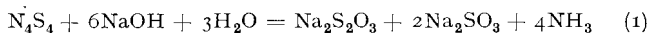


**Chemisches Institut der Universität Halle  
Colloquium am 24. Juli 1944.**

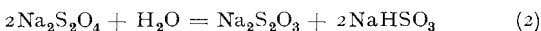
Vorsitzender: K. Ziegler.

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

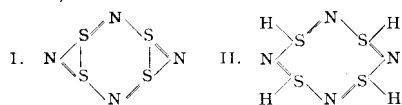
Über den Bau des Schwefelstickstoffs,  $N_4S_4$ , gibt es verschiedene Auffassungen. Da sich die Zusammensetzung der Verbindung im Sinne der formalen Valenzlehre nicht einfach deuten läßt, hat man vielfach entweder N—N- oder S—S-Bindungen in der  $N_4S_4$ -Molekel angenommen. O. Ruff u. E. Geisel<sup>1)</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:



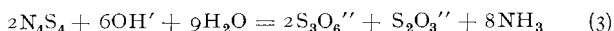
Meuwesen nahm an, daß bei der Hydrolyse aus  $N_4S_4$  zunächst  $Na_2S_2O_4$  gebildet würde, das dann in bekannter Weise Sulfid und Thiosulfat liefern sollte:



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

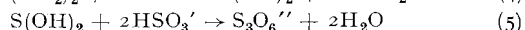


wird. Wenn diese richtig wäre, dann müßte sich  $S_2O_4^{2-}$  direkt als erstes Hydrolysenprodukt fassen lassen. Es wurden deshalb Hydrolysenversuche angestellt, bei denen  $N_4S_4$  unter milden Bedingungen (Zimmertemperatur) und unter Luftabschluß mit Wasser bzw. Alkalilauge wechselnder Konzentration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

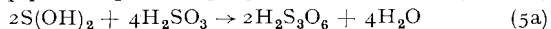
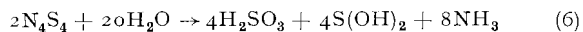


Da  $Na_2S_2O_4$  unter analogen Bedingungen quantitativ nach Gl. 2 reagiert, ist die Bildung von so beträchtlichen Mengen Trithionat nicht vereinbar mit der Annahme, daß bei der Verseifung von  $N_4S_4$  primär  $S_2O_4^{2-}$  entstünde.

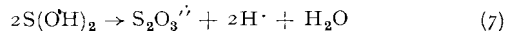
$S_3O_6^{2-}$  findet man nun sonst in der Schwefel-Chemie häufig, wenn sich Verbindungen des positiv 2-wertigen Schwefels ( $SCl_2$ ,  $S(NR_2)_2$ ,  $S(OR)_2$ ) mit schwefliger Säure umsetzen; die Bildung von  $S_3O_6^{2-}$  ist dabei z. B. folgendermaßen zu formulieren<sup>3)</sup>:



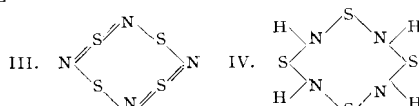
Auch bei der Hydrolyse von  $N_4S_4$  wird  $S_3O_6^{2-}$  wohl aus  $S(OH)_2$  und  $H_2SO_3$  entstehen:



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



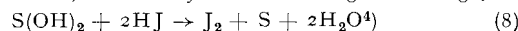
In stark alkalischer Lösung verläuft, wie man von der Umsetzung zwischen dem Ester  $S(OC_2H_5)_2$  und schwefliger Säure her weiß<sup>4)</sup>, die Reaktion 7 schneller als 5;  $SO_3^{2-}$  bleibt dann in der Lösung nachweisbar, und in stark alkalischem Medium verläuft die Gesamtumsetzung nach Gl. 1.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

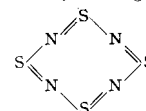
durch ihre Reaktion mit  $HSO_3^-$  als Trithionat auch tatsächlich nachweisen kann.

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 $\alpha$ -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-K $\alpha$ -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.

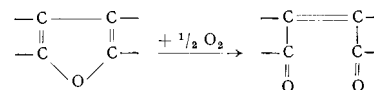
**Colloquium am 26. Juni 1944.**

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

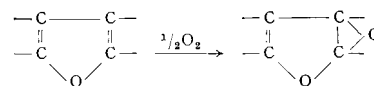
Vortr. berichtete nach einleitendem Hinweis auf gegenwärtig aktuelle Probleme der Umsetzungen mit molekularem Sauerstoff über eigene Untersuchungen, die ihren Ausgang von der zufälligen Entdeckung des Furanperoxyds  $C_8H_8O_4$ <sup>7)</sup>, eines Autoxydationsproduktes des Furans, genommen hatten. 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:**

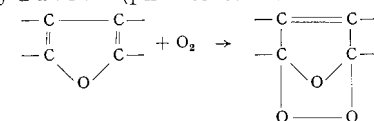
1. Bildung von Peroxyden:  $2 \text{ Fur} + O_2 \rightarrow \text{Fur}_2O_2$ .
2. Allgemeines Autoxydationsschema:



3. In Nebenreaktionen wahrscheinlich:

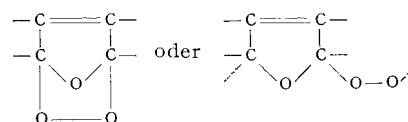


**B. Photoxydation (photosensibilisierte Autoxydation):**



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  $\alpha, \beta$ -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.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1573 [1904]. <sup>3)</sup> Ebenda **62**, 1959 [1929].  
<sup>2)</sup> M. Goering 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.

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