

**29. Margot Goehring und Helmut K. A. Zahn: Über ein neues Ringsystem mit Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff im Ring**

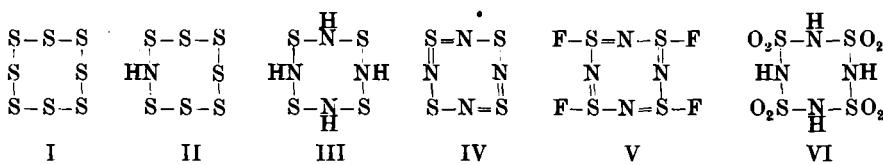
[Aus der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 7. Juli 1955)

*Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Um ringförmig gebaute Schwefelstickstoffverbindungen mit Stickstoff der Oxydationszahl -1 zu erhalten, wurde die Umsetzung von Hydroxylamin und von *O*-Methyl-hydroxylamin mit  $\text{SO}_3$  und mit  $\text{O}_2\text{SCl}_2$  studiert. Ein *O*-Methyl-hydroxylamid der Schwefelsäure und, hiervon ausgehend, ein ringförmig gebautes Derivat der Dischwefelsäure wurden hergestellt. Ein neues stabiles 6-Ringsystem mit Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff im Ring wurde aufgefunden.

Es ist eine in der Schwefelchemie bekannte Tatsache, daß sich Schwefelatome und ihre Bindungspartner gern zu ringförmig gebauten Molekülen zusammenschließen. Der elementare Schwefel selbst bildet ja in seinen energieärmsten Modifikationen ein achtgliedriges Ringsystem (I), und durch Ersatz eines zweibindigen Schwefels durch die NH-Gruppe gelangt man zu Heptaschwefelimid (II)<sup>1)</sup> bzw. durch Ersatz von vier S-Atomen zu Tetraschwefeltetraimid (III)<sup>2)</sup>. An Stelle von NH tritt N in das achtgliedrige Ringsystem ein, wenn teilweise oder vollständige Oxydation des Schwefels zur Oxydationszahl +4 die Ausbildung von Doppelbindungen zwischen S und N ermöglicht, wie sie im Tetraschwefeltetranitrid (IV)<sup>3)</sup> oder im Thiazylyfluorid (V)<sup>4)</sup> vorhanden sind. Vom Schwefel der Oxydationszahl +6 fand man bisher nur ein achtgliedriges Ringsystem, das NH-Gruppen im Ring enthält, das Tetrasulfimid (VI)<sup>5)</sup>.



Sechsgliedrige Ringsysteme kennt man in der Schwefelchemie seit langem mit Schwefel der Oxydationszahl +6. Die  $\gamma$ -Form des Schwefeltrioxyds enthält ja die Molekülart  $(\text{SO}_3)_3$ <sup>6)</sup>, der sehr wahrscheinlich die Formel VII zukommt, und hiervon leitet sich durch Ersatz des Ringsauerstoffs durch die

<sup>1)</sup> M. H. M. Arnold, Engl. Pat. 544577 [1942]; C. A. 36, 6744 [1942]; M. Goehring, H. Herb u. W. Koch, Z. anorg. allg. Chem. 264, 137 [1951].

<sup>2)</sup> Vergl. M. H. M. Arnold, J. chem. Soc. [London] 1938, 1596.

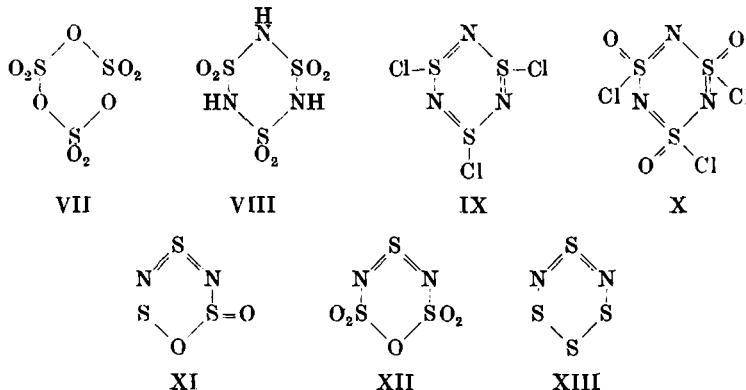
<sup>3)</sup> Zur Konstitution vergl. M. Goehring u. J. Ebert, Z. Naturforsch. 10b, 241 [1955].

<sup>4)</sup> O. Glemser, H. Schröder u. H. Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 [1955].

<sup>5)</sup> R. Appel u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 271, 171 [1953].

<sup>6)</sup> H. Gerdink u. W. J. Nijveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 1206 [1940].

isoelektronische NH-Gruppe das Trisulfimid (VIII)<sup>7)</sup> ab. Neben diesen Verbindungen ist altbekannt<sup>8)</sup> das Chloranalogon (IX) zu Thiazylfluorid (V) mit Schwefel der Oxydationszahl +4, das im Gegensatz zum tetrameren Fluorid trimer ist<sup>9)</sup>. Wir konnten zeigen<sup>10)</sup>, daß sich dieses Trithiazylchlorid leicht zu Sulfanurchlorid (X) oxydieren läßt<sup>11)</sup>, das das gleiche Grundgerüst besitzt wie Trisulfimid. Zu einer anderen Gruppe von sechsgliedrigen Ringen gelangten wir, als wir  $S_4N_4$  (IV) mit Thionylchlorid bei Gegenwart von Aczeptoren für Chlor umsetzten<sup>12)</sup>. Dem so erhaltenen Trischwefeldistickstoffdioxyd kommt vermutlich Formel XI zu. Bei der Oxydation von XI entsteht glatt Trischwefeldistickstoffpentoxyd (XII)<sup>13)</sup>, dessen Formel als ringförmiges Derivat der Dischwefelsäure gesichert ist. Zu dieser Gruppe von sechsgliedrigen Ringen gehört schließlich sehr wahrscheinlich auch das Tetraschwefeldinitrid<sup>14)</sup>, dessen Formel XIII man sich vom Grundgerüst der beiden zuvor genannten Schwefelstickstoffverbindungen dadurch abgeleitet denken kann, daß man den Ringsauerstoff durch Schwefel ersetzt.



In den meisten dieser Verbindungen ist neben Schwefel verschiedener Oxydationsstufen Stickstoff mit der Oxydationszahl -3 enthalten. Wir fragten uns, ob solche ringförmig gebauten Verbindungen auch herstellbar seien mit Ringstickstoff höherer Oxydationszahl. Wir versuchten zunächst, Stickstoff der Oxydationszahl -1 in Schwefel enthaltende Ringsysteme einzubauen. Dazu mußten wir von Hydroxylamin,  $H_2NOH$ , oder von Hydroxylaminderivaten ausgehen, und zur Synthese von Schwefel und Stickstoff enthaltenden

<sup>7)</sup> A. Hantzsch u. A. Holl, Ber. dtsch. chem. Ges. **84**, 3430 [1901].

<sup>8)</sup> W. Muthmann u. F. Seitter, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 627 [1897].

<sup>9)</sup> A. Meuwesen, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2311 [1931].

<sup>10)</sup> M. Goehring u. H. Malz, Z. Naturforsch. **9b**, 567 [1954].

<sup>11)</sup> Ein anderes Darstellungsverfahren vergl. bei A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. [russ.] **22**, 88 [1952], u. bei M. Goehring, J. Heinke, H. Malz u. G. Roos, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 200 [1953].

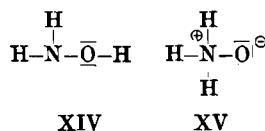
<sup>12)</sup> M. Goehring u. J. Heinke, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 297 [1953]; **278**, 53 [1955].

<sup>13)</sup> M. Goehring, H. Hohenschutz u. J. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 47 [1954].

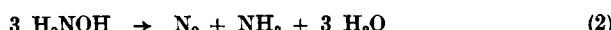
<sup>14)</sup> A. Meuwesen, Z. anorg. allg. Chem. **266**, 250 [1951]; M. Goehring, H. Herb u. H. Wissemeier, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 238 [1952].

Ringen boten sich prinzipiell zwei Wege an. Einmal konnte man versuchen, Hydroxylamin mit Schwefeltrioxyd umzusetzen. Da bei der Reaktion von  $\text{SO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  Sulfimid entsteht, das sich zu kettenförmigen Polymerisaten<sup>15)</sup> oder zu stabilen Ringen (VI und VIII) zusammenlagert<sup>5)</sup>, war zu hoffen, daß bei der Reaktion von  $\text{H}_2\text{NOH}$  mit  $\text{SO}_3$  ein analoges ringförmiges  $[\text{O}_2\text{SNOH}]_x$  gebildet wurde. Zum anderen aber konnte man versuchen, ein Hydroxylamid der Schwefelsäure herzustellen und dieses mit Schwefeltrioxyd umzusetzen; dieser Weg erschien aussichtsreich, da das Amid der Schwefelsäure,  $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ , bei der Reaktion mit  $\text{SO}_3$  ringförmig gebaute Sulfimide lieferte<sup>16)</sup>.

Wir versuchten zunächst, den ersten Weg zu gehen und Hydroxylamin mit  $\text{SO}_3$  reagieren zu lassen. Hydroxylamin konnte mit  $\text{SO}_3$  in Form XIV oder in der vielleicht tautomeren<sup>17)</sup> Form XV reagieren, indem es als nucleo-



philes Reagens das elektrophile  $\text{SO}_3$  anlagerte<sup>18)</sup>. Die von uns beobachtete Reaktion läßt sich besonders gut von der Aminoxydform XV aus verstehen. Bei der Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  entsteht nämlich Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure<sup>19)</sup>, die sehr wahrscheinlich in der Betainform<sup>20)</sup> XVI vorliegt. Reaktion (1) läuft mit praktisch 100-proz. Ausbeute ab; sie wird lediglich gestört durch die Zersetzungreaktion des freien Hydroxylamins (2).



Hydroxylamin verhält sich gegen  $\text{SO}_3$  also anders als Ammoniak, das zur Reaktion (3) befähigt ist, aber ganz wie ein Alkylaminoxyd, von denen sehr feste  $\text{SO}_3$ -Addukte, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3$ <sup>21)</sup>, bekannt sind.



Nachdem aus Hydroxylamin und  $\text{SO}_3$  ringförmige Schwefel-Stickstoff-Verbindungen nicht zu erhalten waren, versuchten wir den Weg über Hydroxyl-

<sup>15)</sup> R. Appel u. W. Huber, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 338 [1954].

<sup>16)</sup> R. Appel, Angew. Chem. **64**, 616 [1952].

<sup>17)</sup> Zur Existenz dieser Tautomerie vergl. F. Haber, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2444 [1896]; P. Baumgarten u. H. Erbe, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2603 [1938].

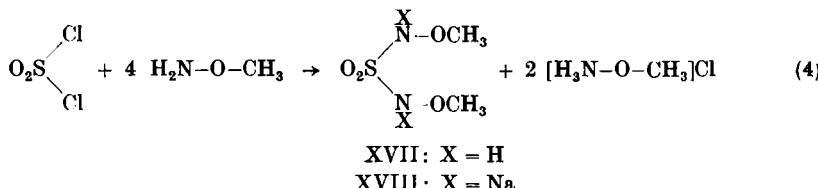
<sup>18)</sup> Zur Bildung und zur Stabilität solcher  $\text{SO}_3$ -Addukte vergl. z. B. P. Baumgarten, Z. angew. Chem. **55**, 115 [1942]; H. H. Sisler u. L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3392 [1939]; M. Goehring, H. Hohenkutz u. R. Appel, Z. Naturforsch. **9b**, 678 [1954].

<sup>19)</sup> F. Sommer, O. F. Schulz u. M. Nassau, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 142 [1925].

<sup>20)</sup> Vergl. A. Ja. Berlin, J. allg. Chem. [russ.] **17**, 95 [1947].

<sup>21)</sup> H. Lecher u. W. Hardy, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3789 [1948].

amide der Schwefelsäure. Dabei gingen wir nicht vom freien Hydroxylamin aus sondern vom *O*-Methyl-hydroxylamin,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{NH}_2$ . Störungen durch Reaktion (2) wurden so ausgeschlossen, und außerdem wurde sichergestellt, daß das Reagens nicht am Sauerstoff sondern nur an den am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen angreifen konnte. Wir setzten *O*-Methyl-hydroxylamin mit Sulfurylchlorid um. Es trat Reaktion nach (4) ein:



*N,N'*-Dimethoxy-sulfamid (XVII) erwies sich als feste, farblose Substanz vom Schmp. 100.5°. Der Stoff ist löslich in Alkoholen, Aceton, Äther, Benzol, Essigsäure-äthylester, Formamid, Nitromethan und Pyridin, weniger gut löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Xylol, fast unlöslich in Petroläther und in Cyclohexan; in Wasser löst er sich ebenfalls mit neutraler Reaktion. Die wässrigen Lösungen sind sehr beständig; Hydrolyse tritt auch nach dem Ansäuern in der Kälte kaum ein. Erst wenn man die Substanz etwa 10 Stdn. mit konz. Salzsäure auf 100° erhitzt, beobachtet man vollständige Hydrolyse nach (5):



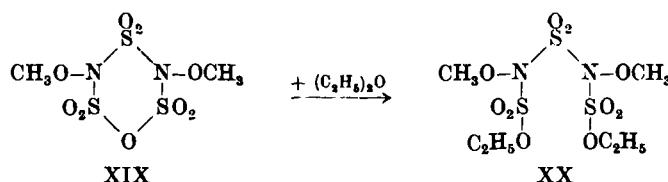
Gegen Alkalilauge ist die Verbindung viel empfindlicher. Konzentrierte Alkalilauge spaltet schon in der Kälte, und auch verdünnte Alkalilauge zersetzt in der Hitze rasch im Sinne der Gl. (6):



Durch Umsetzen von Dimethoxysulfamid mit alkoholischer Natriumalkoholatlösung konnten wir ein festes, farbloses Natriumsalz (XVIII) herstellen, das in trockenem Zustand bei der geringsten Berührung mit heftiger Detonation zerfiel. Hierbei entstand offenbar zunächst neben Stickstoff Schwefeldioxyd und Natriumalkoholat.

*N,N'*-Dimethoxy-sulfamid setzten wir mit Schwefeltrioxyd um, indem wir über die Verbindung mit Stickstoff verdünntes, gasförmiges  $\text{SO}_3$  leiteten. Durch wiederholte Sublimation des Reaktionsproduktes i. Hochvak. erhielten wir in Form von farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen nun eine der gesuchten ringförmig gebauten Verbindungen, nämlich XIX. Diese Verbindung war bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit völlig beständig; beim Erhitzen zersetzte sie sich oberhalb von 91° unter Schmelzen und Gasentwicklung. Beim Erhitzen an der Luft entflammte die Substanz sehr leicht. Dieser Stoff erwies sich als löslich in Benzol und in Nitrobenzol. Von Wasser wird die Verbindung nicht benetzt. Löst man die Substanz aber zunächst in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel und ver-

setzt dann mit Wasser, so tritt sofort Hydrolyse unter Bildung von Schwefelsäure ein.



Um die Struktur XIX eines Dischwefelsäurederivats festzustellen, nahmen wir eine Solvolyse mit Diäthyläther vor. Es entstand in fast 100-proz. Ausbeute der Ester XX in Form eines gelblichen Öles.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für Sachbeihilfen zu danken.

### Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Hydroxylamin mit Schwefeltrioxyd: Zunächst versuchten wir Hydroxylamin mit gasförmigem Schwefeltrioxyd umzusetzen. Dazu brachten wir das nach dem Verfahren von H. Lecher und J. Hofmann<sup>22</sup>) hergestellte, i. Hochvak. getrocknete Hydroxylamin in ein Porzellanschiffchen, das sich in einem Reaktionsrohr befand. Dieses Rohr trug ein Gaseinleitungsrohr für trockenen Stickstoff, es konnte evakuiert werden und war mit einem mit Oleum gefüllten Kolben verbunden. Durch Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff wurden Rohr und Hydroxylamin zunächst vollständig von Feuchtigkeitsspuren befreit. Dann wurde das Oleum in ein auf  $-24^{\circ}$  gekühltes Bad gebracht, über das Oleum ein langsamer Stickstoffstrom geleitet und der so mit wenig Schwefeltrioxyd beladene Stickstoff in das Reaktionsrohr eingeleitet. Das Hydroxylamin wurde in dieser Weise solange mit Schwefeltrioxyd begast, bis keine Gewichtszunahme mehr festzustellen war. Wenn wir 280 mg  $H_2NOH$  einsetzen, begasten wir etwa 24 Stdn. lang mit verd.  $SO_3$ . Zum Schluß leiteten wir wieder reinen Stickstoff über die Substanz, und anschließend evakuierten wir auf 0.1 Torr und ließen die Substanz etwa 3 Stdn. in diesem Vakuum bei Zimmertemperatur stehen, um anhaftendes  $SO_3$  zu entfernen. Wir erhielten so etwa 750 mg einer  $SO_3$ -freien, weißen Substanz. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte, daß diese Substanz hauptsächlich aus Hydroxylammoniumsulfat,  $[H_2NOH]_2SO_4$ , bestand. Zu einem kleinen Teil aber hatte sich Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure gebildet, die durch ihre Oxydationswirkung gegen Kaliumjodidlösung nachgewiesen werden konnte. Der Oxydationswert zeigte, daß das Reaktionsprodukt etwa 2% Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure enthielt.

Bessere Ausbeuten an Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure erhielten wir, als wir Hydroxylamin mit in Nitromethan gelöstem Schwefeltrioxyd reagieren ließen. Als Reaktionsgefäß diente ein 500 ccm fassender Dreihalskolben, der mit einem Schlifführer, einem Tropftrichter und über eine G2-Glasfritte mit einem zweiten Kolben bzw. mit einer Vakuumleitung verbunden war. Sämtliche Gefäße wurden zunächst ausgeheizt und durch Evakuieren von Feuchtigkeitsspuren befreit. Gegen die Außenluft schlossen wir die Gefäße mit mit  $P_4O_{10}$  gefüllten Trockenrohren ab. Dann brachten wir in den Tropftrichter 75 ccm trockenes Nitromethan. Schwefeltrioxyd wurde in kleine Körbchen abdestilliert, die abgeschmolzen und gewogen wurden. Ein 13 g  $SO_3$  enthaltendes Körbchen wurde mit dem Glasmesser leicht angeritzt, dann etwas angeschlagen und rasch in das Nitromethan eingetaucht. Unter schwacher Erwärmung löste sich das  $SO_3$  im Nitromethan. Nach Bereitung der  $SO_3$ -Lösung füllten wir den Dreihalskolben mit reinem

<sup>22</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 912 [1922].

Stickstoff und dann mit 100 ccm Nitromethan und 2.19 g Hydroxylamin. Wir kühlten mit einem Kältebad von  $-20^{\circ}$  und ließen unter kräftigem Rühren langsam die  $\text{SO}_3$ -Lösung zum Hydroxylamin-Nitromethan-Gemisch zufüßen. Im Verlauf dieser Operation, die etwa 3 Stdn. in Anspruch nahm, fiel ein weißer Niederschlag aus, der unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß abfiltriert wurde. Wir wuschen den Niederschlag mit Nitromethan und Äther und trockneten ihn i. Hochvak. bei Zimmertemperatur. Die so erhaltenen Substanzen betrug 2.9 g und bestand aus 70% Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure und 30% Hydroxylammoniumhydrogensulfat. Die Nitromethanlösung dampften wir i. Vak. bei  $35^{\circ}$  ein, bis ein stark  $\text{SO}_3$ -haltiger Sirup entstand, der durch längeres Evakuieren bei  $35^{\circ}$  vom  $\text{SO}_3$  befreit werden konnte. Der Rückstand wurde dann mit viel Nitromethan aufgenommen; dabei kristallisierte der Sirup zu einem Gemisch von 72% Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure und 28% Hydroxylammoniumhydrogensulfat. Als wir das über diesem Substanzgemisch stehende Nitromethan mit absol. Äther stark verdünnten, setzte sich eine ölige Substanz ab, die innerhalb von 3 Tagen zu schwach gelb gefärbten Kristallen kristallisierte. Diese Kristalle bestanden zu 65% aus Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure; im Rest waren Polysulfimidsulfonsäuren<sup>15)</sup> und andere Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen  $\text{SO}_3$  und  $\text{NH}_3$  vorhanden. Das Versuchsergebnis zeigt, daß teilweise ein Zerfall von Hydroxylamin nach Gl. (2) zur Bildung von  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  Anlaß gegeben hat; aus  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{NOH}$  und  $\text{SO}_3$  entstand  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{HSO}_4$ . Die Ausbeute an  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{HSO}_4$  lehrt, daß 31% des angewandten Hydroxylamins unter Zerfall nach (2) und unter Umsetzung zu  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{HSO}_4$  reagiert haben. Von dem dann noch verbleibenden Hydroxylamin haben 96% zu  $\text{H}_2\text{NO-SO}_3$  reagiert, und das entspricht der gefundenen Ausbeute von 67%, bezogen auf das insgesamt eingesetzte Hydroxylamin.

Zur Analyse benutzten wir die Umsetzung der Substanz mit  $\text{J}^{\ominus}$  in der Kälte<sup>16)</sup>, und außerdem bestimmten wir jeweils den Verbrauch der Substanz bei der Titration mit Lauge und Bromphenolblau als Indikator. Wir identifizierten außerdem die Substanzen mit Hilfe der Debye-Scherrer-Diagramme.

*N,N'-Dimethoxy-sulfamid (XVII):* In einen 500 ccm fassenden Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und mit  $\text{CaCl}_2$  gefülltem Trockenrohr versehen war, brachten wir 200 ccm Äther und 13 g frisch destilliertes Sulfurylchlorid. Zu dieser Lösung tropften wir unter Kühlung mit Eiswasser unter kräftigem Rühren eine Lösung von 18.5 g *O*-Methyl-hydroxylamin<sup>23)</sup> in 100 ccm Äther. Wasser mußte bei der Umsetzung, die in etwa  $1\frac{1}{2}$  Stde. beendet war, sorgfältig ausgeschlossen werden. Vom ausgefallenen  $[\text{CH}_3\text{ONH}_3]\text{Cl}$  wurde abfiltriert; die äther. Lösung wurde bei  $25^{\circ}/12$  Torr eingedunstet. Die anfallende kristallisierte Substanz wurde in wenig siedendem Benzol gelöst und durch Zusatz von Petroläther wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erwies sich die Substanz als  $\text{O}_2\text{S}(\text{NHOCH}_3)_2$ . Zur weiteren Reinigung kann man die Verbindung i. Hochvak. bei  $35^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$  sublimieren.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (156.2) Ber. C 15.38 H 5.16 N 17.95 S 20.52  $\text{OCH}_3$  39.74

Gef. C 15.5 H 5.0 N 17.7 S 20.4  $\text{OCH}_3$  39.5 Mol.-Gew. 155

Zur Untersuchung der Hydrolyse mit Salzsäure von Dimethoxysulfamid erhitzten wir eine Probe 10 Stdn. mit 35-proz. Salzsäure zum Sieden. Nach dieser Behandlung war der gesamte Schwefel als Sulfat fällbar. Um die alkalische Zersetzung zu studieren, brachten wir 150–200 mg Substanz in einen 500 ccm fassenden Dreihalskolben, der vorher mit Stickstoff gefüllt war. Wir setzten 50 ccm 2n  $\text{NaOH}$  zu und erhitzten 10 Min. am Rückflußkühler. Dann wurde im Stickstoffstrom verd. Schwefelsäure zugegeben und das entstehende Gas in  $n/10$  Jodlösung eingeleitet. Etwa entstehende Jodnebel wurden in  $n/10$  Thiosulfat absorbiert. Wir fanden, daß so innerhalb von 5 Stdn. konstant 1.0 mMol  $\text{SO}_2$  pro mMol  $\text{O}_2\text{S}(\text{NHOCH}_3)_2$  in Freiheit gesetzt wurden.

*Natriumsalz des Dimethoxysulfamids (XVIII):* In ein 100 ccm fassendes Schliffkölbchen, das mit einem Calciumchlorid-Trockenrohr verschlossen war, gaben wir

<sup>23)</sup> W. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1485 [1920]; vergl. a. F. Raschig, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4581 [1907].

400 mg Dimethoxysulfamid und 30 ccm wasserfreies Äthanol. Wir setzten dazu metallisches Natrium in geringem Überschuß und kühlten mit einem auf  $-80^\circ$  gehaltenem Kältebad. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. war das Natrium verbraucht, und es entstand ein weißer Niederschlag, der auf einer G3-Fritte gesammelt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Wir erhielten etwa 350 mg einer weißen Substanz, die in trockenem Zustand bei der geringsten Berührung unter heftiger Detonation zerfiel. Zur Analyse wurde die Substanz ätherfeucht in Wägegläschchen gebracht; anschließend ließ man den Äther verdunsten und nahm sehr vorsichtig die Einwaage vor. Zur Schwefelbestimmung trugen wir die Substanz in salzsäure Nitritlösung ein. Wir erhitzten  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden und konnten dann in üblicher Weise Bariumsulfat fällen. Zur Stickstoffbestimmung schlossen wir mit konz. Jodwasserstoffsäure durch 2stdg. Erwärmen auf. Anschließend wurde mit konz. Schwefelsäure das entstandene Jod entfernt. Stickstoff konnte dann als Ammoniak ausgetrieben und alkalimetrisch bestimmt werden. Zur Natriumbestimmung führten wir in Natriumsulfat über.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (200.1)	Ber. N 14.00	S 16.02	Na 22.99	Äquiv.-Gew. 100.1
	Gef. N 13.6	S 16.3	Na 22.8	" " 95

*N,N'-Dimethoxy-sulfamid-disulfonsäureanhydrid (XIX):* In ein Reaktionsrohr gaben wir auf ein Porzellanschiffchen 2 g Dimethoxysulfamid. Wir evakuierten das Rohr und ließen getrockneten reinen Stickstoff einströmen. Diese Operation wiederholten wir zur vollständigen Trocknung des Rohres noch zweimal. Das Reaktionsrohr war mit einem mit Oleum gefüllten Kolben verbunden. Wir ließen durch das Oleum einen langsamem Strom trockenen Stickstoffs streichen, der sich so mit Schwefeltrioxyd belud und dann durch das Reaktionsrohr strich und das Rohr durch ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr wieder verließ. Wenn die Substanz im Schiffchen kein  $\text{SO}_3$  mehr aufnahm und in eine zähe farblose Masse übergegangen war, was nach 5 bis 7 Stdn. der Fall war, unterbrachen wir das Einleiten von Stickstoff und Schwefeltrioxyd und evakuierten für die Dauer von 2–3 Stdn. auf etwa 10 Torr. Dann wurde das Rohr wieder mit Stickstoff gefüllt und das Schiffchen in ein zweites Rohr gebracht, das nun 4–5 Stdn. lang auf etwa 0.01 Torr evakuiert wurde. Dann wurde die Substanz in kleinen Anteilen in einer Reibschale mit etwa 100 ccm Wasser gut verrieben. Wasser und Substanz wurden nur etwa 5 Min. in Berührung gelassen. Die Substanz konnte dann abfiltriert werden und bei  $25^\circ$  i. Hochvak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet werden. Das Rohprodukt wurde durch Sublimieren bei  $40^\circ/0.01$  Torr gereinigt. Ausb. etwa 0.6 g Dimethoxysulfamid-disulfonsäureanhydrid.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_9\text{N}_2\text{S}_3$ (298.3)	Ber. C 8.05	H 2.03	N 9.39	S 32.24	$\text{OCH}_3$ 20.81
	Gef. C 8.0	H 2.5	N 9.5	S 31.7	$\text{OCH}_3$ 20.9

Mol.-Gew. 271 (kryoskop. in Nitrobenzol)

Bei der Analyse machte nur die Molekulargewichtsbestimmung Schwierigkeiten, weil die Verbindung sehr leicht hydrolysiert wird, wenn sie in gelöstem Zustand mit Spuren von Wasser in Berührung kommt. Es mußte daher unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden.

Zur Untersuchung der Solvolyse mit Diäthyläther wurde ähnlich verfahren, wie das K. Langheld für  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  angegeben hat<sup>24)</sup>. Wir kochten unter Feuchtigkeitsausschluß 500 mg der sublimierten Substanz mit 20 ccm trockenem Äthyläther. Erst nach 24 Stdn. etwa war die Reaktion beendet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein schwach gelb gefärbter Sirup zurück, der bei  $25^\circ/0.01$  Torr von den Lösungsmittelsspuren befreit wurde. Es gelang nicht, die Substanz durch Destillation weiter zu reinigen, da auch unter den schonendsten Bedingungen bei dem Versuch zu destillieren Zersetzung eintrat.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (372.4)	Ber. C 19.35	H 4.33	N 7.52	S 25.83	$\text{OCH}_3 + \text{OC}_2\text{H}_5$ *) 33.3
	Gef. C 19.6	H 5.2	N 7.8	S 23.6	$\text{OCH}_3 + \text{OC}_2\text{H}_5$ *) 31.0

\*) umgerechnet auf  $\text{OCH}_3$ .

<sup>24)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 1857 [1910]; 44, 2076 [1911]; 45, 3737, 3760 [1912]; vergl. a. E. Thilo u. H. Woggon, Z. anorg. allg. Chem. 277, 17 [1954].

**Debye-Aufnahmen:** Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden die Debyogramme aufgenommen. CuK $\alpha$ -Strahlung, nickelgefiltert, Kammerdurchmesser 57.3 mm. Es ergab sich für 2r in mm:

**Dimethoxysulfamid**

12.5 (ss); 15.0 (sst); 17.0 (st); 18.4 (st); 19.5 (st); 20.7 (ss); 22.8 (sst); 23.8 (st); 25.7 (m); 27.2 (m); 28.2 (s); 29.8 (m); 31.5 (m); 35.2 (s); 36.6 (m); 37.6 (m); 39.0 (ss); 40.2 (s); 41.3 (s); 42.2 (s); 45.2 (s); 46.3 (s); 47.4 (s); 49.1 (s); 54.0 (s); 56.3 (ss); 57.6 (ss); 60.4 (s); 61.8 (ss); 64.2 (s); 70.5 (ss); 74.7 (s); 76.0 (s); 81.7 (s).

**Natriumsalz des Dimethoxysulfamids**

14.5 (st); 17.9 (m); 22.1 (m); 23.8 (st); 25.5 (s); 27.3 (m); 29.7 (st.); 32.2 (st.); 34.3 (ss); 36.5 (s); 39.0 (ss); 41.8 (m); 43.0 (ss); 45.8 (ss); 48.1 (m); 50.2 (s); 53.0 (s); 55.5 (m); 58.9 (s); 59.6 (s); 62.0 (m); 65.0 (ss); 66.5 (ss); 68.5 (ss); 70.0 (m); 74.0 (m); 84.5 (s); 86.3 (s).

**Dimethoxysulfamid-disulfonsäureanhydrid**

13.0 (sst); 14.6 (sst); 17.2 (st); 19.2 (ss); 20.8 (m); 23.0 (st); 26.0 (st); 27.2 (s); 28.5 (st); 31.0 (m); 35.0 (m); 36.0 (ss); 37.5 (st); 39.0 (ss); 41.8 (s); 43.6 (m); 45.0 (m); 49.7 (m); 54.0 (ss); 55.5 (ss); 58.2 (ss); 61.0 (ss); 63.2 (ss); 66.7 (s); 67.8 (s); 69.0 (s); 70.5 (s).

### 30. Karl Kratzl und Werner Schweers: Über die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte des Lignins, III<sup>1)</sup>

[Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien]

(Eingegangen am 13. Juli 1955)

*Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zu seinem 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet*

Es wird über die Trennung von Phenylpropanderivaten mit Syringa- und *p*-Hydroxyphenyl-Gruppierung sowie über die Äthanolysebarkeit von Hartholzligninen und einem Kunstlignin (DHP nach K. Freudenberg), das durch enzymatische Dehydrierung von *p*-Hydroxyzimtalkohol gewonnen wurde, berichtet.

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir über die papierchromatographische Trennung einer Reihe von Phenylpropankörpern mit Guajacyl (4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)-Gruppierung, wie sie bei der Äthanolyse des Fichtenholzes erhalten werden, berichtet. Bei unseren weiteren Arbeiten wurde in diese Reihe auch das 1-Äthoxy-1-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(2) (im folgenden mit VI(A) bezeichnet<sup>2)</sup>) aufgenommen. Wir hatten diese Verbindung bislang nicht berücksichtigt, da sie aus Holzäthanolysaten von H. Hibbert<sup>3)</sup> nur in sehr geringen Mengen erhalten wurde. Inzwischen ist es J. A. F. Gardner<sup>3)</sup> gelungen, VI (A) sowohl durch papierchromatographische, wie auch durch präparative Methoden bei der Äthanolyse von 1-Hydroxy-1-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-propanon-(2) neben den anderen von H. Hibbert<sup>4)</sup> bei der Äthanolyse von Fichtenholz erhaltenen Baustenen aufzufinden.

<sup>1)</sup> I. u. II. Mitteil.: K. Kratzl u. W. Schweers, Mh. Chem. 85, 1046, 1166 [1954].

<sup>2)</sup> Über die Bezeichnung vergl. I. Mitteil. dieser Reihe<sup>1)</sup>.

<sup>3)</sup> E. West, A. S. MacInnes u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 65, 1187 [1943].

<sup>4)</sup> Canad. J. Chem. 32, 532 [1954].

<sup>4)</sup> M. J. Hunter, A. B. Cramer u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61, 516 [1939]; L. Brickman, W. L. Hawkins u. H. Hibbert, ibid. 62, 2149 [1940]; L. Brickman, J. J. Pyle, J. L. McCarthy u. H. Hibbert, ibid. 61, 868 [1939].