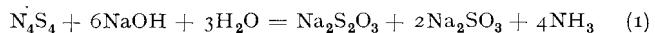


Chemisches Institut der Universität Halle  
Colloquium am 24. Juli 1944.

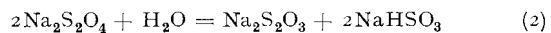
Vorsitzender: K. Ziegler.

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  $N_4S_4$ -Moleköl angenommen. O. Ruff u. E. Geisel<sup>1)</sup> sowie A. Meuwesen<sup>2)</sup> 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:



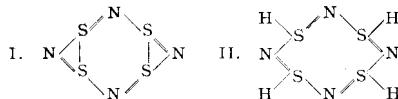
Meuwesen nahm an, daß bei der Hydrolyse aus  $N_4S_4$  zunächst  $Na_2S_2O_4$  gebildet würde, das dann in bekannter Weise Sulfit und Thiosulfat liefern sollte:



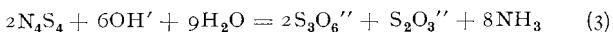
Da man wohl annehmen darf, daß  $Na_2S_2O_4$  die Konstitution  $NaO-S-S-ONa$  hat<sup>3)</sup>, so wäre, wenn man beweisen könnte, daß



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

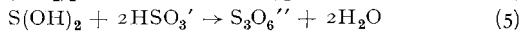


wird. Wenn diese richtig wäre, dann müßte sich  $S_2O_4^{2-}$  direkt als erstes Hydrolysenprodukt fassen lassen. Es wurden deshalb Hydrolysenversuche angestellt, bei denen  $N_4S_4$  unter milden Bedingungen (Zimmertemperatur) und unter Luftabschluß mit Wasser bzw. Alkalilauge wechselnder Konzentration 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:

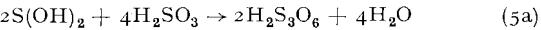
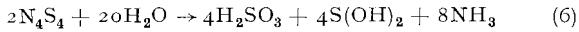


Da  $Na_2S_2O_4$  unter analogen Bedingungen quantitativ nach Gl. 2 reagiert, ist die Bildung von so beträchtlichen Mengen Trithionat nicht vereinbar mit der Annahme, daß bei der Verseifung von  $N_4S_4$  primär  $S_2O_4^{2-}$  entstände.

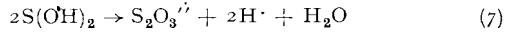
$S_3O_6^{2-}$  findet man nun sonst in der Schwefel-Chemie häufig, wenn sich Verbindungen des positiv 2-wertigen Schwefels ( $SCl_2$ ,  $S(NR_2)_2$ ,  $S(OR)_2$ ) mit schwefriger Säure umsetzen; die Bildung von  $S_3O_6^{2-}$  ist dabei z. B. folgendermaßen zu formulieren<sup>3)</sup>:



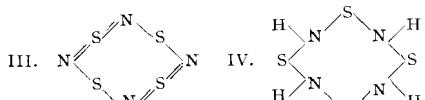
Auch bei der Hydrolyse von  $N_4S_4$  wird  $S_3O_6^{2-}$  wohl aus  $S(OH)_2$  und  $H_2SO_3$  entstehen:



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



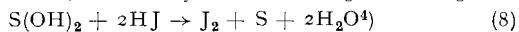
In stark alkalischer Lösung verläuft, wie man von der Umsetzung zwischen dem Ester  $S(OC_2H_5)_2$  und schwefriger Säure her weiß<sup>4)</sup>, die Reaktion 7 schneller als 5;  $SO_3^{2-}$  bleibt dann in der Lösung nachweisbar, und in stark alkalischem Medium verläuft die Gesamtumsetzung nach Gl. 1. 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  $HSO_3^-$ -Ion 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 Tetrahydroschwefelstickstoff würde dann die Formel IV zukommen (eine Formel, die auch von M. H. M. Arnold<sup>5)</sup> gefordert worden ist). Bei der Hydrolyse von  $(HNS)_4$  müssen dann dementsprechend 4 Moleküle  $S(OH)_2$  entstehen, die man

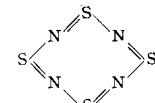
durch ihre Reaktion mit  $HSO_3^-$  als Trithionat auch tatsächlich nachweisen kann.

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



Auch das bei der Verseifung von  $N_4S_4$  bzw.  $(HNS)_4$  gebildete  $S(OH)$  kann man so abfangen. Sowohl  $N_4S_4$  als auch  $(HNS)_4$  machen aus Jodwasserstoff-Lösung Jod frei. In konz. Ameisensäure als Lösungsmittel entsteht mit 1 Mol  $(HNS)_4$  8 Atome Jod, mit  $N_4S_4$  werden auf jede NS-Gruppe 3 Moleküle  $HJ$  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 Kα-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels im  $(HNS)_4$  liegt fast genau an der gleichen Stelle wie das von anderen Verbindungen mit positiv 2-wertigem Schwefel<sup>6)</sup>. Für  $N_4S_4$  andererseits lehrt das S-Kα-Röntgenemissionsspektrum, daß in der Moleköl 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:



sollfern man nicht eine Elektronenformel mit völlig gleichartigen Bindungen vorzieht.

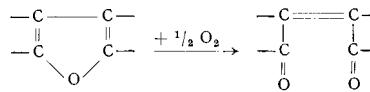
Colloquium am 26. Juni 1944.

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

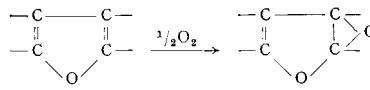
Vortr. berichtete nach einleitendem Hinweis auf gegenwärtig aktuelle Probleme der Umsetzungen mit molekularem Sauerstoff über eigene Untersuchungen, die ihren Ausgang von der zufälligen Entdeckung des Furanperoxyds  $C_8H_8O_4^2$ , eines Autoxydationsproduktes des Furans, genommen hatten. Die Untersuchung zahlreicher Furan-Abkömmlinge ergab, daß Furane (Fur) in mannigfaltiger Weise mit molekularem Sauerstoff zu reagieren vermögen und daß typische Abläufe existieren:

A. Autoxydation:

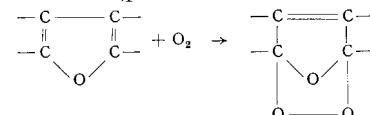
1. Bildung von Peroxyden:  $2 \text{ Fur} + O_2 \rightarrow \text{Fur}_2O_2$ .
2. Allgemeines Autoxydationsschema:



3. In Nebenreaktionen wahrscheinlich:

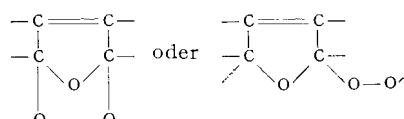


B. Photoxydation (photosensibilisierte Autoxydation):



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  $\alpha, \beta$ -Diacyl-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 Furancen zunächst durch Zusammentreffen von 1 Moleköl Furan (Fur) mit 1 Moleköl Sauerstoff ein Primäroxyd der Zusammensetzung  $\text{Fur} \cdots O_2$  gebildet wird, dessen Reaktion mit einer weiteren Furan-Moleköl 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 Primäroxyd  $\text{Fur} \cdot O_2$  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.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1573 [1904].

<sup>2)</sup> Ebenda **62**, 1959 [1929].

<sup>3)</sup> M. Goehring u. H. Stamm, Z. anorg. Chem. **250**, 56 [1942]; M. Goehring, Naturwiss. **32**, 42, [1944].

<sup>4)</sup> M. Goehring, Z. anorg. Chem., im Druck.

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. London **1938**, 1596.