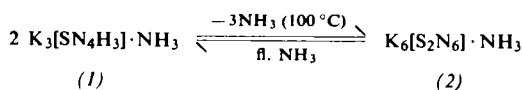
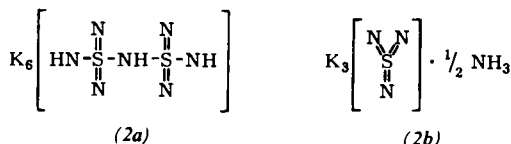


Beim Erhitzen im trockenen N₂-Strom auf 100 °C geht (1) unter Verlust von 1,5 mol NH₃ pro mol in ein gelbes, hochexplosives und ebenfalls kristallines Pulver über, das mit flüssigem Ammoniak wieder in (1) zurückverwandelt werden kann:



Die Frage, ob es sich bei (2) um das Kaliumditetraazasulfat (2a) oder um das Kaliumsalz des Schwefeltriimids (2b) handelt, kann noch nicht entschieden werden.



Arbeitsvorschrift:

4 g S,S-Dimethylschwefeldiimid werden mit 8 g KNH₂ in flüssigem NH₃ als Lösungsmittel in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz 10 Std. auf 80–100 °C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird unter Inertbedingungen mit flüssigem NH₃ frei von Kaliumamid gewaschen. Diamino-schwefeldiimid (1) ist unter Stickstoff unbegrenzt haltbar, es detoniert auf Schlag und bei Berührung mit Wasser.

Eingegangen am 16. Mai 1968 [Z 787]

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dr. B. Ross
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] XXVIII. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – XXVII. Mitteilung: R. Appel u. G. Siegemund, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

[3] R. G. Laughlin u. W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967).

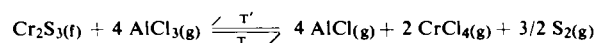
[4] C. N. R. Rao: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York, London 1963, S. 341.

Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen mit Hilfe von Transportreaktionen

Von H. D. Lutz und Cs. von Lovász[*]

Nitsche et al.^[1] konnten Thiospinell-Einkristalle, insbesondere Indium- und Galliumthiospinelle, mit Hilfe chemischer Transportreaktionen unter Verwendung von Jod als Transportmittel darstellen. Die Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen, die wir für elektrische Untersuchungen an Thiospinell-Halbleitern^[2] benötigten, ist auf diesem Wege nicht möglich, da Chromsulfide im Gegensatz zu Chromchlorid mit Halogenen nicht transportiert werden, offensichtlich weil die Reaktionsentropie der entsprechenden Gasphasenreaktion negativ ist.

Chromsulfide und Chromthiospinelle lassen sich jedoch mit wasserfreiem Aluminiumchlorid transportieren:



Neben verschiedenen Chromsulfid-Modifikationen, z. B. Cr₂S₃ als 10 mm große hexagonale Blättchen, erhielten wir folgende Chromthiospinelle in Form schwarzer Oktaeder (Kantenlänge 1 mm):

MnCr₂S₄ 1000 → 900 °C
ZnCr₂S₄ 1000 → 850 °C
CdCr₂S₄ 1000 → 800 °C

FeCr₂S₄, CoCr₂S₄, CuCr₂S₄, HgCr₂S₄ konnten mit AlCl₃ nicht transportiert werden.

In 10 cm langen, evakuierten Quarzampullen wurden 2 g Substanz zusammen mit 0,2 g wasserfreiem AlCl₃ – die Ampullen wurden in einem Trockenkasten gefüllt – etwa 80 Std. in einem Temperaturgradientenofen erhitzt.

Eingegangen am 20. Mai 1968 [Z 788]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. D. Lutz und Dipl.-Chem. Cs. v. Lovász
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Str. 47

[1] R. Nitsche, Physics Chem. Solids 17, 163 (1960); J. A. Beun, R. Nitsche u. M. Lichtensteiger, Physica 26, 647 (1960).

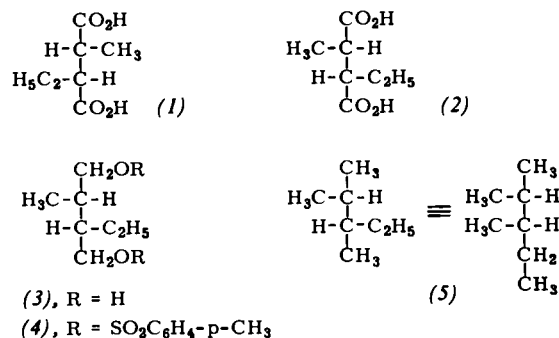
[2] H. D. Lutz u. K. Grendel, Z. anorg. allg. Chem. 337, 30 (1965).

Die absolute Konfiguration der (–)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure^[1]

Von H. Brockmann jr. und D. Müller-Enoch^[1,*]

Durch Vergleich der molaren optischen Drehungen von Anhydriden mono- und di-alkylsubstituierter Bernsteinsäuren wurde kürzlich die (2R,3R)-Konfiguration für (+)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (1) und damit die absolute Konfiguration des Bacteriochlorophylls abgeleitet^[2]. Wir haben nun die (2S,3S)-Konfiguration von (–)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (2) auf chemischem Wege dadurch bewiesen, daß wir (2) durch totale Reduktion in (3S)-(-)-2,3-Dimethylpentan (5) übergeführt haben, dessen absolute Konfiguration bekannt ist^[3].

(2). Fp = 66–68 °C, [α]_D²⁰ = –17,8°, c = 2,5 in Wasser, entsprechend 68% optischer Aktivität, wurde mit Lithiumalanat in Äther zum Diol (3) reduziert, das mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei 0 °C zum Ditosylat (4) umgesetzt wurde; Ausbeute 53%, bezogen auf (2). Kristallisation von (4) aus Äthanol lieferte mehrere Fraktionen mit unterschiedlicher optischer Aktivität, [α]_D²⁰ = –2,1 bis –2,9°, und verschiedenen Schmelzpunkten (56 bis 60 °C). Zur weiteren Reduktion diente ein teilweise öliges Präparat, [α]_D²⁰ = –3,2°, c = 2,5 in Chloroform. Es wurde mit Lithiumalanat in n-Dibutyläther umgesetzt und das entstandene (5) nach Zerstören von überschüssigem Lithiumalanat mit Schwefelsäure zusammen mit etwas Lösungsmittel abdestilliert. Nach Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und Destillation über Natrium erhielten wir schwach nach Benzin riechendes (5) mit 31% Ausbeute, Kp = 87 °C, [α]_D²⁰ = –7,8°, c = 2,5 in Chloroform.



Im Vergleich zu der von Freudenberg^[3] für den optisch reinen Kohlenwasserstoff angegebenen Drehung von [α]_D²⁰ = –11,4° entspricht unser Drehwert einer optischen Aktivität von

[*] Dr. H. Brockmann jr. und cand. chem. D. Müller-Enoch
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1, und
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

