

Über cyclische N,N'-Dialkyl-tetraschwefel-diimide

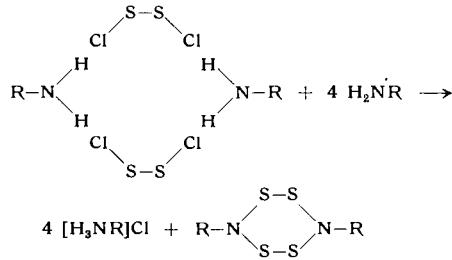
Von Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING

und Dipl.-Chem. H. JENNE

I. Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Heidelberg

Den ersten Vertreter der N,N'-Dialkyl-tetraschwefel-diimide oder N,N'-Dialkyl-1,2,4,5-tetrathia-3,6-diazine hat T. G. Levi¹⁾ gefunden, als er S₂Cl₂ mit Äthylamin umsetzte und den erhaltenen Syrup einer Wasser dampfdestillation unterwarf. Mit etwa 1% Ausbeute wurde die gut kristallisierte farblose Substanz der Formel I (R = C₂H₅) erhalten.

Es gelang uns durch Anwendung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips diese Verbindungsklasse leicht zugänglich zu machen. In ätherischer Lösung verläuft die Reaktion nach:



I wurde durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektrum, Bestimmung der Oxydationszahl des Schwefels und Abbaureaktionen gesichert.

Dargestellt wurden: durch Umsetzen von S₂Cl₂ mit Äthylamin C₂H₅N-S₄-NC₂H₅ Fp 35 °C; durch Reaktion mit Dodecylamin C₁₂H₂₅N-S₄-NC₁₂H₂₅ Fp 58 °C; mit Cyclohexylamin C₆H₁₁N-S₄-NC₆H₁₁ Fp 128,5 °C; mit Benzylamin C₆H₅CH₂N-S₄-N-CH₂C₆H₅ Fp 136 °C; mit β-Phenyläthylamin C₆H₅CH₂CH₂N-S₄-N-CH₂CH₂C₆H₅ Fp 104 °C.

Die Umsetzungen verlaufen durchweg mit ausgezeichneter Ausbeute; beim Dodecylamin-, Cyclohexylamin- und Benzylamin-Derivat lag die Ausbeute zwischen 70 % und 90 %.

Die Verbindungen sind wohlkristallisiert. Das Benzylamin-Derivat ist schwach gelbstichig, die anderen Substanzen sind farblos.

Eingegangen am 11. Juni 1958 [Z 625]

¹⁾ T. G. Levi, Gazz. chim. ital. 61, 294 [1931].

Zur Kenntnis von Estern der Sulfan-sulfonsäuren

Über Säuren des Schwefels, VII¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT,
Dipl.-Chem. ANGELIKA BAUER
und cand. phil. H. RAMPF

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Als einziger Ester von Sulfan-disulfonsäuren wurde bisher von O. Foss²⁾ Dimethyl-tetrathionat durch Umsetzung von Dischweifeldichlorid mit Natriummethylsulfat dargestellt. Neutrale Ester von Sulfan-monosulfonsäuren waren bisher unbekannt.

Die Darstellung der freien Thioschwefelsäure³⁾ und der übrigen Sulfan-sulfonsäuren^{4, 5)} eröffnete einen Weg zur Darstellung ihrer Methylester, die sich durch Umsetzung der freien Säuren mit Diazomethan in ätherischer Lösung unter milden Bedingungen gewinnen lassen. Wir haben so hergestellt: den Dimethylester der Monosulfan-monosulfonsäure CH₃O-SO₂-SCH₃, den Monomethylester der Disulfan-monosulfonsäure CH₃O-SO₂-S-SH, den Dimethylester der Disulfan-monosulfonsäure CH₃O-SO₂-S-SCH₃ und den Dime-thylester der Disulfan-disulfonsäure CH₃O-SO₂-S-SO₂-OCH₃.

Diese Ester entstehen bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Säure und Diazomethan bei ~ -50 °C in Äther. Sie lassen sich als farblose bis hellgelbe ölige Flüssigkeiten bzw. Festkörper von äußerst unangenehmem Geruch durch Abdampfen des Lösungsmittels bei ~ -30 °C im Vakuum isolieren. Versuche, die Ester unzersetzt zu destillieren, verliefen sowohl bei Normaldruck als auch im Vakuum negativ. So zerstetzt sich z. B. Dimethyl-thiosulfat im Öl pumpenvakuum bereits bei ~ 35 °C quantitativ in einer verwinkelten Reaktion.

Die Verbindungen sind löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Von Wasser werden sie unter Abscheidung von elementarem Schwefel zerstört. In alkalischer Medium wird nur

aus dem Dimethylthiosulfat das entspr. Salz, also Thiosulfat, gebildet. Aus den Methylestern der Mono- bzw. Disulfonsäuren des Disulfans (H₂S₂O₃ und H₂S₄O₆) lassen sich die Säuren bzw. Salze durch Verseifung nicht wieder rückläufig gewinnen. Bei diesen Verbindungen verläuft die Spaltung der hydrolyseempfindlichen -S-S-Brücke rascher als die Verseifung der Ester-Gruppen. Deshalb zerfallen sie mit Säuren und auch mit wässrigen Alkalien im wesentlichen in Thioschwefelsäure bzw. Thiosulfat und elementaren Schwefel. Hydrolyse der Sulfan-Bindung wird bereits durch Luftfeuchtigkeit bewirkt, weshalb die Verbindungen bei Raumtemperatur nur in absolut trockener Atmosphäre beständig sind. Die verringerte Beständigkeit der an sich schon relativ unbeständigen freien Säuren H₂S₂O₃ und H₂S₄O₆ gegenüber Wasser nach Veresterung deuten wir so, daß die empfindliche -S-S-Gruppierung dem spaltenden Einfluß von OH⁻-Ionen in der ungeladenen Estermoleköl stärker ausgesetzt ist als im negativ geladenen Säureanion.

Eingegangen am 9. Juni 1958 [Z 624]

¹⁾ VI. Mitteil.: M. Schmidt u. G. Talsky, diese Ztschr. 70, 312 [1958].

²⁾ O. Foss, Tidskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 7, 6 [1946].

³⁾ M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 289, 141 [1957]. — ⁴⁾ M. Schmidt, ebenda 289, 158 [1957]. — ⁵⁾ M. Schmidt, ebenda 289, 175 [1957].

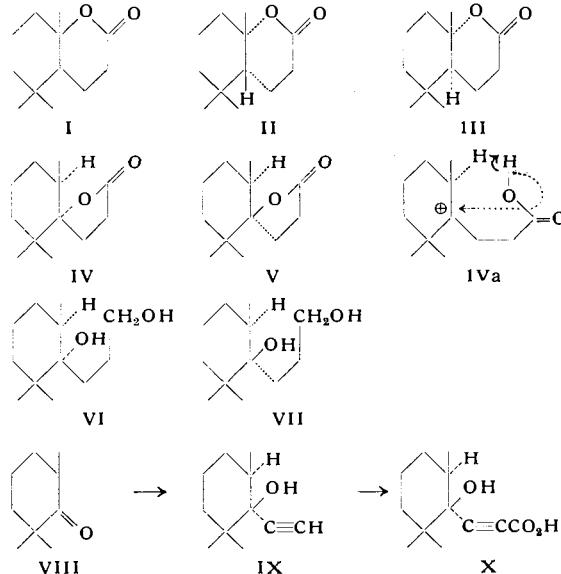
Zur Kenntnis der bicyclischen γ-Lactone aus Geranylessigsäure

Von Doz. Dr. A. MONDON und cand. chem. F. ERDMANN*)

Institut für organische Chemie der Universität Kiel

Nach G. Ohloff und G. Schade¹⁾ wird ein kristallisiertes δ-Lacton (I; Fp 48–50 °C) durch Cyclisierung der Geranylessigsäure mit Ameisensäure/Schwefelsäure bei 60 °C in 95 % Ausbeute erhalten. Wir haben bei der Cyclisierung mit Phosphorsäure bei 20 °C ein öliges δ-Lacton (I) isoliert²⁾, das schon kurz beschrieben wurde³⁾. Es war möglich, aus dem öligen Produkt das cis-δ-Lacton (II; Fp 46 °C) und das trans-δ-Lacton (III; Fp 80 °C) abzutrennen, deren Mischung bei Raumtemperatur wieder flüssig ist⁴⁾. Es galt zu prüfen, ob das δ-Lacton vom Fp 46 °C mit dem vom Fp 48–50 °C identisch ist. Der Versuch von Ohloff und Schade wurde daher wiederholt. Das Hauptprodukt der Cyclisierung schmolz nach dem Umkristallisieren aus Pentan bei 49–50 °C wie angegeben, zeigte aber in der Mischung mit dem δ-Lacton (II) eine Erniedrigung des Schmelzpunkts – die Struktur (I) ist daher nicht treffend. Wir fanden noch ein isomeres Nebenprodukt vom Fp 80 °C, das mit dem δ-Lacton (III) vom gleichen Schmelzpunkt ebenfalls nicht identisch ist.

Die beiden neuen Isomeren C₁₂H₂₀O₂ sind gesättigte Verbindungen ohne aktiven Wasserstoff, Keton-Reagentien bleiben ohne Einwirkung. Sie werden nur langsam beim Erhitzen mit starkem Alkali gelöst, geben aber beim Ansäuern das Ausgangsmaterial zurück. Die IR-Spektren zeigen Carbonyl-Banden bei 1770 bzw. 1769 cm⁻¹. Diese Eigenschaften weisen darauf hin, daß in dem Isomerenpaar die epimeren γ-Lactone IV und V vorliegen. Bei der Reduktion mit LiAlH₄ entstehen die epimeren Diole VI und VII mit den Schmelzpunkten 72–74 °C und 64–65 °C, die beide zwei Atome aktiven Wasserstoff haben.



Die Frage der räumlichen Zuordnung glauben wir durch eine unabhängige Synthese geklärt zu haben. Sterisch gehinderte Ketone wie VIII lagern Acetylen bevorzugt oder ausschließlich von der α -Seite aus zu IX an. Durch Carboxylierung zu X und anschließende katalytische Hydrierung müßte ein γ -Lacton entstehen, das mit V identisch ist. Wir erhielten bei der Synthese ebenso wie die früheren Bearbeiter^{5, 6)} nur einen Acetylenalkohol und entspr. eine Acetylencarbonsäure (F_p 174 °C (Zers.))⁶⁾, die wir wie IX und X formulieren⁷⁾. Bei der Hydrierung von X mit Pd-Kohle in Methanol entstand ein gesättigtes Neutralprodukt vom F_p 80 °C⁸⁾, das im Mischschmelzpunkt mit dem γ -Lacton aus Geranylessigsäure vom F_p 80 °C keine Erniedrigung ergab. Die Stereoformel V erscheint damit für das Nebenprodukt gesichert, so daß dem Hauptprodukt der Cyclisierung, dem γ -Lacton vom F_p 49–50 °C, die Formulierung IV zugeteilt werden muß; sinngemäß ist bei den Diolen zu verfahren.

Das Ergebnis war nicht vorherzusehen, da die Anlagerung einer Carboxyl-Gruppe an eine Doppelbindung normalerweise im Sinne einer trans-Addition verläuft, während die Struktur (IV) formal einer cis-Addition entspricht. Am Stuart-Kalottenmodell erkennt

man aber, daß bei dem γ -Lacton V die freie Rotation der Methyl-Gruppen stark beeinträchtigt sein muß, was bei IV nicht der Fall ist. Wir vermuten, daß die Cyclisierung der Geranylessigsäure bei höheren Temperaturen über das Carboniumion IVa als Zwischenprodukt verläuft, bei dem der Ringschluß zum Lacton von der sterisch weniger behinderten α -Seite begünstigt sein wird.

Der Firma Hoffmann-La Roche danken wir für die Überlassung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohexenon.

Eingegangen am 2. Juni 1958 [Z 623]

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. (Diplomarbeit, Univ. Kiel 1958.) – 1) diese Ztschr. 70, 24 [1958]. – 2) G. Teege, Dissert., Kiel 1957. – 3) G. Stork u. A. W. Burgstahler, J. Amer. chem. Soc. 77, 5068 [1955]. – 4) A. Mondon u. G. Teege, Chem. Ber. 91, 1020 [1958]. – 5) N. A. Milas, N. S. MacDonald u. D. M. Black, J. Amer. chem. Soc. 70, 1829 [1948]; H. Sobotka u. J. D. Chanley, ebenda 71, 4136 [1949]. – 6) M. S. Newman, I. Wallacher u. H. F. Ginsberg, J. org. Chemistry 17, 962 [1952]. – 7) Vgl. die umgekehrte Formulierung bei M. S. Newman und Mitarb., i.c. – 8) Eine offenbar identische Verbindung (F_p 81 °C) haben M. S. Newman und Mitarb. i.c. bei der Reduktion von X mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten.

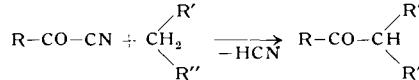
Versammlungsberichte

Nordwestdeutsche Chemiedozenten

28. bis 30. April 1958 in Marburg/L.

A. DORNOW, Hannover: Über die Verwendung von α -Ketonitrilen zu C-Acylierungen.

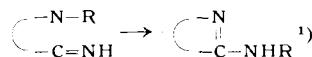
In neuen Arbeiten über die Umsetzung von α -Ketonitrilen hat Vortr. die Reaktion von Benzoylcyanid mit Acrylnitril untersucht und dabei ähnlich wie bei Azomethinen eine Anlagerung, zusätzlich aber auch eine Acylierung festgestellt. Aus dieser Beobachtung entwickelte sich eine Methode zur Acylierung von Verbindungen mit aktiver Methylen-Gruppe unter Verwendung von α -Ketonitrilen. Diese weisen dabei gegenüber Säurehalogeniden oder



Estern bisweilen Vorteile auf, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde.

J. GOERDELER und W. ROTHE, Bonn: Alkylierungs- und Umlagerungsstudien bei einigen α -Aminoheterocyclen.

Alkylierungen von α -Amino-heterocyclen mit prim. Alkylhalogenen treten im allgem. im Kern, mit Benzhydrylchlorid und Tritylchlorid an der Amino-Gruppe ein. Daß es sich im letzteren Fall nicht (oder nicht nur) um sterische Einflüsse handelt, wurde durch Versuche mit dem räumlich anspruchlosen α -Chlor-methyläther dargelegt, der ebenfalls bei Thiodiazolen an der Amino-Gruppe reagiert. Mit dieser Verbindung tritt unter vergleichbaren Bedingungen keine Alkylierung von α -Dimethylamino-Heterocyclen ein (im Gegensatz zum Methyljodid). Eine sek. Umlagerung der Trityl-Verbindungen (Kern \rightarrow Seite) ist nicht anzunehmen, denn 2-Amino-4-tert.-butyl-thiazol, dessen Kernstickstoff für den Trityl-Rest völlig abgeschirmt ist, setzt sich mit Tritylchlorid glatt um. (Alkylierung mit Methyljodid stark verzögert am Kernstickstoff.) Beobachtungen an quart. Thiodiazolyl-(5)-ammoniumsalzen schließen eine Sekundärwanderung von Methyl (Seite \rightarrow Kern) aus. Eine neue Isomerisierung des Typs

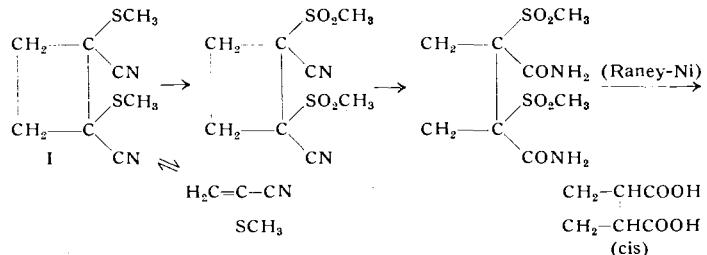


wurde am methylierten 2-Amino-5-nitropyridin festgestellt. Umlagerungen gibt es nur, wenn die seitenständige Imino-Gruppe ein Wasserstoff-Atom trägt. Am 2-Amino-(^{15}N)-pyrimidin wurde bewiesen, daß sie nach einem Umlappmechanismus ablaufen.

K. D. GUNDERMANN, Münster: Thioäther-Derivate von Cyclobutan-dicarbonsäuren.

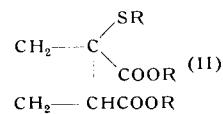
Das vermutete Vorliegen eines Cyclobutan-Rings²⁾ in den kristallinen Dimeren von α -Alkylmercapto-acrylnitrilen wurde be-

wiesen durch Überführung von dimerem α -Methylmercapto-acrylnitril in Cyclobutan-dicarbonsäure-(1,2):



Bei 40 °C beginnt sich in alkoholischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen I und α -Methylmercapto-acrylnitril langsam einzustellen. Die Gleichgewichtslage wurde an verschiedenen dimeren Thioäthern des Typs I untersucht. Besonders instabil erwies sich das Bis-tert.-butylmercapto-Derivat, das bei 60 °C in ca. 1/2-molarer Lösung bereits nach 10 h zu über 90 % in α -tert. Butylmercapto-acrylnitril zerfallen ist. Unter gleichen Bedingungen ist I erst zu etwa 18 % in α -Methylmercapto-acrylnitril übergegangen. Zur Hydrolyse und Entschwefelung von I mußte das Cyclobutan-Ringsystem durch Überführung der Thioäther-Gruppen in Sulfonyl-Gruppen zunächst stabilisiert werden.

Während die Substitution der beiden Brom-Atome in 1,3-Dibrom-cyclobutan-dicarbonsäure-(1,3)-ester durch Alkylmercapto-Gruppen gelang, führte die Umsetzung des entspr. Derivates der Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure lediglich zu II neben Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureester(1,2).



F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Berlin-Charlottenburg: Über die Umsetzungsprodukte von Diazoketonen mit Sulfenylchloriden und ihre Verwendung zur Synthese von Oxazol-thionen(2) und Imidazolen mit schwefel-haltiger Seitenkette (vorgetr. von H. Bestmann).

Bei der Umsetzung von Diazoketonen mit Sulfenylchloriden entstehen α -Chlor- α -alkyl (bzw. aryl)mercapto-ketone, die einerseits als Halbmercaptalchloride der α -Ketoaldehyde und andererseits als α -Halogenketone aufzufassen sind. Ihre Eigenschaft als α -Ketoaldehyd-Derivate eröffnete neue präparative Methoden zur Darstellung von homologen Verbindungen aus Carbonsäuren.

Ihre Reaktion als α -Chlorketone wurde erstmalig bei der Umsetzung mit KSCN studiert. Dabei entstanden nicht die erwarteten Thiazolon-Derivate, sondern überraschenderweise 5-Alkyl (bzw. aryl)-4-äthylmercapto-oxazolthione(2) (ausgeführt von F. Steden). Diese Verbindungen gehen bei Hydrolyse in verd. HCl in die 5-Alkyl (bzw. aryl)-2-thio-oxazolidindione(2,4) über. Beim Be-

1) J. Goerdeler u. K. Wember, Chem. Ber. 87, 68 [1954]; D. J. Brown, E. Hoerger u. S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] 1955, 4035; H. C. Carrington, F. H. Curd u. D. N. Richardson, ebenda 1955, 1858.

2) K. D. Gundermann, Chem. Ber. 88, 1432 [1955]; K. D. Gundermann u. R. Thomas, ebenda 89, 1263 [1956].