

MARGOT BECKE-GOEHRING, HELMUT JENNE
und VLADIMIR REKALIĆ

Über die Schwefelnitride $S_{15}N_2$ und $S_{16}N_2$

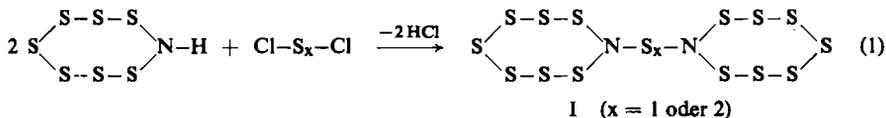
Aus der 1. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie des Chemischen Instituts der
Universität Heidelberg

(Eingegangen am 9. Dezember 1958)

Durch Umsetzung von SCl_2 bzw. S_2Cl_2 mit S_7NH konnten die Schwefelnitride $S_{15}N_2$ und $S_{16}N_2$ als kristallisierte Substanzen gewonnen werden. Von diesen ist besonders $S_{15}N_2$ resonanzstabilisiert.

Bisher sind 4 Schwefelnitride bekannt¹⁾. Tetraschwefeltetranitrid, S_4N_4 , wurde bereits 1835 von GREGORY entdeckt²⁾. Mit diesem in engem genetischem Zusammenhang stehen S_2N_2 ³⁾ und $(SN)_x$ ⁴⁾. Daneben kennt man die Verbindung S_4N_2 ⁵⁾. Von diesen Substanzen ist S_4N_4 aus Chlorsulfanen und Ammoniak direkt gewinnbar, während die anderen Schwefelnitride sich aus S_4N_4 herstellen lassen.

Zu einer anderen Gruppe von Schwefelnitriden (I) mußte man gelangen, wenn man Schwefelimide mit Chlorsulfanen reagieren ließ. Das am besten zugängliche Schwefelimid ist die Verbindung S_7NH ⁶⁾, das sich ebenfalls aus Chlorsulfanen und Ammoniak darstellen läßt⁷⁾. Es zeigte sich, daß S_7NH mit den Chlorsulfanen SCl_2 und S_2Cl_2 leicht weiter reagieren kann. Die Umsetzung findet im Sinne der Gleichung (1) statt, wenn man den entstehenden Chlorwasserstoff durch Zusatz von Pyridin bindet.



Bei der Umsetzung (1) entsteht, falls man SCl_2 anwendet, ein kristallisierter, gelber Stoff (Schmp. 137°) der Zusammensetzung $S_{15}N_2$, während sich aus S_2Cl_2 das ebenfalls kristallisierte, gelbe $S_{16}N_2$ bildet, das unscharf zwischen 95° und 100° schmilzt. Aus $S_{16}N_2$ läßt sich S_7NH zurückgewinnen, wenn man mit Piperidin in Dimethylformamid umsetzt. Aus dieser Reaktion ist zu schließen, daß in den Schwefelnitriden I die achtgliedrigen Ringsysteme des S_7NH noch vorhanden sind. $S_{16}N_2$ läßt sich weiter abbauen gemäß Gleichung (2), wenn man mit Hydrogensulfit bzw. Sulfit umsetzt.

¹⁾ Vgl. M. GOEHRING, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen. Akademie-Verlag, Berlin 1957.

²⁾ J. pharmaz. 21, 315; 22, 301 [1835].

³⁾ M. GOEHRING und D. VOIGT, Naturwissenschaften 40, 482 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. 285, 181 [1956].

⁴⁾ M. GOEHRING und D. VOIGT, vgl. l. c.³⁾; F. P. BURT, J. chem. Soc. [London] 97, 1171 [1910].

⁵⁾ A. MEUWSEN, Z. anorg. allg. Chem. 266, 250 [1951]; M. GOEHRING, H. HERB und W. WISSEMEIER, ebenda 267, 238 [1952].

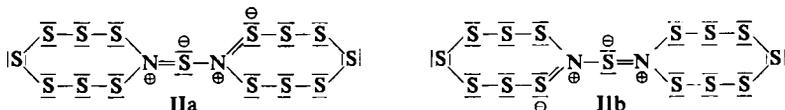
⁶⁾ Vgl. z. B. M. GOEHRING, H. HERB und W. KOCH, Z. anorg. allg. Chem. 264, 137 [1951].

⁷⁾ Vgl. M. BECKE-GOEHRING, H. JENNE und E. FLUCK, Chem. Ber. 91, 1947 [1958].

$S_{15}N_2$ läßt sich nicht in gleicher Weise mit nucleophilen Reagenzien abbauen, auch thermisch ist es stabiler als $S_{16}N_2$.



Dies ist vermutlich durch eine Resonanzstabilisierung bedingt, wie sie durch die Grenzformeln IIa und IIb angedeutet wird.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$S_{15}N_2$: In einem mit Trockenrohr, Rührer und Tropftrichter versehenen 300ccm fassenden Dreihalskolben löst man 2.4 g mehrfach umkristallisiertes S_7NH in 150ccm trockenem CS_2 und fügt 0.8ccm trockenes Pyridin zu. Unter kräftigem Rühren läßt man innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 0.635ccm mehrfach über eine Kolonne unter Zusatz von PCl_3 destilliertem SCl_2 in 60ccm trockenem CS_2 zutropfen. Dabei färbt sich die Lösung rötlich. Nach einiger Zeit filtriert man das abgeschiedene Pyridin-hydrochlorid ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.; dabei kristallisiert $S_{15}N_2$ aus. Es ist zunächst verunreinigt durch rotbraune, schmierige Substanzen, die man mit wenig Schwefelkohlenstoff herauslöst. Das verbliebene $S_{15}N_2$ löst man in 50ccm CS_2 , versetzt mit Alkohol bis zur Trübung und entfernt dann CS_2 i. Vak. Die ausgefallenen, gelben Kristalle werden abgesaugt und mit viel warmem Chloroform und Benzol nachgewaschen. Schmp. 137° . Ausb. 1.7g. $S_{15}N_2$ ist sehr gut löslich in CS_2 , in allen anderen Lösungsmitteln dagegen nur wenig löslich.

$S_{15}N_2$ (509.0) Ber. S 94.5 N 5.52 Gef. S 94.9 N 5.74 Mol.-Gew. 554 (ebullioskop. in CS_2)

$S_{16}N_2$: 3g S_7NH und 2ccm trockenes Pyridin werden in einem 200ccm fassenden Kolben mit aufgesetztem Trockenrohr in 40ccm trockenem CS_2 gelöst. Dazu gießt man eine Lösung von 0.4ccm frisch von Schwefel im Wasserstrahlvakuum abdestilliertem S_2Cl_2 in 20ccm CS_2 . Die sich braun färbende Lösung läßt man 4 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann vom abgeschiedenen Pyridin-hydrochlorid ab. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum auf die Hälfte eingeeengt, das $S_{16}N_2$ mit viel Alkohol gefällt und nach einiger Zeit abgesaugt. Das so erhaltene braune Produkt löst man in 5ccm CS_2 , versetzt mit 50ccm CCl_4 und fällt langsam mit Methanol. Dieser Prozeß wird noch zweimal wiederholt und die dann erhaltenen gelben Flocken mit Methanol und Äther nachgewaschen und zwei Tage in einem evakuierten Exsikkator getrocknet. Ausb. 800 mg. Schmp. $95-100^\circ$ (unscharf). Die Substanz ist in Schwefelkohlenstoff sehr gut löslich, in allen anderen Lösungsmitteln aber unlöslich.

$S_{16}N_2$ (541.1) Ber. S 94.8 N 5.18 Gef. S 95.1 N 5.50 Mol.-Gew. 551 (ebullioskop. in CS_2)

Oxydationszahl des Schwefels in $S_{16}N_2$: 300mg Substanz werden in 10ccm CS_2 gelöst und mit 100ccm einer wäßrigen Lösung von 1g $NaHSO_3$ und 3g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ versetzt. Dazu gibt man 80ccm Dimethylformamid und schüttelt 1 Stde. auf der Maschine, trennt dann die wäßr. Schicht ab und füllt sie in einem Meßkolben auf 250ccm auf. Dann wird in der üblichen Weise der Thiosulfat- und Trithionatgehalt bestimmt⁸⁾. Nach Gleichung (2) ist ein Verhältnis

⁸⁾ A. KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Verlag Encke, Stuttgart 1936.

$S_3O_6^{2\ominus} : S_2O_3^{2\ominus} = 3 : 13$ zu erwarten, da in $S_{16}N_2$ formal 3 Schwefelatome der Oxydationszahl +2 und 13 Schwefelatome der Oxydationszahl 0 vorliegen.

Einwaage mMol	Gef. mMol		Verhältnis $S^{2\ominus} : S$
	$S_2O_3^{2\ominus}$	$S_3O_6^{2\ominus}$	
0.4600	6.10	1.35	2.88:13
0.5480	7.34	1.66	2.94:13

IR-Spektren: Die bei $S_7NH^{1)}$ auftretende starke NH-Absorptionsbande bei 3330cm^{-1} ist bei beiden Schwefelnitriden völlig verschwunden. Bei S_7NH beobachtet man eine weitere Bande bei 807cm^{-1} . Statt dessen findet man bei $S_{16}N_2$ ein breites Maximum bei 765cm^{-1} und bei $S_{15}N_2$ zwei Maxima bei 765cm^{-1} (weniger intensiv) und 765cm^{-1} (intensiv).

Debye-Scherrer-Aufnahmen: Cu-K α -Strahlung, Intensitäten geschätzt 1–10

$S_{15}N_2$	$2\theta^\circ$	12.8	17.2	20.5	23.5	26.5	28.0	31.0	36.5	43.5
	<i>I</i>	1	4	1	2	10	1	2	1	1
$S_{16}N_2$	$2\theta^\circ$	15.5	19.5	21.5	24.0	27.1	31.5			
	<i>I</i>	1	1	1	5	5	3			

GÜNTER PAULUS SCHIEMENZ und HERMANN ENGELHARD

Trimethoxyphenylverbindungen, I

Synthese von Aminoamiden über gemischte Anhydride

Aus dem Organisch-Chemischen und Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. Dezember 1958)

Gemischte Anhydride mit Monoäthylcarbonat, die sich zur Knüpfung von Amidbrücken in der Peptidchemie bewährt haben, erwiesen sich als besonders geeignete Zwischenprodukte zur Synthese von *N*-[ω -Dialkylamino-alkyl]-amiden der 3.4.5-Trimethoxy- und 2-Brom-3.4.5-trimethoxy-benzoessäure.

Die *N*-[ω -Dialkylamino-alkyl]-3.4.5-trimethoxy-benzamide (II, X = H) stehen strukturell den von F. M. MILLER und M. S. WEINBERG¹⁾ synthetisierten Dialkylamino-alkylestern der 3.4.5-Trimethoxy-benzoessäure (I) nahe, die aliphatische Modellsubstanzen des Rauwolfia-Alkaloids Reserpin darstellen und für die eine sedative Wirkung von $\frac{1}{3}$ derer des Reserpins angegeben wird, sofern die Seitenkette drei C-Atome zwischen den Heteroatomen umfaßt ($n = 3$)*).

¹⁾ Chem. Engng. News 34, 4760 [1956].

* *Anm. b. d. Korr.:* Neuerdings synthetisierten B. V. RAMA SASTRY und A. LASSLO (J. org. Chemistry 23, 1577 [1958]) den Ester I, $n = 4$ (also mit derselben Zahl von C-Atomen zwischen O und N wie beim Reserpin) und – auf dem üblichen Weg über das Säurechlorid – das Amid II, X = H, R = C₂H₅, $n = 4$.