

stoff verdünnen. Wir versuchten, eine derartige Lösung herzustellen. Da sich bei Zimmer-temperatur optimal 2 Mole Schwefel in Dischwefeldichlorid lösen⁸⁾, brachten wir 5 Mole Schwefel in 1 Mol S_2Cl_2 durch kurzes Sieden in Lösung. Eine solche Lösung ließ sich auch nach dem Abschrecken noch kurzzeitig im metastabilen übersättigten Zustand erhalten, aber aus einer derartigen übersättigten Lösung fällt der größte Teil des Schwefels wieder aus, wenn man mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt. Versuchten wir, eine derartige Mischung nach den Angaben von Brustier und Garcia-Fernandez mit Ammoniak umzusetzen, so konnten wir aus 1 Mol Dischwefeldichlorid und 5 Molen Schwefel nach der Umsetzung mit NH_3 etwa 500 mg Heptaschwefelimid erhalten.

Wir haben nicht den Eindruck, daß die Ausbeuten an Heptaschwefelimid besser werden, wenn man anstelle von S_2Cl_2 Lösungen von Schwefel in S_2Cl_2 verwendet. Auch dann nicht, wenn man diese Lösungen in der Hitze hergestellt hat und wenn daher in ihnen höhere Dichlorsulfane⁹⁾ zu vermuten sind. Das gilt sowohl für die Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak wie auch für die Umsetzung mit Dimethylformamid-Lösungen von Ammoniak, wobei nach unseren Ergebnissen die Ausbeuten in letzterem Fall viel bedeutender sind.

⁸⁾ O. RUFF und H. GOLLA, Z. anorg. allg. Chem. **138**, 33 [1924].

⁹⁾ F. FEHÉR und M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 293 [1952].

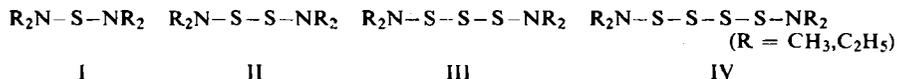
HELMUT JENNE und MARGOT BECKE-GOEHRING

Über Bis-dialkylamino-polysulfane

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg
(Eingegangen am 13. Juni 1958)

Bis-dialkylamino-polysulfane, $R_2N-S_x-NR_2$, mit $x = 2, 3$ und 4 können aus S_2Cl_2 und Dialkylamin gewonnen werden. Besonders leicht entstehen Tetrasulfanderivate durch Umsetzung von 1) elementarem Schwefel mit sekundärem Amin, HgO oder PbO , 2) S_7NH mit Amin, 3) S_2Cl_2 und NH_3 mit Dimethylformamid. Das Tetrasulfanderivat läßt sich thermisch zum Trisulfanderivat und schließlich zum Monosulfanderivat abbauen.

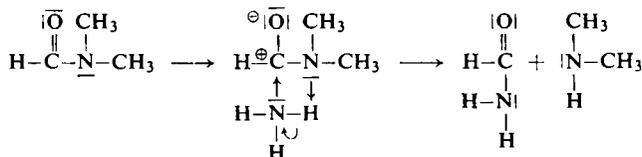
In älteren Arbeiten ist bereits gezeigt worden, daß es Bis-dimethylamino- und Bis-diäthylamino-sulfane mit ein bis drei Schwefelatomen gibt. Die Monosulfanderivate (I) und die Disulfanderivate (II) wurden hergestellt, indem man verdünnte Lösungen von SCl_2 ¹⁾ bzw. S_2Cl_2 ²⁾ mit überschüssigem Dimethylamin oder Diäthylamin umsetzte. Das Trisulfanderivat (III) hat T.G. LEVI durch Reaktion von Schwefel mit



¹⁾ A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1013 [1895].

²⁾ A. MICHAELIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 165 [1895]; F. LENGFELD und J. STIEGLITZ, ebenda **28**, 575 [1895].

rotes Öl gewonnen werden kann. Der Anteil an diesem roten Öl wird besonders groß — und die Ausbeute an S_7NH wird auf Kosten dieses Reaktionsproduktes geringer —, wenn man die Umsetzung von NH_3 mit S_2Cl_2 in Dimethylformamid bei -80° durchführt, wenn man einen großen Überschuß an Ammoniak verwendet und das Reaktionsgemisch nach erfolgter Zugabe des S_2Cl_2 etwa 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt. Gießt man das Reaktionsgemisch dann in Wasser, so scheidet sich das rote Öl am Gefäßboden ab. Die Substanz läßt sich durch Hochvakuumdestillation reinigen und erweist sich als IV, das bei diesem Verfahren wahrscheinlich auf folgendem Wege entsteht: Aus Dimethylformamid und Ammoniak entsteht Dimethylamin:



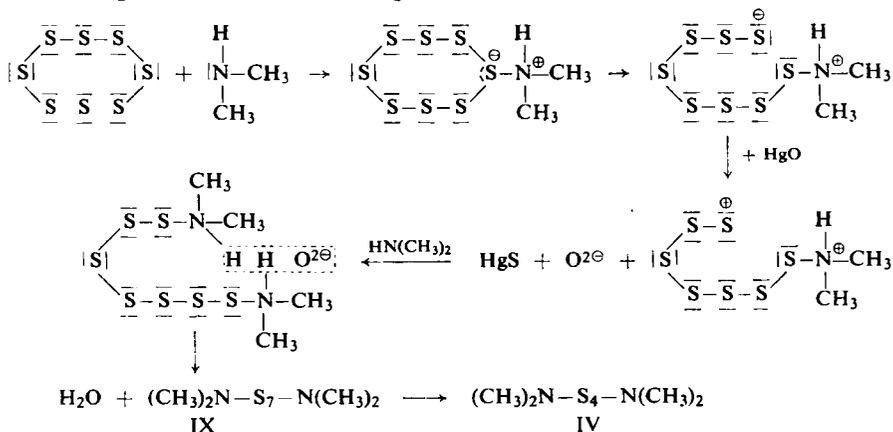
Dieses setzt sich mit S_7NH , das aus S_2Cl_2 und NH_3 gebildet wird⁵⁾, weiter um. Dabei greift das Amin wahrscheinlich das Ringsystem des S_7NH nucleophil an und bewirkt eine Aufspaltung im Sinne der Gl. (3).



Dieser Vorstellung entsprechend, entsteht IV auch innerhalb von wenigen Tagen, wenn man eine Lösung von S_7NH in Dimethylformamid mit Ammoniak sättigt oder — noch rascher — wenn man in eine Lösung von S_7NH in Dimethylformamid Dimethylamin einleitet.

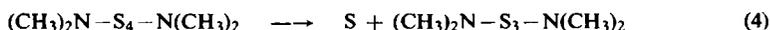
Läßt man die Reaktionsgemische, in denen IV vorhanden ist, länger als 8–10 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich in zunehmendem Maße auch Bis-dimethylamino-trisulfan. Offenbar erleidet das Tetrasulfanderivat unter diesen Bedingungen einen langsamen nucleophilen Abbau durch das Amin.

Auch das Ringsystem S_8 des elementaren Schwefels selbst läßt sich in analoger Weise unter Bildung von IV durch sekundäre Amine spalten, wenn man gleichzeitig Verbindungen wie PbO oder besser HgO zusetzt:



Nach diesem Reaktionsverlauf sollte zunächst ein Heptasulfanderivat (IX) gebildet werden, für dessen Übergang in das Tetrasulfanderivat verschiedene Möglichkeiten diskutiert werden können. Einmal ist schon ein Zerfall bei Zimmertemperatur von IX in Schwefel und IV denkbar, da Substanzen mit längeren Schwefelketten thermisch wenig stabil sind⁶⁾. Zum anderen kann die Schwefelkette auch durch nucleophilen Angriff des Methylamins⁷⁾ abgebaut werden. Ein Angriff des Reagenzes in der Mitte der Schwefelkette, die den elektrophilen Punkt der Kette darstellt, führt zwangsläufig zur bevorzugten Bildung von IV.

Bis-dimethylamino-tetrasulfan ist eine viskose, gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 58–62°/0.001 Torr unzersetzt destilliert. Erhitzt man die Verbindung auf etwa 120°, so beginnt sie sich langsam zu zersetzen. Diese Zersetzung verläuft quantitativ nach (4), wenn man bei 12 Torr auf 150° erhitzt. Das gebildete Trisulfanderivat destilliert dann ab.



Versucht man diese Crack-Reaktion bei Atmosphärendruck durchzuführen, so erhält man kein Trisulfanderivat, sondern Schwefel, Bis-dimethylamino-monosulfan und gasförmige Reaktionsprodukte. Die Ausbeute an dem Monosulfanderivat beträgt nur 30% der Theorie. Durch konz. Salzsäure wird IV rasch hydrolysiert. Es entsteht quantitativ Dimethylammoniumchlorid. Gegen Wasser, in dem sich IV nicht löst, und selbst gegen siedende 30-proz. Natronlauge ist die Verbindung vollkommen beständig; von alkoholischer Alkalilauge wird sie sofort unter Bildung von Dimethylamin zersetzt. Bei Zugabe zu angesäuerter Kaliumjodidlösung scheidet sich sofort Jod aus. Offenbar entsteht bei der Hydrolyse $\text{S}^{2\ominus}$, das mit J^\ominus elementares Jod liefert⁸⁾.

Die chemischen Reaktionen des Bis-dimethylamino-trisulfans sind denen des Tetrasulfanderivates völlig analog. Die Infrarotspektren der Di-, Tri- und Tetrasulfanderivate unterscheiden sich im Bereich von 700cm^{-1} bis 5000cm^{-1} fast nicht.

Bis-dimethylamino-monosulfan und das entsprechende Disulfanderivat reagieren mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Thiuramderivaten beispielsweise von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{S}_2-\text{C}(\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁹⁾.

Bis-diäthylamino-tetrasulfan kann ebenso wie IV gewonnen werden. Auch Amine mit größeren Alkylresten kann man noch mit Schwefel und HgO zur Reaktion bringen. Aber die Umsetzung geht mit Aminen mit mehr Raum beanspruchenden Alkylresten langsamer. So setzt sich z. B. Di-n-butylamin erst nach einigen Stunden merklich um. Dicyclohexylamin reagiert bei Zimmertemperatur auch nach Tagen noch nicht merklich.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁶⁾ Vgl. z. B. den raschen Zerfall von Diäthylpentasulfan, während das Diäthyltetrasulfan bei den gleichen Bedingungen stabil ist. F. FEHÉR, G. KRAUSE und K. VOGELBRUCH, Chem. Ber. **90**, 1570 [1957].

⁷⁾ Vgl. z. B. den Abbau der Schwefelkette der höheren Polythiosäuren durch Piperidin, das in der Molekülmitte angreift; O. FOSS, Studies on Polythionates, Det. Kgl. Norske Vidensk. Selskabs Skrifter **1945**, No. 2.

⁸⁾ M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 304 [1947].

⁹⁾ E. S. BLAKE, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 [1943].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bis-dimethylamino-tetrasulfan (IV): a) In einem 2-l-Dreihalskolben kondensiert man unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung mit einer Kohlendioxyd/Methanol-Kältemischung 200ccm *Ammoniak*. Dann gibt man langsam 1 l *Dimethylformamid* zu und spritzt in Abständen von 10 Min. jeweils 10ccm *Dischwefeldichlorid* mit einer Spritzpipette ein. Dabei wird mechanisch gut gerührt. Die Reaktion verläuft sehr heftig; unter Zischen entwickeln sich dicke weiße Nebel von NH_4Cl . Die Reaktionsmischung färbt sich sofort tiefblau. Nachdem so 150ccm S_2Cl_2 zugefügt worden sind, läßt man das Gemisch bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit stehen. Nach 8–10 Tagen gießt man es in 3 l Wasser. *IV* scheidet sich als rotes Öl zusammen mit Schwefel, den es zum Teil gelöst enthält, ziemlich rasch am Boden ab. Man gießt das überstehende Wasser ab, trennt vom restlichen Wasser im Scheidetrichter und nimmt dann mit Äther auf. Diese Lösung wird noch einmal filtriert, zur Entfernung des restlichen Formamids zweimal mit je 200ccm Wasser ausgewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Die bei 55–63° übergehende Hauptfraktion ist noch durch geringe Mengen eines roten Nebenproduktes verunreinigt. Zu deren Beseitigung erwärmt man sie mit 20-proz. Natronlauge einige Zeit auf 50–60°, bis sie gelb geworden ist. Nach dem Abkühlen äthert man wieder aus, wäscht die äther. Lösung zweimal mit Wasser, trocknet mit CaCl_2 und verfährt weiter wie oben. Ausb. 15–20g.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (216.2) Ber. C 22.23 H 5.65 N 12.96 S 59.3

Gef. C 21.72 H 5.63 N 13.12 S 60.3, 58.5, 59.2 Mol.-Gew. 212, 211

b) In einen 1-l-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und einem mit KOH gefüllten Trockenrohr versehen ist, gibt man 500ccm Äther und kühlt mit Eis. Dann gibt man 100ccm *Dischwefeldichlorid* hinein und leitet unter gutem Rühren *Dimethylamin* mit einer Geschwindigkeit von 4–5 Blasen/Sek. ein. Wenn die Lösung neutralisiert ist, filtriert man das entstandene Hydrochlorid ab und wäscht es mit Äther gut aus. Nun destilliert man zunächst den Äther ab. Dann wird bei 12 Torr bis zu einer Badtemperatur von 80° erhitzt. Dabei destilliert das gesamte *Bis-dimethylamino-monosulfan* (etwa 90g) sowie der größte Teil des *Disulfanderivates* (etwa 6g) ab. Der Rückstand wird der Hochvakuumdestillation entworfen. Nach wiederholter Destillation erhält man zwischen 10 und 15g bei 60–62°/0.001 Torr übergehendes *Tetrasulfanderivat*. Man kann außerdem etwa 7g *Bis-dimethylamino-trisulfan* isolieren, das bei etwa 42°/0.001 Torr übergeht.

c) In eine 500ccm fassende Schliffflasche gibt man 50g HgO , 40g *Schwefel* und eine Lösung von 15g *Dimethylamin* in 200ccm Benzol. Nun wird 5 Stdn. geschüttelt und anschließend noch 12 Stdn. stehengelassen. Dann filtriert man durch ein Faltenfilter, wäscht mit etwas Benzol nach und dampft das Benzol bei 12 Torr ab. Reinigung durch Destillation s. oben. Ausb. 15–20g.

Auch durch Kurzwegdestillation gelingt es nicht, aus den Rohprodukten noch höhere Sulfane als das *Tetrasulfan* herauszudestillieren. Man erhält stets Gemische von *Bis-dimethylamino-tetra-* und *weniger -trisulfan*. Geht man mit der Temperatur der Verdampfungswanne aber höher, so destilliert bereits Schwefel mit über.

Bis-diäthylamino-tetrasulfan: 30g HgO , 25g *Schwefel* und 15g *Diäthylamin* werden mit 200ccm Benzol 2 Stdn. geschüttelt. Man läßt noch weitere 24 Stdr. stehen und filtriert. Dann wird das Benzol bei 12 Torr abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Dabei muß ein Vak. von 0.001 Torr unbedingt erreicht werden. Bei einer Badtemperatur von 110° geht nach einem größeren Vorlauf, der aus den homologen *Di-* und *Trisulfanderivaten* besteht, bei einer Siedetemperatur zwischen 80 und 90° die Hauptmenge über. Diese wird noch

einmal unter denselben Bedingungen destilliert. Der nun bei 86–90° übergehende Anteil besteht aus ziemlich reinem Bis-diäthylamino-tetrasulfan. Ausb. 6g an gelborangem Öl, das nicht mehr so unangenehm riecht wie die entsprechende Methylverbindung. In ihrem sonstigen Verhalten schließt sie sich aber weitgehend dieser an.

$C_8H_{20}N_2S_4$ (272.5) Ber. S 47.0 Gef. S 46.2, 46.6 Mol.-Gew. 264

HORST DALIBOR

Über Reduktionsversuche mit anorganischen Redoxsystemen an Austauschersäulen

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Greifswald
(Eingegangen am 18. Juni 1958)

Die Haftfestigkeit anorganischer Redoxsysteme an Kationen- und Anionenaustauschern und das Reduktionsvermögen der beladenen Austauscher wurden untersucht.

Durch Kondensation von Hydrochinon mit Formaldehyd und durch Polymerisation von Vinylhydrochinon wurden von verschiedenen Autoren polymere Kunstharze erhalten¹⁾, welche zugleich Redoxsysteme darstellen. Die Oxydation und Reduktion an diesen polymeren Produkten erfolgt ganz analog der bekannten Reaktion des Redoxpaares Chinon/Hydrochinon unter Elektronen- und Protonenabgabe bzw. -aufnahme. Solche polymeren Redoxsysteme werden als Elektronenaustauscher oder besser als Redoxpermutoiden bezeichnet²⁾. Ein weiteres „Redoxpermutoid“ wurde auf der Grundlage von Polythiostyrol von amerikanischen Autoren dargestellt³⁾.

B. SANSONI⁴⁾ konnte stark saure Kationenaustauscher mit Methyleneblau/Leukomethyleneblau beladen. Ähnliche mit Farbstoffen beladene Austauscher erhielt N. GRUBHOFER⁵⁾ durch irreversible Adsorption der Indigosulfonate an Anionenaustauschern. Für die Austauscher vom Sansonischen und Grubhoferschen Typ kann man die Bezeichnung „Redox-Ionenaustauscher“⁴⁾ wählen, weil das Redoxsystem nach seiner Erschöpfung mit Natriumdithionit direkt am Harz regeneriert werden kann.

Anorganische Redoxsysteme wie $Fe^{2\oplus}/Fe^{3\oplus}$ und $Sn^{2\oplus}/Sn^{4\oplus}$ konnten ebenfalls an stark sauren Kationenaustauschern zur Adsorption gebracht werden⁴⁾. In der Absicht, Reduktionsmittel an Austauscherharzen unlöslich zu adsorbieren, um an der Grenzfläche die Reduktion löslicher Stoffe durchzuführen, wurde versucht,

1) DWP 6554 [1944]; H. G. CASSIDY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 402 [1949]; G. MANECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 189 [1953]; Angew. Chem. **67**, 613 [1955].

2) K. F. BONHOEFFER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 194 [1953].

3) H. P. GREGOR, D. DOLAR und G. K. HOESCHELE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3675 [1955]; C. G. OVERBERGER und A. LEOVITS, ebenda **77**, 3675 [1955].

4) Naturwissenschaften **39**, 281 [1952]; Angew. Chem. **66**, 143 [1954].

5) Naturwissenschaften **42**, 557 [1955].