

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

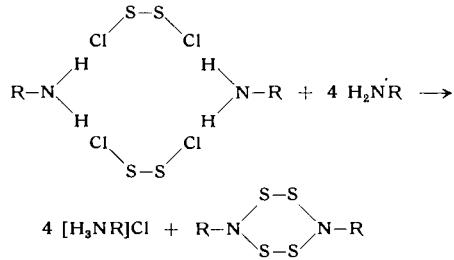
Von Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING

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 S_2Cl_2 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 = C_2H_5) 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 S_2Cl_2 mit Äthylamin $C_2H_5N-S_4-NC_2H_5$ Fp 35 °C; durch Reaktion mit Dodecylamin $C_{12}H_{25}N-S_4-NC_{12}H_{25}$ Fp 58 °C; mit Cyclohexylamin $C_6H_{11}N-S_4-N-C_6H_{11}$ Fp 128,5 °C; mit Benzylamin $C_6H_5-CH_2-N-S_4-N-CH_2-C_6H_5$ Fp 136 °C; mit β -Phenyläthylamin $C_6H_5-CH_2-CH_2-N-S_4-N-CH_2-CH_2-C_6H_5$ 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 Dischweifel-dichlorid 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 $CH_3O-SO_2-SCH_3$, den Monomethylester der Disulfan-monosulfonsäure CH_3O-SO_2-S-SH , den Dimethylester der Disulfan-monosulfonsäure $CH_3O-SO_2-S-SCH_3$ und den Dime-thylester der Disulfan-disulfonsäure $CH_3O-SO_2-S-SO_2-OCH_3$.

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 verwickelten Reaktion.

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

aus dem Dimethylthiosulfat das entspr. Salz, also Thiosulfat, gebildet. Aus den Methylestern der Mono- bzw. Disulfonsäuren des Disulfans ($H_2S_3O_3$ und $H_2S_4O_6$) 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 elementarem 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 $H_2S_3O_3$ und $H_2S_4O_6$ 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 Geranyllessigsäure

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 Geranyllessigsäure 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 zutreffend. 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 $C_{12}H_{20}O_2$ 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 LiAlH_4 entstehen die epimeren Diole VI und VII mit den Schmelzpunkten 72–74 °C und 64–65 °C, die beide zwei Atome aktiven Wasserstoff haben.

