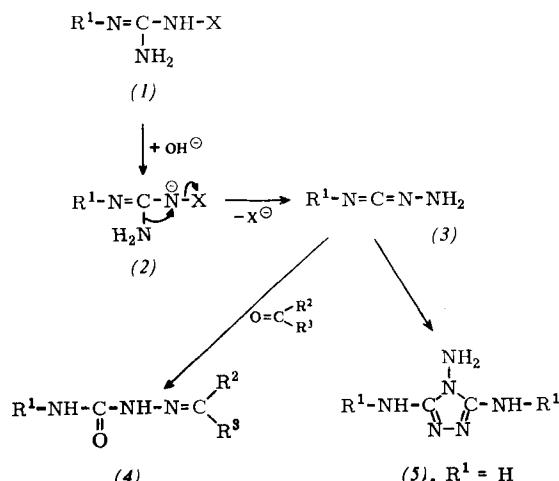


Wir fanden dagegen bei den Guanidin-Derivaten (*1a*)–(*1d*) eine Umlagerung des Guanidin- in ein Semicarbazon-System (*4*): Hydroxyguanidin-*O*-sulfonsäuren (*1a*), (*1b*) und *N*-Chlorguanidine (*1c*), (*1d*) reagieren in wäßrig-alkalischer Lösung mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von deren Semicarbazonen (*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-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^1	X	R^2	R^3	(4), Ausb. (%)
(<i>1a</i>) [6]	H	$O-SO_3H$	C_6H_5	H	74
(<i>1a</i>)	H	$O-SO_3H$	$-(CH_2)_5-$		61
(<i>1a</i>)	H	$O-SO_3H$	C_6H_5	CH_3	68
(<i>1b</i>) [6]	$n-C_4H_9$	$O-SO_3H$	C_6H_5	H	62
(<i>1c</i>) [7]	$H_5C_6-CH_2$	Cl	CH_3	CH_3	15
(<i>1d</i>) [7]	$n-C_4H_9$	Cl	C_6H_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. 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).

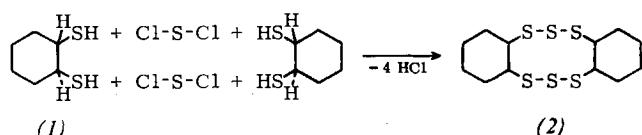
[6] A. Heesing u. R. Peppmöller, Z. Naturforsch., im Druck.

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

Neue schwefelhaltige Ringverbindungen

Von F. Fehér und B. Degen [*]

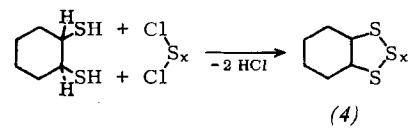
trans-Cyclohexan-1,2-dithiol (*1*) [*1*] reagiert bei Anwendung des Verdünnungsprinzips mit Dichlormonosulfan oder Jod unter Ringbildung.



	Fp (°C)	Ausb. (%)	λ_{\max} (mμ) in Cyclohexan	$\log \epsilon$
(<i>2</i>)	216–218	5,9	274	3,36
(<i>3</i>)	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 $S_x\text{Cl}_2$ ($x > 2$) [*3*] in sehr verdünnten Lösungen ergibt bicyclische Schwefelverbindungen (*4*).



	(<i>4</i>), Fp (°C)	(<i>4</i>), Ausb. (%)	(<i>4</i>), λ_{\max} (mμ) in Cyclohexan	$\log \epsilon$
$x = 2$	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 $^1\text{H-NMR}$ -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 $S_x\text{Cl}_2$ keine Ringverbindungen, ebensowenig das Benzol-1,2-dithiol.

