (1a) mit hoher Ausbeute Guanazin (3,4,5-Triaminotetrahydro-1,2,4-triazol) (5) [4].

Es ergibt sich folgender Reaktionsverlauf: Zunächst bildet sich ein Anion (2), das sich aber nicht – wie beim Hofmannschen Abbau der *N*-Chloramide oder der Umlagerung der *N*-Chlormidine [5] – durch Wanderung eines Kohlenstoffrestes stabilisiert. Vielmehr wandert eine Aminogruppe unter gleichzeitiger Eliminierung eines Sulfat- bzw. Chlorid-Ions. Das Zwischenprodukt – ein Aminocarboimid (3) – dimerisiert in Abwesenheit eines Reaktionspartners zum Guanazin (5). Von Carbonyl-Verbindungen wird es abgefangen, und es entsteht ein Semicarbazon (4).



	R <sup>1</sup>	X	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	(4), Ausb. (%)
(1a) [6]	H	O-SO <sub>3</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	74
(1a)	H	O-SO <sub>3</sub> H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		61
(1a)	H	O-SO <sub>3</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	68
(1b) [6]	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O-SO <sub>3</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	62
(1c) [7]	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -CH <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	15
(1d) [7]	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	43

#### Benzal-semicarbazon:

1,55 g Hydroxyguanidin-*O*-sulfonsäure (1a) (10 mmol) werden in 15 ml Wasser gelöst und nach Zusatz von 1,0 ml Benzaldehyd (10 mmol) und 15 ml 2 N NaOH intensiv geschüttelt. Nach etwa 10 min ist das Semicarbazon in fast reiner Form auskristallisiert. – Beim Arbeiten mit den *N*-Chlorguanidinen (1c), (1d) empfiehlt es sich, etwas Methanol als Lösungsvermittler zuzusetzen.

Eingegangen am 29. Mai und 12. Juni 1967 [Z 538]

[\*] Dozent Dr. A. Heesing, Dipl.-Chem. H. Schulze  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

[2] E. Schmitz, R. Ohme u. D. Murawski, Chem. Ber. 98, 2516 (1965).

[3] F. D. Greene u. J. C. Stowell, J. Amer. chem. Soc. 86, 3569 (1964).

[4] A. Heesing u. R. Peppmöller, unveröffentlicht.

[5] E. Haruki, T. Inaike u. E. Imoto, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1806 (1965); Chem. Abstr. 63, 17960e (1965).

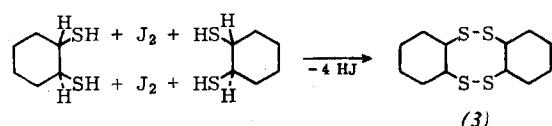
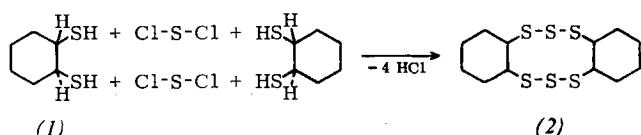
[6] A. Heesing u. R. Peppmöller, Z. Naturforsch., im Druck.

[7] A. Heesing u. H. Schulze, Z. Naturforsch. 20b, 536 (1965).

#### Neue schwefelhaltige Ringverbindungen

Von F. Fehér und B. Degen [\*\*]

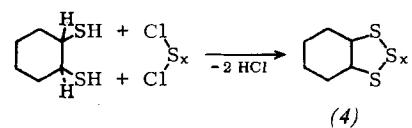
*trans*-Cyclohexan-1,2-dithiol (1) [1] reagiert bei Anwendung des Verdünnungsprinzips mit Dichlormonosulfan oder Jod unter Ringbildung.



	Fp (°C)	Ausb. (%)	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) in Cyclohexan	log ε
(2)	216–218	5,9	274	3,36
(3)	191,5–192	52	242	2,95

Es entsteht das Perhydrodibenzo[1,2,3,6,7,8]hexathiecin (2), bzw. das Perhydrodibenzo[1,2,5,6]tetrathiocin (3) beständige, farblose, aus Chlorbenzol umkristallisierbare Substanzen. Man erhält sie mit geringer Ausbeute auch durch Umsetzung von Bis-(2-chlorcyclohexyl)trisulfan bzw. -disulfan mit Natriumtrisulfid bzw. Natriumdisulfid [2].

Die Reaktion von (1) mit Chlorsulfanen S<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub> (x > 2) [3] in sehr verdünnten Lösungen ergibt bicyclische Schwefelverbindungen (4).



	(4), Fp (°C)	(4), Ausb. (%)	(4), $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) in Cyclohexan	log ε
x = 2	88,5–89	74	232; 277	3,65; 3,24
x = 3	66,5–67	75	231; 278	3,92; 3,48
x = 4	81–82	9	232; 279	3,70; 3,26
x = 5	128–129	7,5	288	3,75

In den Massenspektren erscheinen Fragmente bei Massenzahlen, die den Verbindungen (2), (3) und (4) entsprechen; außerdem werden die durch sukzessive Abspaltung von jeweils einem Schwefelatom entstehenden Schlüsselbruchstücke gefunden. Für die Verbindungen (4) mit x = 3, 4 oder 5 tritt ein metastabiles Fragment bei der Massenzahl 131 auf. Im Bereich 400 bis 500 cm<sup>-1</sup> des IR-Spektrums sind die Banden der S–S-Valenzschwingung gut ausgeprägt. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (4) bei 20 °C sind wesentlich komplizierter als das Spektrum des Cyclohexans.

1-Substituierte Cyclohexan-1,2-dithiole ergeben bei der Reaktion mit S<sub>x</sub>Cl<sub>2</sub> keine Ringverbindungen, ebensowenig das Benzol-1,2-dithiol.