

MARGOT BECKE-GOEHRING und HELMUT JENNE

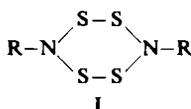
Über *N,N'*-Dialkyl-cyclotetraschwefeldiimide

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 16. Januar 1959)

Durch Anwendung des Verdünnungsprinzipes gelang es, aus primären Aminen und S_2Cl_2 *N,N'*-Dialkyl-cyclotetraschwefeldiimide¹⁾ in guter Ausbeute herzustellen. 5 Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden als farblose, wohlkristallisierte Verbindungen gewonnen.

Primäre Amine sind schon von mehreren Autoren mit Dichlordisulfan umgesetzt worden. A. MICHAELIS und K. LUXEMBOURG²⁾ erhielten dabei stets ölige Substanzen, so beispielsweise mit Äthylamin eine rötliche Flüssigkeit, die sie als „Thionitroverbindung“ $C_2H_5 \cdot NS_2$ ansahen. S. COFFEY³⁾ fand, als er S_2Cl_2 mit Anilin umsetzte, ein rotes Öl und T. G. LEVI⁴⁾ eine gelbe, ölige Substanz, als er es mit Benzylamin reagieren ließ. Auch bei der schon von Michaelis durchgeführten Umsetzung mit Äthylamin erhielt Levi zunächst ein gelbes Öl, aus dem er durch Wasserdampfdestillation „weniger als 5%“ große, farblose Kristalle isolieren konnte, denen er nach Analyse und Mol.-Gewicht die Formel Ia⁵⁾ zuschrieb:



- a: R = C_2H_5
- b: R = $C_{12}H_{25}$
- c: R = C_6H_{11}
- d: R = $CH_2 \cdot C_6H_5$
- e: R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Beim Nacharbeiten der Levischen Versuche konnten wir neben öligen polymeren Stoffen die Verbindung Ia in einer Ausb. von höchstens 1% kristallin erhalten, wenn wir nach LEVI das mit Äther verdünnte S_2Cl_2 in das vorgelegte Äthylamin eintropfen ließen und das Reaktionsprodukt dann mit Wasserdampf destillierten. Führte man anstelle der Wasserdampfdestillation eine Hochvakuumdestillation durch, so stieg die Ausb. auf etwa 5% d. Th. an.

Die Bildung öligler Produkte bei diesen Versuchen ist wohl auf die nachstehenden Reaktionen (Weg b) zurückzuführen.

Beim Arbeiten mit überschüssigem Amin bekommen wir fast ausschließlich Kettenverlängerung (b) und keinen intramolekularen Ringschluß (a).

¹⁾ M. BECKE-GOEHRING und H. JENNE, Über cyclische *N,N'*-Dialkyl-tetraschwefeldiimide, *Angew. Chem.* **70**, 399 [1958].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 165 [1895].

³⁾ Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **40**, 747 [1921].

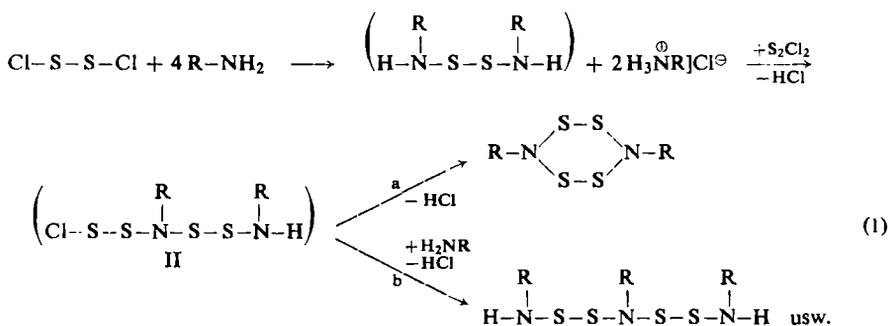
⁴⁾ Gazz. chim. ital. **61**, 294 [1931].

⁵⁾ LEVI bezeichnete Ia als Bisdithioäthylamin. In Anlehnung an die übliche Bezeichnung ringförmiger Schwefelimide⁶⁾ ist die Bezeichnung *N,N'*-Dialkyl-cyclotetraschwefeldiimid oder *N,N'*-Dialkyl-2.3.5.6-tetrathia-hexahydro-1.4-diazin für diese Verbindungsgruppe richtiger.

⁶⁾ M. GOEHRING, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

Gibt man umgekehrt das Amin zu überschüssigem S_2Cl_2 , so treten fast ausschließlich Disproportionierungsreaktionen auf, wie wir dies auch bei der Umsetzung von NH_3 ⁷⁾ und sekundärem Amin⁸⁾ mit überschüssigem S_2Cl_2 beobachtet haben.

Wir fanden nun, daß die Umsetzung (1) weitgehend nach (a) abläuft, also im Sinne der monomolekularen Ringschlußreaktion, wenn die Konzentration der Zwischenstufe II möglichst klein gehalten und daneben das Vorliegen von überschüssigem S_2Cl_2 oder Amin vermieden wird. Dies alles wird erreicht, wenn man die stark verdünnten Reaktionspartner gleichzeitig in stöchiometrischem Verhältnis (Amin: $S_2Cl_2 = 3:1$) und unter kräftigem Rühren in ein großes Volumen Lösungsmittel entropfen läßt, in dem dann die Reaktion bei großer Verdünnung erfolgt.



Wir haben an primären Aminen Äthylamin, n-Dodecylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin und β -Phenyl-äthylamin eingesetzt. Stets wurden wohlkristallisierte, farblose Substanzen erhalten, die meist bereits beim Einengen der ätherischen Reaktionslösung, die durch Filtration vom ausgefallenen Aminhydrochlorid befreit worden war, auskristallisierten und nur wenig verunreinigt waren. Alle Verbindungen sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich und lassen sich aus ihnen umkristallisieren. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol nur wenig löslich. Am besten lösen sie sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Diäthylverbindung zersetzt sich innerhalb einiger Wochen zu einer schwarzen Schmiere, nach Monaten auch die Di-n-dodecylverbindung. Die anderen Stoffe sind haltbar.

Analysen, Mol.-Gewichte und die Bestimmungen der Oxydationszahl des Schwefels entsprachen Formel I. Die IR-Spektren bewiesen das Fehlen von N-H-Bindungen. Mit konz. Salzsäure kann man die Verbindungen zersetzen und die freien Amine wieder zurückgewinnen. Wie die Bis-dialkylamino-sulfane⁸⁾ sind die Verbindungen I selbst in der Hitze gegen konz. wäßriges Alkali beständig und werden auch von alkoholischer Kalilauge nur langsam angegriffen. Erst langes Kochen führt zu vollständiger Umsetzung. Bei der sauren Hydrolyse unter Zusatz von KJ scheidet sich sofort J_2 ab⁹⁾.

⁷⁾ M. BECKE-GOEHRING, H. JENNE und E. FLUCK, Zur Kenntnis des Heptaschwefelimids, Chem. Ber. **91**, 1947 [1958].

⁸⁾ H. JENNE und M. BECKE-GOEHRING, Über Bis-dialkylamino-polysulfane, Chem. Ber. **91**, 1950 [1958].

⁹⁾ Vgl. analoge Reaktionen bei M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **253**, 304 [1947].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der N,N'-Dialkyl-cyclotetraschwefeldiimide

Die Umsetzung erfolgt stets in derselben Weise und kann daher gemeinsam beschrieben werden. Die Isolierung der Produkte dagegen differiert etwas und wird anschließend im einzelnen angegeben. Ein 2-l-Dreihalskolben wird beiderseits mit graduierten Tropftrichtern, die durch Trockenrohre verschlossen sind, versehen. Auf der einen Seite ist mittels eines Anschluß-Aufsatzes noch zusätzlich ein Trockenrohr angebracht, und durch die mittlere Öffnung führt ein kräftig wirkender Flügelrührer. In den mit Eis gekühlten Reaktionskolben gibt man 1 l absol. Äther und läßt dann unter kräftigem Rühren innerhalb von 100 Min. mit gleicher Geschwindigkeit die mit absol. Äther auf 200 ccm¹⁰⁾ aufgefüllte Lösung von $\frac{3}{20}$ Mol des trockenen *Amins* und die ebenso mit absol. Äther auf 200 ccm aufgefüllte Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol S_2Cl_2 in den Reaktionskolben eintropfen. S_2Cl_2 wird vorher unter Zusatz von Schwefel i. Wasserstrahlvak. destilliert. Nach Zugabe der Reaktionspartner rührt man noch 10 Min., läßt dann 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, filtriert durch ein großes Faltenfilter vom abgeschiedenen Alkylammoniumchlorid ab und beseitigt den Äther i. Wasserstrahlvak.

N,N'-Diäthyl-cyclotetraschwefeldiimid (*1a*) kristallisiert nach dem Abdampfen des Äthers zunächst nur teilweise aus. Daher läßt man es noch 2 Tage im Eisschrank stehen, versetzt dann mit 5 ccm eiskaltem Äther und saugt sofort auf einer mit -80° kaltem Äther vorgekühlten Nutsche ab. Man löst das so schon recht reine Produkt in der gerade notwendigen Menge Äther, engt die Lösung langsam auf die Hälfte ein, kühlt auf -80° und saugt rasch wie oben ab. Die Substanz wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Aus Äther große, farblose Platten, Schmp. 35° , Ausb. 2.15 g (40% d. Th.).

$C_4H_{10}N_2S_4$ (214.4) Ber. C 22.41 H 4.66 S 59.85 N 13.00

Gef. C 22.50 H 4.77 S 60.69 N 12.47

Mol.-Gew.¹¹⁾ 219, Oxydat.-Zahl des S¹²⁾ 0.97

N,N'-Di-*n*-dodecyl-cyclotetraschwefeldiimid (*1b*) kristallisiert beim Abdampfen des Äthers schon weitgehend aus, ist nur wenig verunreinigt und kann aus Äther oder Äthanol umkristallisiert werden. Blättchen aus Äther, Schmp. 58° , Ausb. 10.5 g (85% d. Th.).

$C_{24}H_{50}N_2S_4$ (494.9) Ber. C 58.30 H 10.14 S 25.90 N 5.70

Gef. C 57.96 H 10.14 S 26.11 N 5.24

Mol.-Gew. 514, Oxydat.-Zahl des S 1.00

N,N'-Dicyclohexyl-cyclotetraschwefeldiimid (*1c*) ist nach Abdampfen des Äthers schon recht rein. Glimmerartige Blättchen vom Schmp. 128.5° (aus Äther). Ausb. 5.3 g (65% d. Th.).

$C_{12}H_{22}N_2S_4$ (322.5) Ber. C 44.90 H 6.82 S 39.88 N 8.69

Gef. C 45.42 H 6.66 S 39.94 N 8.42

Mol.-Gew. 326, Oxydat.-Zahl des S 1.00

N,N'-Dibenzyl-cyclotetraschwefeldiimid (*1d*) kristallisiert nach Abdampfen des Äthers fast vollkommen aus und kann aus Aceton oder Benzol umkristallisiert werden. Zahllose Nadeln aus Äthanol oder Benzol, aus Aceton große farblose Platten. Schmp. 136° , Ausb. 6.3 g (75% d. Th.).

$C_{14}H_{14}N_2S_4$ (338.5) Ber. C 49.75 H 4.14 S 37.91 N 8.28

Gef. C 49.80 H 4.45 S 37.91 N 8.12

Mol.-Gew. 348, Oxydat.-Zahl des S 1.05

¹⁰⁾ Bei *n*-Dodecylamin muß man auf 400 ccm auffüllen wegen dessen geringer Löslichkeit in Äther.

¹¹⁾ Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Institutes ausgeführt, die Mol.-Gewichte kryoskop. in Benzol bestimmt.

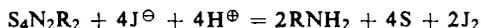
¹²⁾ Ausführung der Bestimmung s. S. 1152.

N,N'-Di- β -phenäthyl-cyclotetraschwefeldiimid (*Ie*): Nach Abdampfen des Äthers verbleibt eine rote Schmiere. Diese wird in Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Man trocknet die chloroformische Lösung mit Calciumchlorid und dampft das CHCl_3 i. Wasserstrahlvak. ab. Dann kocht man mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 80°) aus und dampft diese Lösung in einer Porzellanschale langsam auf dem Wasserbad ab. Die auskristallisierte Substanz wird aus Äther umkristallisiert. Lange Nadeln vom Schmp. 104° . Ausb. 2.3 g (25% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_4$ (366.5) Ber. C 52.45 H 4.92 S 35.00 N 7.65

Gef. C 52.29 H 4.96 S 35.24 N 7.48 Mol.-Gew. 357

Die Oxydationszahl des Schwefels wurde nach der von M. GOEHRING¹³⁾ ausgearbeiteten Methode durch Umsetzen mit KJ in wasserfreier Ameisensäure bestimmt. Man löst in 100 ccm großen Steilbrustflaschen die eingewogene Substanz in 20 ccm absol. Petroläther. Dann verdrängt man die Luft mit trockenem Stickstoff, gibt 40 ccm wasserfreie Ameisensäure und 1 g trockenes KJ zu und schüttelt 20 Min. auf der Maschine. Das nach dem Verdünnen mit Wasser nach



ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat ausitiert. Durch einen in gleicher Weise durchgeführten Blindversuch bestimmt man jeweils die ohne Substanz ausgeschiedene Jodmenge.

¹³⁾ M. GOEHRING, Chem. Ber. **80**, 110 [1947].

KLAUS BRODERSEN und GÜNTHER RAUSCHER

Radiochemische Untersuchungen über die Mercurierung von Ammonium-Ionen in wäßrigen Lösungen mit ^{203}Hg

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung
(Eingegangen am 17. Januar 1959)

Um eine Aussage über den Reaktionsmechanismus bei der Mercurierung des Ammonium-Ions in wäßrigen Lösungen machen zu können, wurde Quecksilber-(II)-diamminchlorid, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, mit wäßriger Ammoniumacetat-Lösung zum sog. „unsmelzbaren Präzipitat“, HgNH_2Cl , umgesetzt. Die Lösung enthielt 1 Mol. $^{203}\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ pro Mol. des Diammoniakates.

Die beiden heterogenen Austauschreaktionen $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2/[^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$ und $\text{HgNH}_2\text{Cl}/[^{203}\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2\oplus}$ wurden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Quecksilber(II)-Salz-Lösungen reagieren mit Ammoniumsalz-Lösungen unter Bildung unlöslicher Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen. Die Fällungsreaktion kann zu den sog. „smelzbaren Präzipitaten“, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ (X = Halogen), oder zu den sog. „unsmelzbaren Präzipitaten“, HgNH_2X , führen. Welche der beiden Verbindungen anfällt, hängt von der Konzentration der Lösung an Ammonium-Ionen ab:

