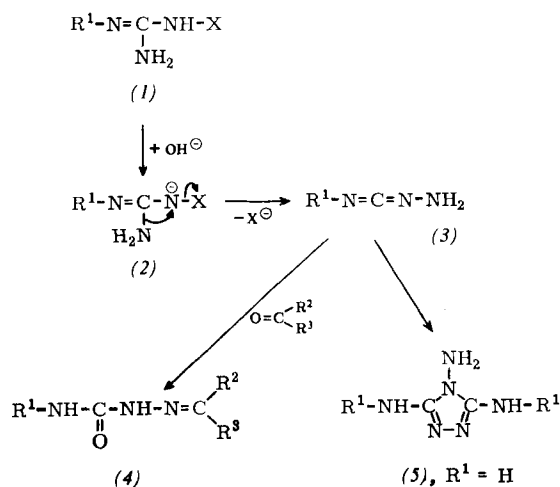


Wir fanden dagegen bei den Guanidin-Derivaten (1a)–(1d) eine Umlagerung des Guanidin- in ein Semicarbazon-System (4): Hydroxyguanidin-*O*-sulfonsäuren (1a), (1b) und *N*-Chlorguanidine (1c), (1d) reagieren in wäßrig-alkalischer Lösung mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von deren Semicarbazonen (4).

Die Ausbeuten liegen bei den *O*-Sulfonsäuren hoch; bei den *N*-Chlor-Derivaten werden die Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen, soweit diese noch α -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-Triamino-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*-Chloramide [5] – durch Wanderung eines Kohlenstoffrestes stabilisiert. Vielmehr wandert eine Aminogruppe unter gleichzeitiger Eliminierung eines Sulfat- bzw. Chlorid-Ions. Das Zwischenprodukt – ein Aminocarbodiimid (3) – dimerisiert in Abwesenheit eines Reaktionspartners zum Guanazin (5). Von Carbonyl-Verbindungen wird es abgefangen, und es entsteht ein Semicarbazon (4).



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

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

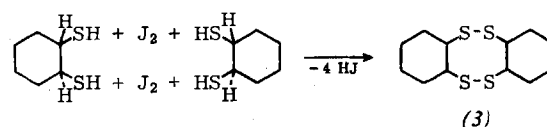
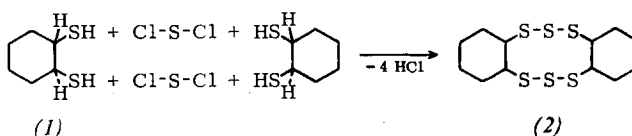
[6] A. Heesing u. R. Peppmüller, Z. Naturforsch., im Druck.

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

Neue schwefelhaltige Ringverbindungen

Von F. Fehér und B. Degen[*]

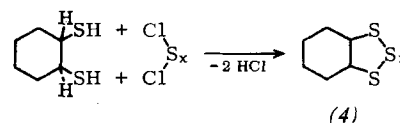
trans-Cyclohexan-1,2-dithiol (1) [1] reagiert bei Anwendung des Verdünnungsprinzips mit Dichlormonosulfan oder Jod unter Ringbildung.



	Fp (°C)	Ausb. (%)	λ_{max} (m μ) 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]tetrathiecin (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_xCl₂ (x \geq 2) [3] in sehr verdünnten Lösungen ergibt bicyclische Schwefelverbindungen (4).



	(4), Fp (°C)	(4), Ausb. (%)	(4), λ_{max} (m μ) 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⁻¹ des IR-Spektrums sind die Banden der S–S-Valenzschwingung gut ausgeprägt. Die ¹H-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_xCl₂ keine Ringverbindungen, ebensowenig das Benzol-1,2-dithiol.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (4):

Cyclohexan-1,2-dithiol (0,2 mol) und S_xCl_2 (0,2 mol) werden in einem wasserfreien Äther-Schwefelkohlenstoff-Gemisch (3:1) zu je 100 ml gelöst. Aus zwei Trichtern werden die Lösungen innerhalb von 12 Std. bei Raumtemperatur gleichzeitig unter Rühren in 3,5 Liter wasserfreien Äther getropft. Anschließend wird mit einem Stickstoffstrom HCl weitgehend entfernt, vom unlöslichen polymeren Produkt abfiltriert und die Lösung auf 100 ml eingengt. Die ausgefallenen stabilen Kristalle können aus Äther umkristallisiert werden. — Die Verbindungen (2) und (3) wurden ähnlich erhalten.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 537a]

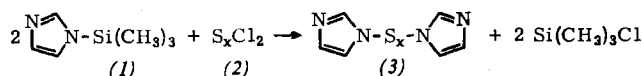
[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. B. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

- [1] S. M. Iqbal u. L. N. Owen, J. chem. Soc. (London) 1960, 1034.
[2] B. Degen, Dissertation, Universität Köln, 1967.
[3] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342, 146 (1966).

Darstellung von Diimidazolylsulfanen und Diaziridinylsulfanen

Von F. Fehér und B. Degen[*]

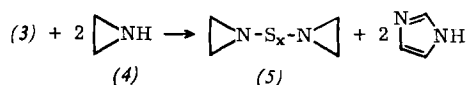
Imidazol wird durch Hexamethyldisilazan zum *N*-Trimethylsilylimidazol (1) silyliert^[1]. Der silylierte Heterocyclus (1) eignet sich zur Umsetzung mit Chlorsulfanen (2)^[2], da das dabei entstehende Trimethylchlorsilan leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann und keine Nebenreaktionen stattfinden. Die Diimidazolylsulfane (3) fallen analysenrein an.



x =	1	2	3	4	5
(3), Fp (°C)	111	91–92	88	75	73–74 (Zers.)
(3), Ausb. (%)	92	90	82	77	70

Arbeitet man mit stöchiometrischen Mengen der Verbindungen (1) und (2) unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Benzol, wobei die höheren Chlorsulfane ($x \geq 3$) in wenig wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst werden, so fallen die Sulfane (3) sofort kristallin und rein aus.

Das Silyl-Derivat des Äthylenimins (4) ist rein nur schwierig darstellbar. Daher ist es interessant, daß (3) eine vollständige Übertragung der Schwefelkette auf (4) ermöglicht.



x =	1	2	3	4	5
(5), n_D^{20}	1,4892	1,5794	1,6550	1,7170	1,7720
(5), λ_{max} (m μ) in Cyclohexan	212; 275	258	225; 290	230; 298	232; 305
(5), log ϵ	3,41; 2,51	3,41	3,88; 3,41	4,00; 3,51	4,79; 3,78

Die Ringbindungen in (5) sind zur Konjugation mit der Schwefelkette befähigt, wie die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von (5) — verglichen mit denen der Dipiperidinylsulfane^[3] — zeigt. Bei Versuchen, (5) zu destillieren, kam es öfter zu heftigen Explosionen.

Diaziridinylsulfane (5):

Diimidazolylsulfan (3) (0,02 mol) wird in 50 ml wasserfreiem *n*-Pentan suspendiert und bei 5 bis 10°C mit 0,04 mol (4) versetzt. Nach 5 Std. Stehen bei –20°C wird das kristalline

Imidazol abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Dabei bleibt die reine Verbindung (5) zurück.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 537b]

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. B. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

- [1] L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Chem. Ber. 93, 2804 (1960).
[2] F. Fehér, J. Goebell u. F. R. Minz, Z. anorg. allg. Chem. 342, 146 (1966).
[3] J. Goebell, Dissertation, Universität Köln, 1962.

Anomaler Verlauf der Neutralisation von Perjodsäure mit Natronlauge

Von K. F. Jahr und E. Gegner[*]

Vor kurzem haben wir gezeigt^[1], wie man die bei einer Titration auftretende Volumenkontraktion oder -dilatation der Lösung unmittelbar messen und zur Indikation des Titrationsendpunkts verwenden kann. Bei normal verlaufenden Neutralisationsreaktionen von Säuren beobachtet man stets eine Dilatation, die bei starken Säuren praktisch jeweils den gleichen Betrag hat. Bei der Neutralisation von Lösungen der freien Perjodsäure, H_5JO_6 , mit Natronlauge beobachteten wir jedoch einen anomalen Verlauf: einer sehr starken Dilatation bis zum ersten Äquivalenzpunkt (Verbrauch von 1 OH^-) schließt sich bis zum zweiten Äquivalenzpunkt (Verbrauch von 2 OH^-) eine starke Kontraktion an (siehe Abb.1).

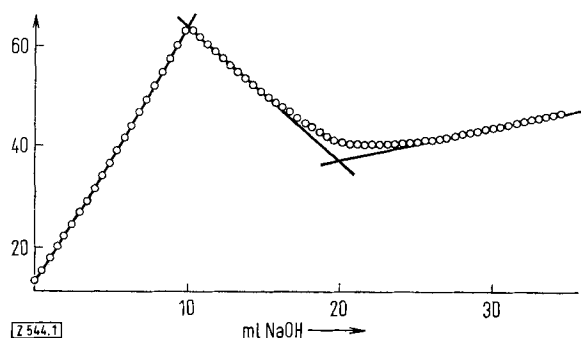
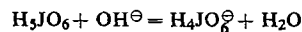


Abb. 1. Dilatometrische Titration von 100 ml 0,1 M H_5JO_6 mit 1 N NaOH. — Ordinate: Meniskusstand (cm).

Wir deuten diesen Verlauf der Titrationskurve durch die Besonderheit des J(VII), dem Sauerstoff gegenüber verschiedene Koordinationszahlen betätigen zu können, und nehmen an, daß sich der eigentlichen Neutralisation bis zum ersten Äquivalenzpunkt:



ein Wechsel der Koordinationszahl und somit die ebenfalls unter Dilatation verlaufende Dehydratisierungsreaktion:



überlagert. Die beträchtliche Volumenkontraktion bis zum zweiten Äquivalenzpunkt kann dann durch eine Wiederanlagerung von Wasser unter erneutem Wechsel der Koordinationszahl erklärt werden:



Der schwache Wiederanstieg der Titrationskurve nach dem zweiten Äquivalenzpunkt zeigt die weitere, unvollständig verlaufende Neutralisation einer schwachen Säure an. Weitere Knickpunkte treten nicht auf.

Daß in den Perjodaten das Jod mit wechselnder Koordinationszahl (4, 5 und 6) auftreten kann, ist durch die Darstellung