

Acetessigester-äthylenketal: Die Mischung aus 32.5 g *Acetessigester*, 30 ccm wasserfreiem *Äthylenglykol* und 30 g *Glykolsulfit* wurde, nachdem 2 Min. lang HCl eingeleitet worden war, 3 Stdn. bei 100° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ccm 2*n* Na₂CO₃ vermischt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Na₂CO₃ getrocknet und fraktioniert. Nach dem Äther ging etwas nicht umgesetztes Glykolsulfit und Acetessigester über, dann 25.0 g (57.5% d. Th.) *Äthylenketal*, Sdp.₁₆ 95–96°.

K. SHARADA und A. R. VASUDEVA MURTHY

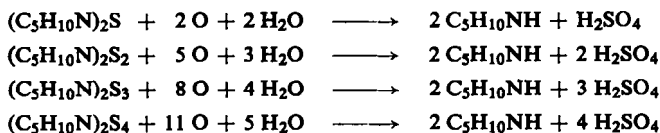
Notiz zur Oxydation von *N,N'*-Thio-di-piperidinen mit Chloramin T

Aus dem Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (Indien)

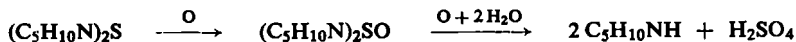
(Eingegangen am 27. Januar 1960)

In vorläufigen Versuchen konnten wir feststellen, daß bei der Reaktion zwischen Chloramin T und *N,N'*-Thio-di-piperidinen die NS-Bindung unter Rückbildung von Piperidin gelöst und der Schwefel quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert wird. Diese Reaktion ließ sich zu einer einfachen und raschen Bestimmungsmethode für Thio-di-piperidine ausbauen.

Die Oxydation verläuft quantitativ und liefert reproduzierbare Werte, wobei Mono-, Di-, Tri- und Tetra-thio-di-piperidin 4, 10, 16 und 22 Äquivalente Chloramin T nach folgenden Bruttogleichungen verbrauchen:



Der Gesamtschwefel der *N,N'*-Mono-, Di-, Tri- und Tetra-thio-di-piperidine wird also von Chloramin T in saurem Medium quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert und Piperidin in Freiheit gesetzt. Das Ausmaß der Oxydation ist auch hier, wie bei der Oxydation von Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff, *pH*-abhängig^{1,2)}. Aus Analogiegründen ist anzunehmen, daß das Thio-di-piperidin als Sulfensäure-diamid zunächst zum Schwefligsäure-di-piperidid oxydiert wird. Dieses wird in saurem Medium zu Piperidin und schwefliger Säure hydrolysiert, welche dann zu Schwefelsäure weiteroxydiert wird. Für diesen Verlauf spricht, daß das aus Thionylchlorid und Piperidin in Petroläther darstellbare³⁾ Schwefligsäure-di-piperidid, wie wir fanden, unter ähnlichen Versuchsbedingungen 2.03 Äquivalente Chloramin T verbrauchte. Der Verlauf ist also wahrscheinlich so zu formulieren:



¹⁾ A. R. VASUDEVA MURTHY und B. SANJIVA RAO, Proc. Indian Acad. Sci. **35**, 69 [1952].

²⁾ J. R. BENDALL, F. G. MANN und D. PURDIE, J. chem. Soc. [London] **1942**, 157.

³⁾ a) A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1012 [1895]; b) A. MICHAELIS und K. LUXEMBURG, ebenda **28**, 165 [1895].

Auf analoge Weise können bei der Oxydation der Poly-thio-di-piperidine entsprechende instabile Zwischenprodukte auftreten. Chloramin T vermag also in saurer Lösung nicht nur die NS-Bindungen, sondern auch die SS-Bindungen oxydativ zu sprengen, wobei die gebildete Schwefelsäure die gleichzeitige Hydrolyse, besonders der N—SO-Bindungen, vielleicht autokatalytisch, beschleunigt. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Die Autoren danken Herrn Prof. M. R. A. RAO für sein reges Interesse an dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Mono- und Di-thio-di-piperidine wurden nach A. MICHAELIS^{3a)} bzw. A. MICHAELIS und K. LUXEMBURG^{3b)}, Tri- und Tetra-thio-di-piperidin nach T. G. LEVI⁴⁾ rein dargestellt (Tab. 1). Poly-thio-di-piperidine mit mehr als vier S-Atomen konnten bisher nicht erhalten werden.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Thio-di-piperidine

<i>N,N'</i> -Thio- di-piperidin	Mono-thio- (C ₅ H ₁₀ N) ₂ S		Di-thio- (C ₅ H ₁₀ N) ₂ S ₂		Tri-thio- (C ₅ H ₁₀ N) ₂ S ₃		Tetra-thio- (C ₅ H ₁₀ N) ₂ S ₄	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
% Schwefel	16.00	16.06	27.58	27.48	36.37	36.48	43.24	43.42
Schmp.°C*)		74		64		74		78

*) Die gefundenen Schmelzpunkte stimmen mit den Lit.-Werten überein.

*n*₁₀ Chloramin-T-Lösung: 14.5 g reines krist. Chloramin T wurden in dest. Wasser zum Liter gelöst. Die Titerbestimmung wurde mit Hilfe von Kaliumjodid und 2*n* Essigsäure durch Titration des freigesetzten Jods mit standardisierter Natriumthiosulfatlösung vorgenommen. Die Gegenwart von Äthanol war ohne Einfluß auf den Titer; Äthanol reduziert also Chloramin T unter diesen Bedingungen nicht.

Bestimmung der Thio-di-piperidine: Aliquote Anteile äthanol. Lösungen der Thio-di-piperidine wurden mit einem bekannten Überschuß *n*₁₀ Chloramin T und 2*n* Essigsäure versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 15 Min. stehengelassen. Der Überschuß an Chloramin T wurde, wie oben beschrieben, bestimmt und hieraus der zur Oxydation des Thio-di-piperidins verbrauchte Anteil berechnet. Dabei wurden reproduzierbare Werte erhalten. Die Ergebnisse einiger typischer Versuche zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Oxydation von Thio-di-piperidinen mit Chloramin T

<i>N,N'</i> -Thio- di-piperidin	Einwaage in Mol · 10 ⁴	Äquivalente Chloramin T · 10 ⁴	In 15 Min. verbrauchte Äquiv. des Oxydat.-Mittels pro Mol Thio-di-piperidin
Mono-thio-	2.206	8.87	4.02
	2.206	8.82	4.00
Di-thio-	1.198	12.02	10.03
	1.198	12.02	10.03
Tri-thio-	0.889	14.30	16.08
	0.889	14.27	16.04
Tetra-thio-	0.730	16.02	21.95
	0.757	16.72	22.10

4) Gazz. chim. ital. 61, 286 [1931].