Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (4):

Cyclohexan-1,2-dithiol (0,2 mol) und S_xCl_2 (0,2 mol) werden in einem wasserfreien Äther-Schwefelkohlenstoff-Gemisch (3:1) zu je 100 ml gelöst. Aus zwei Trichtern werden die Lösungen innerhalb von 12 Std. bei Raumtemperatur gleichzeitig unter Rühren in 3,5 Liter wasserfreien Äther getropft. Anschließend wird mit einem Stickstoffstrom HCl weitgehend entfernt, vom unlöslichen polymeren Produkt abfiltriert und die Lösung auf 100 ml eingeengt. Die ausgefallenen stabilen Kristalle können aus Äther umkristallisiert werden. – Die Verbindungen *(2)* und *(3)* wurden ähnlich erhalten.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 537a]

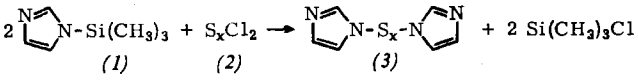
[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. B. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] *S. M. Iqbal* u. *L. N. Owen*, J. chem. Soc. (London) *1960*, 1034.
[2] *B. Degen*, Dissertation, Universität Köln, 1967.
[3] *F. Fehér, J. Goebell* u. *F. R. Minz*, Z. anorg. allg. Chem. *342*, 146 (1966).

Darstellung von Diimidazolylsulfanen und Diaziridinylsulfanen

Von *F. Fehér* und *B. Degen*[*]

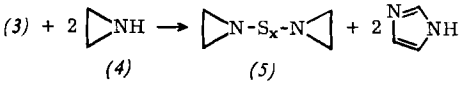
Imidazol wird durch Hexamethyldisilazan zum *N*-Trimethylsilylimidazol *(1)* silyliert[1]. Der silylierte Heterocyclus *(1)* eignet sich zur Umsetzung mit Chlorsulfanen *(2)*[2], da das dabei entstehende Trimethylchlorsilan leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann und keine Nebenreaktionen stattfinden. Die Diimidazolylsulfane *(3)* fallen analysenrein an.



x =	1	2	3	4	5
(3), Fp (°C)	111	91–92	88	75	73–74 (Zers.)
(3), Ausb. (%)	92	90	82	77	70

Arbeitet man mit stöchiometrischen Mengen der Verbindungen *(1)* und *(2)* unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem Benzol, wobei die höheren Chlorsulfane ($x \geq 3$) in wenig wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst werden, so fallen die Sulfane *(3)* sofort kristallin und rein aus.

Das Silyl-Derivat des Äthylenimins *(4)* ist rein nur schwierig darstellbar. Daher ist es interessant, daß *(3)* eine vollständige Übertragung der Schwefelkette auf *(4)* ermöglicht.



x =	1	2	3	4	5
(5), n_D^{20}	1.4892	1,5794	1,6550	1,7170	1,7720
(5), λ_{max} (mμ) in Cyclohexan	212; 275	258	225; 290	230; 298	232; 305
(5), log ε	3,41; 2,51	3,41	3,88; 3,41	4,00; 3,51	4,79; 3,78

Die Ringbindungen in *(5)* sind zur Konjugation mit der Schwefelkette befähigt, wie die bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von *(5)* – verglichen mit denen der Dipiperidinylsulfane[3] – zeigt. Bei Versuchen, *(5)* zu destillieren, kam es öfter zu heftigen Explosionen.

Diaziridinylsulfane (5):

Diimidazolylsulfan *(3)* (0,02 mol) wird in 50 ml wasserfreiem n-Pentan suspendiert und bei 5 bis 10 °C mit 0,04 mol *(4)* versetzt. Nach 5 Std. Stehen bei −20 °C wird das kristalline Imidazol abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Dabei bleibt die reine Verbindung *(5)* zurück.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 537b]

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. B. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] *L. Birkofer, A. Ritter* u. *P. Richter*, Chem. Ber. *93*, 2804 (1960).
[2] *F. Fehér, J. Goebell* u. *F. R. Minz*, Z. anorg. allg. Chem. *342*, 146 (1966).
[3] *J. Goebell*, Dissertation, Universität Köln, 1962.

Anomaler Verlauf der Neutralisation von Perjodsäure mit Natronlauge

Von *K. F. Jahr* und *E. Gegner*[*]

Vor kurzem haben wir gezeigt[1], wie man die bei einer Titration auftretende Volumenkontraktion oder -dilatation der Lösung unmittelbar messen und zur Indikation des Titrationsendpunkts verwenden kann. Bei normal verlaufenden Neutralisationsreaktionen von Säuren beobachtet man stets eine Dilatation, die bei starken Säuren praktisch jeweils den gleichen Betrag hat. Bei der Neutralisation von Lösungen der freien Perjodsäure, H_5JO_6, mit Natronlauge beobachteten wir jedoch einen anomalen Verlauf: einer sehr starken Dilatation bis zum ersten Äquivalenzpunkt (Verbrauch von 1 $OH^{\ominus}$) schließt sich bis zum zweiten Äquivalenzpunkt (Verbrauch von 2 $OH^{\ominus}$) eine starke Kontraktion an (siehe Abb. 1).

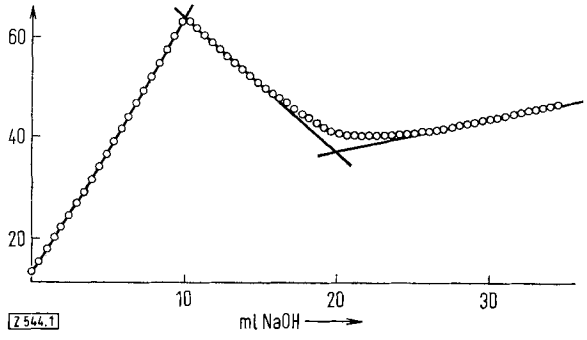


Abb. 1. Dilatometrische Titration von 100 ml 0,1 M H_5JO_6 mit 1 N NaOH. – Ordinate: Meniskusstand (cm).

Wir deuten diesen Verlauf der Titrationskurve durch die Besonderheit des J(VII), dem Sauerstoff gegenüber verschiedene Koordinationszahlen betätigen zu können, und nehmen an, daß sich der eigentlichen Neutralisation bis zum ersten Äquivalenzpunkt:

$$H_5JO_6 + OH^{\ominus} = H_4JO_6^{\ominus} + H_2O$$

ein Wechsel der Koordinationszahl und somit die ebenfalls unter Dilatation verlaufende Dehydratisierungsreaktion:

$$H_4JO_6^{\ominus} = JO_4^{\ominus} + 2\,H_2O$$

überlagert. Die beträchtliche Volumenkontraktion bis zum zweiten Äquivalenzpunkt kann dann durch eine Wiederanlagerung von Wasser unter erneutem Wechsel der Koordinationszahl erklärt werden:

$$H_2O + JO_4^{\ominus} + OH^{\ominus} = H_3JO_6^{2\ominus}\ [**]$$

Der schwache Wiederanstieg der Titrationskurve nach dem zweiten Äquivalenzpunkt zeigt die weitere, unvollständig verlaufende Neutralisation einer schwachen Säure an. Weitere Knickpunkte treten nicht auf.

Daß in den Perjodaten das Jod mit wechselnder Koordinationszahl (4, 5 und 6) auftreten kann, ist durch die Darstellung