

**Chemisches Institut der Universität Halle
Colloquium am 24. Juli 1944.**

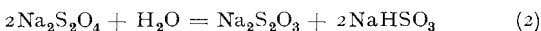
Vorsitzender: K. Ziegler.

M. Goehring, Halle: *Über den Schwefelstickstoff.*

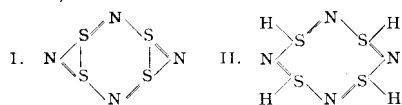
Über den Bau des Schwefelstickstoffs, N_4S_4 , gibt es verschiedene Auffassungen. Da sich die Zusammensetzung der Verbindung im Sinne der formalen Valenzlehre nicht einfach deuten läßt, hat man vielfach entweder N—N- oder S—S-Bindungen in der N_4S_4 -Molekel angenommen. O. Ruff u. E. Geisel¹⁾ sowie A. Meuwesen²⁾ hielten es für erwiesen, daß im N_4S_4 S—S-Bindungen vorhanden seien. Diese Theorie wurde von Meuwesen besonders gestützt durch Hydrolysenversuche, bei denen sich N_4S_4 umsetzte nach:



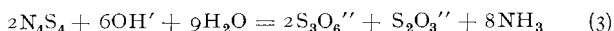
Meuwesen nahm an, daß bei der Hydrolyse aus N_4S_4 zunächst $Na_2S_2O_4$ gebildet würde, das dann in bekannter Weise Sulfid und Thiosulfat liefern sollte:



Da man wohl annehmen darf, daß $Na_2S_2O_4$ die Konstitution $NaO-S-S-ONa$ hat³⁾, so wäre, wenn man beweisen könnte, daß es aus N_4S_4 entsteht, der Schluß berechtigt, daß die S—S-Bindung des Dithionits im Schwefelstickstoff bereits vorgebildet sei. Meuwesen bevorzugt die cyclische Formel I, weil N_4S_4 leicht zu $(HNS)_4$ reduziert werden kann, dem dann die Konstitution II zugeschrieben

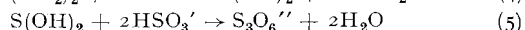


wird. Wenn diese richtig wäre, dann müßte sich $S_2O_4^{2-}$ direkt als erstes Hydrolysenprodukt fassen lassen. Es wurden deshalb Hydrolysenversuche angestellt, bei denen N_4S_4 unter milden Bedingungen (Zimmertemperatur) und unter Luftabschluß mit Wasser bzw. Alkalilauge wechselnder Konzentration umgesetzt wurde. Dabei ergab sich, daß die Reaktion 1 nur in stark alkalischer Lösung stattfindet; ist die Ausgangslösung neutral oder schwach alkalisch, so bildet sich aus N_4S_4 Trithionat und Thiosulfat nach:

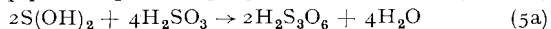
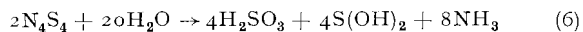


Da $Na_2S_2O_4$ unter analogen Bedingungen quantitativ nach Gl. 2 reagiert, ist die Bildung von so beträchtlichen Mengen Trithionat nicht vereinbar mit der Annahme, daß bei der Verseifung von N_4S_4 primär $S_2O_4^{2-}$ entstünde.

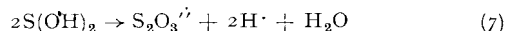
$S_3O_6^{2-}$ findet man nun sonst in der Schwefel-Chemie häufig, wenn sich Verbindungen des positiv 2-wertigen Schwefels (SCl_2 , $S(NR_2)_2$, $S(OR)_2$) mit schwefliger Säure umsetzen; die Bildung von $S_3O_6^{2-}$ ist dabei z. B. folgendermaßen zu formulieren³⁾:



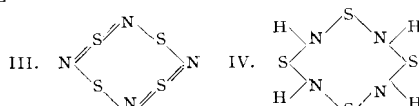
Auch bei der Hydrolyse von N_4S_4 wird $S_3O_6^{2-}$ wohl aus $S(OH)_2$ und H_2SO_3 entstehen:



und das überschüssige $S(OH)_2$ kann sich zu Thiosulfat kondensieren:



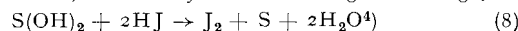
In stark alkalischer Lösung verläuft, wie man von der Umsetzung zwischen dem Ester $S(OC_2H_5)_2$ und schwefliger Säure her weiß⁴⁾, die Reaktion 7 schneller als 5; SO_3^{2-} bleibt dann in der Lösung nachweisbar, und in stark alkalischem Medium verläuft die Gesamtumsetzung nach Gl. 1. Wenn diese Auffassung richtig ist, dann müßte sich die Thiosulfat-Bildung unterdrücken lassen, wenn man die Verseifung von N_4S_4 bei Gegenwart von überschüssigem HSO_3^- durchführt. Das ist der Fall; gemäß den Gl. 6 und 5a entstehen dann unter geeigneten Bedingungen aus 1 Mol N_4S_4 2 Mole $S_3O_6^{2-}$. Aus dem Verhalten von N_4S_4 ergibt sich also die Reaktionsformel III, die den Übergang in NH_3 und in Sauerstoff-Säuren des 4- und des 2 wertigen Schwefels verständlich macht. Bei der Reduktion



dieser Verbindung könnte der 4 wertige Schwefel in positiv 2-wertigen Schwefel übergehen. Dem Tetrahydrothioschwefelstickstoff würde dann die Formel IV zukommen (eine Formel, die auch von M. H. M. Arnold⁵⁾ gefordert worden ist). Bei der Hydrolyse von $(HNS)_4$ müssen dann dementsprechend 4 Molekeln $S(OH)_2$ entstehen, die man

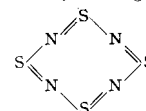
durch ihre Reaktion mit HSO_3^- als Trithionat auch tatsächlich nachweisen kann.

Schwefel(II)-hydroxyd, wie es aus SCl_2 , $S(NR_2)_2$, $S(OR)_2$ freigestellt werden kann, ist zu Oxydationsleistungen befähigt, z. B.



Auch das bei der Verseifung von N_4S_4 bzw. $(HNS)_4$ gebildete $S(OH)_2$ kann man so abfangen. Sowohl N_4S_4 als auch $(HNS)_4$ machen aus Jodwasserstoff-Lösung Jod frei. In konz. Ameisensäure als Lösungsmittel entstehen mit 1 Mol $(HNS)_4$ 8 Atome Jod, mit N_4S_4 werden auf jede NS-Gruppe 3 Molekeln HJ oxydiert. Die Oxydationsstufe des Schwefels im $(HNS)_4$ ist also 2, im N_4S_4 3. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem, was man nach den Reaktionsformeln III und IV erwarten sollte.

Das K α -Röntgenemissionsspektrum des Schwefels im $(HNS)_4$ liegt fast genau an der gleichen Stelle wie das von anderen Verbindungen mit positiv 2-wertigem Schwefel⁶⁾. Für N_4S_4 andererseits lehrt das S-K α -Röntgenemissionsspektrum, daß in der Molekel nicht zwei verschiedene Schwefel-Arten (S^{2+} und S^{4+}) vorhanden sein können. Danach wäre die Konstitutionsformel des N_4S_4 vielleicht am besten mit positiv 3-wertigem Schwefel zu schreiben:



sofern man nicht eine Elektronenformel mit völlig gleichartigen Bindungen vorzieht.

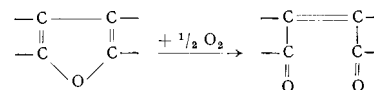
Colloquium am 26. Juni 1944.

Dozent Dr. G. O. Schenck, Halle: *Autoxydation von Furan und anderen Dienen (Die Synthese des Ascaridols).*

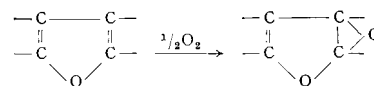
Vortr. berichtete nach einleitendem Hinweis auf gegenwärtig aktuelle Probleme der Umsetzungen mit molekularem Sauerstoff über eigene Untersuchungen, die ihren Ausgang von der zufälligen Entdeckung des Furanperoxyds $C_8H_8O_4$ ⁷⁾, eines Autoxydationsproduktes des Furans, genommen hatten. Die Untersuchung zahlreicher Furan-Abkömmlinge ergab, daß Furan (Fur) in mannigfaltiger Weise mit molekularem Sauerstoff zu reagieren vermögen und daß typische Abläufe existieren:

A. Autoxydation:

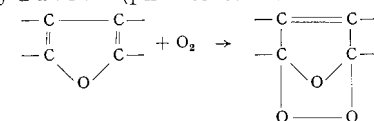
1. Bildung von Peroxyden: $2 \text{ Fur} + O_2 \rightarrow \text{Fur}_2O_2$.
2. Allgemeines Autoxydationsschema:



3. In Nebenreaktionen wahrscheinlich:

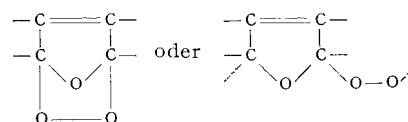


B. Photoxydation (photosensibilisierte Autoxydation):



Je nach dem Furan-Abkömmling können die verschiedenen Reaktionstypen einzeln oder gemeinsam auftreten, u. zw. in folgenden bisher beobachteten Kombinationen (A_1), (A_2), ($A_1 + A_2 + A_3$), vermutlich auch ($A_2 + A_3$), sowie stets einzeln B; die Bildung von α, β -Diacetyl-äthylen aus 2,5-Dimethyl-furan nach A_2 läßt sich zu einem einfachen Darstellungsverfahren dieses Diketons verwenden.

Alle Beobachtungen sprechen dafür, daß bei der Autoxydation von Furanen zunächst durch Zusammentreten von 1 Molekel Furan (Fur) mit 1 Molekel Sauerstoff ein Primäroxid der Zusammensetzung $\text{Fur} \dots O_2$ gebildet wird, dessen Reaktion mit einer weiteren Furan-Molekel zu den festgestellten Autoxydationsprodukten führt. Die Annahme lag besonders nahe, daß die Anlagerung des Sauerstoffs an das Furan nach Art einer Dien-Synthese erfolge und das Primäroxid $\text{Fur} \cdot O_2$ somit durch Formulierungen wie

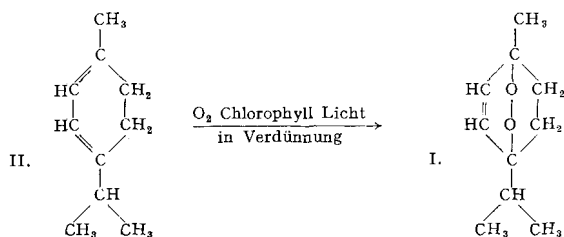


beschrieben werden könnte. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Methode gesucht, die eine nach Art einer Dien-Synthese erfolgende Zusammenlagerung von Furan und Sauerstoff durchzuführen gestattet, und in der unter geeigneten Bedingungen vorgenommenen photosensibilisierten Autoxydation (Photoxydation) gefunden.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1573 [1904]. ³⁾ Ebenda **62**, 1959 [1929].
²⁾ M. Goering u. H. Stamm, Z. anorg. Chem. **250**, 56 [1942]; M. Goehring, Naturwiss. **32**, 42, [1944].
⁴⁾ M. Goehring, Z. anorg. Chem., im Druck.
⁵⁾ J. chem. Soc. London **1938**, 1596.

⁶⁾ A. Faessler u. M. Goehring, Naturwiss. **31** 567 [1943].
⁷⁾ Vgl. Naturwiss. **31**, 387 [1943].

Die prinzipielle Eignung dieser Methode für den angestrebten Zweck zeigte sich bei der erstmalig geglückten **Synthese des Ascaridols** (I), des wirksamen Prinzips des amerikanischen Wurmsamenöls, das in der belichteten Pflanze folgendermaßen entstehen dürfte: α -Terpinen und Sauerstoff lagern sich nach Art einer Dien-Synthese zusammen zu Ascaridol unter der photosensibilisierenden Wirkung des fluoreszierenden Chlorophylls, wobei das α -Terpinen (II) während der Reaktion in einer solchen Verdünnung vorliegt, daß die Bildung des monomeren Peroxyds, also des Ascaridols, gegenüber der polymerisierenden Autoxydation stark in den Vordergrund tritt. So ließen sich Ascaridol sowie weitere Peroxyde vom selben Typ, in vitro synthetisieren. Die Konstanten des höchstgereinigten Asca-



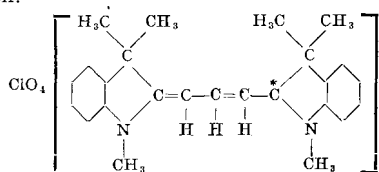
RUNDSCHAU

Die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge wird unter dem Einfluß des im Rotor auftretenden hydrostatischen Druckes infolge der Dichte- und Viscositätsänderung bei organischen Lösungsmitteln nicht unerheblich beeinflusst, wie *Mosimann* und *Siegner* am Aceton zeigen. Es müssen also je nach der Entfernung vom Rotationszentrum Korrektur-Faktoren angebracht werden. — (Helv. chim. Acta **27**, 1123 [1944].) (63)

Daß die Objekte im Übermikroskop bis 300° heiß werden können, berechnen *B. v. Borries* u. *W. Glaser* (der Einfluß der Wärmeabstrahlung wird voll, der der Ableitung zum Folienrand in 1. Ordnung berücksichtigt). Von einer Objektkühlung durch flüssige Luft darf man nicht allzuviel erwarten, wie sich errechnen läßt. Versuche haben aber ergeben, daß, wenn die Elektronenbelastung von sehr kleinen Werten an nur langsam steigt, selbst relativ empfindliche Objekte so hohe Temperaturen aushalten, so daß eine wissenschaftliche Auswertung der Bilder doch möglich ist. Es wird an Hand eines übermikroskopischen Bildpaares sehr eindrucksvoll gezeigt, daß Diphtheriebakterien auf einer Zaponlackfolie, die bei 10^{-5} bis 10^{-6} Torr 10 min auf 300° erhitzt werden, sich dabei nicht wahrnehmbar verändert haben. — (Kolloid-Z. **106**, 123 [1944].) (15)

Die Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern beschreibt *R. Klement*. Man füllt in Wasser vorgequollenen Wofatit KS in ein mit großporiger Glasfritte versehenes Glasrohr und gießt das nach der Fällung mit H_2S erhaltene salzsaure, zuerst zur Trockne eingedampfte und dann mit HCl wieder aufgenommene Filtrat auf die Säule auf. Der Wofatit bindet alle Kationen, während die abfließende Lösung alle Anionen mit der Phosphorsäure enthält. Die Kationen werden daraus mit Salzsäure freigemacht und der weiteren analytischen Trennung unterworfen, während gleichzeitig der Austauscher wieder in den Arbeitszustand versetzt ist. Das Verfahren wurde mit Vorteil sowohl bei wissenschaftlichen Arbeiten, als auch im Anfängerunterricht angewandt. — (Z. analyt. Chem. **127**, 2 [1944].) (52)

Astraphloxin-perchlorat als Eichsubstanz, für spektrophotische Zwecke, $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{ClO}_4$, empfehlen *v. Halban* u. *K. Wieland* sowohl für den sichtbaren als auch den ultravioletten Spektralbereich.



Vorteile: Breite Maxima und Minima mit genügend großen Werten des Extinktionskoeffizienten, geringer Temperatureinfluß auf das Adsorptionsspektrum, rein im Handel erhältlich, ungelöst praktisch unbegrenzt haltbar, in wäßriger Lösung monatelang. Es folgen einige Kurvendaten:

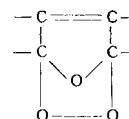
| | $\lambda(\text{\AA})$ | $\log \epsilon$ | | $\lambda(\text{\AA})$ | $\log \epsilon$ |
|-----------|-----------------------|-----------------|-----------|-----------------------|-----------------|
| Hg | 5461 | 5,045 | max | 5100 | 4,940 |
| max | 5400 | 5,160 | min | 3775 | 1,675 |
| min | 5175 | 4,910 | max | 2775 | 4,055 |
| | | | min | 2360 | 3,470 |

(Helv. chim. Acta **27**, 1032 [1944].) (69)

Fluorenylidide, Vertreter eines neuen Verbindungstypus, werden von *Wittig* u. *Felletschin* dargestellt und untersucht. Aus

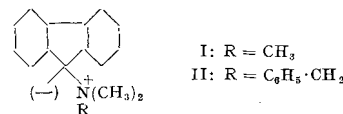
ridols wurden neu bestimmt und einige neue Reaktionen des Ascaridols mitgeteilt.

Nimmt man unter den geschilderten Bedingungen die Photooxydation von Furan, 2-Methyl-furan und 2,5-Dimethyl-furan usw. vor, so treten tatsächlich die gewünschten Furan-Sauerstoff-Dien-Addukte der Zusammensetzung $\text{Fur} \cdots \text{O}_2$ und der Struktur



auf. Nach ihren Reaktionen können sie aber bei der reinen Autoxydation von Furanen nicht auftreten; sie besitzen die Struktur von Ozoniden und benehmen sich in jeder Hinsicht als solche. Es liegt also der einzigartige Fall vor, daß Ozonide gebildet werden lediglich durch eine Anlagerung von Sauerstoff. Vortr. diskutiert die Formulierung des bei der Autoxydation von Furanen angenommenen Primäroxyds der Zusammensetzung $\text{Fur} \cdot \text{O}_2$ und hält eine nur durch Elektronenformeln formulierbare Anlagerung der Sauerstoff-Molekel an den Äther-Sauerstoff des Furans für wahrscheinlich.

Fluoren und N-Brom-succinimid wird 9-Fluorenylbromid gewonnen, daraus 9-Fluorenyl-trimethyl-ammoniumbromid, daraus mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ das Fluorenylid I, d. h. ein inneres Ammonium-Salz mit einem negativ geladenen Kohlenwasserstoff-Rest als Anion. In diesem Stoff wurde erstmalig eine semipolare Doppelbindung zwischen C und N festgestellt, also zwischen Elementen,

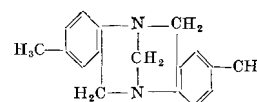


die sich im elektrochemischen Charakter nahestehen. I ist unter N_2 beliebig haltbar und zersetzt sich an der Luft unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in unbekannter Weise; es addiert halogenierte Kohlenwasserstoffe wie CH_3I , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$. Weiter wurde (9-Fluorenyl)-benzylidimethylammoniumbromid dargestellt; es läßt sich nach *Stevens* mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ fast quantitativ in (9-Benzylfluorenyl)-dimethylamin umlagern, wobei die intermediär auftretende rote Farbe auf das Fluorenylid II als Zwischenprodukt hindeutet. Dagegen ließ sich I nicht entsprechend umlagern. — (Liebigs Ann. Chem. **555**, 133 [1943].) (149)

Die Spaltung einer Verbindung mit asymmetrischen dreiwertigen Stickstoff-Atomen in stabile optische Antipoden ist zum ersten Male *V. Prelog* und *P. Wieland* gelungen, und zwar durch chromatographische Adsorption der Trögerschen Base an optisch aktiven Adsorptionsmitteln. (Durch Mahlung in einer Eisenkugelmühle aktiviertes d-Lacton-Hydrat adsorbierte die links drehende Base stärker.) Die Fraktionen zeigten

$$[\alpha]_D^{25} = +75^\circ \text{ bis } -52^\circ.$$

Die Kristallisate waren recht stabil. Die Trögersche Base enthält keine asymmetrischen C-Atome, besitzt aber zwei asymmetrische N-Atome, deren Durchschwingen durch die Substituentenebenen aus sterischen Gründen nicht wahrscheinlich ist, welche



Erscheinung bisher die erfolgreiche Spaltung von Verbindungen mit asymmetrischem dreifach gebundenen Stickstoff nicht gestattet hatte. — (Helv. chim. Acta **27**, 1127 [1944].) (70)

Eine neue Synthese der Bernsteinsäure wurde von *M. S. Kharasch* u. *M. T. Gladstone* durchgeführt. Acetylperoxyd wird langsam in Eisessig von 95–100° eingetropft, wobei CH_4 und CO_2 entweichen. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs hinterbleibt Bernsteinsäure. Isobuttersäure gibt analog Tetramethyl-bernsteinsäure, Chloressigsäure meso-Dichlor-bernsteinsäure. Die Vff. vermuten folgenden Mechanismus: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3\text{COO} - \text{O} - \text{CO}_2$; $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3 \cdot = \text{CH}_4 + -\text{CH}_2\text{COOH}$; $2 -\text{CH}_2\text{COOH} = (-\text{CH}_2\text{COOH})_2$. — (J. Amer. chem. Soc. **65**, 15 [1943].) (36)

Die Trennung isomerer Kresole und Xylenole gelingt nach einem von *D. R. Stevens* am Mellon-Institut in Pittsburgh entwickelten Verfahren durch Alkylierung der Gemische mit Isobutylen, Trennung der Komponenten durch fraktionierte Destillation und anschließende Entalkylierung. — (Chem. Trade J. chem. Engr. **113**, 92 [1943].) (37)