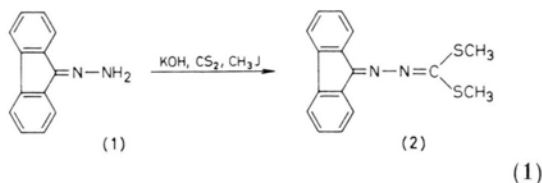


N-Fluorenyliden-*N'*-[bis(methylthio)-metylen]-hydrazin

J. GANTE und G. MOHR

Forschungslaboratorien der Firma E. Merck, Darmstadt
(Z. Naturforsch. **25 b**, 655 [1970]; eingegangen am 18. April 1970)

Bei der Umsetzung von Fluorenon-hydrazon¹ (1) mit KOH, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid in Dimethylformamid/Äthanol entstand *N*-Fluorenyliden-*N'*-[bis(methylthio)-metylen]-hydrazin (2).

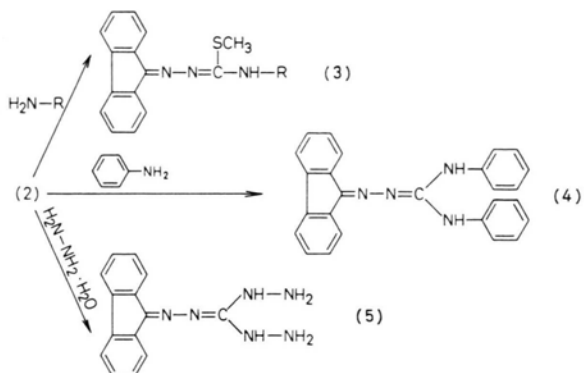


Derart substituierte Hydrazone sind unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden.

Andere Hydrazone, wie Benzaldehyd-, *p*-Nitrobenzaldehyd- und Furfurol-hydrazon konnten von uns nicht in gleicher Weise zu analogen Produkten umgesetzt werden. Hier bildeten sich vorzugsweise die entsprechenden Azine.

Im Gegensatz zu anderen ähnlich aufgebauten Verbindungen² erwies sich (2) als recht reaktionsträge.

So entstanden mit aliphatischen Aminen im Überschuß erst bei 8–18-stdg. Erhitzen in siedendem Xylol unter aminolytischer Abspaltung von Methylmercaptan die 1-Fluorenyliden-4-alkyl-*S*-methyl-isothiosemicarbazide (3 a)–(3 e). Die zweite Methylmercaptogruppe blieb also unangegriffen. Diese Verbindungen (s. Tab. 1) ließen sich aus Methanol umkristallisieren.



Mit aromatischen Aminen, wie *o*-Toluidin und *o*-Xylidin erfolgte keine Reaktion, beim Kochen in Anilin entstand dagegen in bescheidener Ausbeute unter aminolytischer Abspaltung beider Methylmercaptogruppen *N*-[Fluorenylidenamino]-*N'*,*N''*-diphenyl-guanidin (4) (Ausbeute 14%, Schmp. 154–156 °C, hellgelbe Kristalle).

Mehrständiges Erhitzen von (2) mit einem Überschuß Hydrazinhydrat (80-proz.) in wenig Dioxan führte in 31-proz. Ausbeute zu Fluorenyliden-triamino-guanidin (5) (Schmp. 200–201 °C, gelbrote Kristalle).

Verbindung	Schmp. [°C]	Ausbeute [%]
(3 a), R = <i>n</i> -C ₄ H ₉	91–92	42
(3 b), R = <i>n</i> -C ₆ H ₁₃	55–57	40
(3 c), R = CH ₂ -C ₆ H ₅	95–96	56
(3 d), R = CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₅	83–84	42
(3 e) R =	95–96	69

Tab. 1. 1-Fluorenyliden-*S*-methyl-isothiosemicarbazide (3).

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 38,8 g (0,2 Mol) Fluorenon-hydrazon¹ in 400 ml DMF wurde unter Rühren zunächst die Hälfte einer Lösung von 22,4 g (0,4 Mol) KOH in 80 ml absol. Äthanol, sodann 6,5 ml (0,1 Mol) Schwefelkohlenstoff und nach 10 Min. Rühren erneut 20 ml (0,1 Mol) der KOH-Lösung sowie 3,25 ml (0,05 Mol) Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Nach weiteren 10 Min. fügte man die restlichen 20 ml KOH-Lösung und 3,25 ml Schwefelkohlenstoff zu der Lösung hinzu. Sodann wurden im Verlaufe von 1,5 Stdn. 25,2 ml (0,4 Mol) Methyljodid hinzugegeben. Nach 1-stdg. Rühren wurde kurz auf 70 °C erhitzt, abgekühlt und mit 250 ml Wasser versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde nach Trocknen über P₂O₅ aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 41,3 g (69% d. Th.) *N*-Fluorenyliden-*N'*-[bis(methylthio)-metylen]-hydrazin (2) vom Schmp. 123–125 °C als gelbrote Kristalle erhalten.

¹ H. WIELAND u. A. ROSEEU, Liebigs Ann. Chem. **381**, 231 [1911].

² R. GOMPPER u. W. HÄGELE, Chem. Ber. **99**, 2885 [1966].