grenzen für die verschiedenen Düfte allgemein. Einerseits liegen die Schwellen, besonders für die biologisch wichtigen Fettsäuren, zu tief, als daß im Hinblick auf die phys.-chemischen und die physiologischen Gegebenheiten bei anderen Duftstoffen

eine sehr starke Unterschreitung noch möglich wäre, andererseits zeigen biologisch indifferente Düfte eine so niedrige Schwelle, daß eine sehr weite Erhöhung der Schwelle bei anderen Duftstoffen nicht wahrscheinlich ist.

NOTIZEN

Die Umwandlung von Trithiazylchlorid in andere ringförmige S-N-Verbindungen

Von Margot Goehring und Hugo Malz

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. 9b, 567—568 [1954]; eingeg. am 12. Juli 1954)

Behandelt man Schwefelnitrid, S_4N_4 , in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit Chlor, so entsteht das kristallisierte Trithiazylchlorid, $[NSCl]_3$ (I)¹. Die S- und die N-Atome sollen in I zu einem 6-Ring verknüpft sein; Schwefel besitzt in diesem Ring die Oxydationszahl +4. Wir fragten uns, ob sich Trithiazylchlorid unter Erhaltung des S-N-Ringes in entsprechende Verbindungen mit anderer Oxydationszahl des Schwefels überführen ließe.

So sollte durch Oxydation von $[NSCl]_3$, wenn das Ringsystem erhalten bleibt, Sulfanurchlorid (II) entstehen. Sulfanurchlorid wurde von Kirsanov² durch thermische Zersetzung des Reaktionsproduktes von Amidosulfonsäure mit PCl_5 ³ gewonnen:

und von uns⁴ aus Sulfurylchlorid und Ammoniak bei Gegenwart von Thionylchlorid dargestellt:

Die Oxydation von Trithiazylchlorid zu Sulfanurchlorid mußte unter Ausschluß von Wasser vorgenommen werden, denn beide Stoffe hydrolysieren leicht. Für die Überführung von I in II bot sich Schwefeltrioxyd als Oxydationsmittel an, vor allem auch deshalb, weil wir

bei der Oxydation der S-N-Verbindung $S_3N_2O_2$ zu $S_3N_2O_5$ ⁵ gesehen hatten, daß sich Schwefel der Koordinationszahl 3 und der Oxydationszahl 4 sehr leicht durch SO_3 in Schwefel der Koordinationszahl 4 und der

Oxydationszahl 6 überführen läßt. Bei der Behandlung von Trithiazylchlorid mit gasförmigem Schwefeltrioxyd entstehen die festen SO_3 -Addukte $[NSCl]_3 \cdot 3 SO_3$ (III) bzw. $[NSCl]_3 \cdot 6 SO_3$ (IV), die recht beständig sind. Läßt man aber auf Trithiazylchlorid flüssiges SO_3 einwirken, so findet eine weitergehende Reaktion statt. Wir benutzten zur Umsetzung eine geschlossene, mit trockenem N_2 gefüllte Glasapparatur, in der sich eine gewogene Menge von $[NSCl]_3$ befand; auf diese Substanz konnte durch 2-malige Destillation gereinigtes Schwefeltrioxyd aufdestilliert werden. Schon wenn die ersten Tropfen Schwefeltrioxyd bei Zimmertemperatur mit dem festen, gelben $[NSCl]_3$ in Berührung kamen, trat Reaktion ein; es entwickelte sich SO_2 und die Masse färbte sich dunkelbraun. Mit überschüssigem flüssigem SO_3 entstand eine dunkelbraune Lösung. Um $[NSCl]_3$ vollständig zu lösen, war eine Erwärmung auf 30—40° notwendig. Die Farbe der dunklen Lösung hellte sich bei 20° innerhalb 1/2 Stde. zu Orangebraun auf. Ließ man jetzt bei 35° im Vakuum das überschüssige SO_3 abdampfen, so entstand eine hellolivfarbige feste Substanz, deren Gewicht anzeigte, daß auf 1 Mol $[NSCl]_3$ etwa 6 Mole SO_3 aufgenommen sein mußten. Verdampfte man das überschüssige SO_3 bei 100°, so erhielt man eine gleichfarbige Substanz, die aus $[NSCl]_3$ durch Aufnahme von etwa 2,8 Mol SO_3 entstanden sein mußte. Bei dieser Substanz wird es sich wohl in der Hauptsache um das Tri- SO_3 -Addukt (III) handeln; z. Tl. muß aber Oxydation eingetreten sein; denn sonst wäre das Auftreten von Schwefeldioxyd bei der Reaktion nicht verständlich. Zur weiteren Oxydation erhitzten wir die Substanz bei 20 Torr 30 min lang auf 140—160°. Ein Teil des Adduktes III ließ sich destillieren und in einer auf +10° gekühlten Vorlage in fester Form abscheiden. Außerdem entstand aber eine schwerer flüchtige, feste weiße Verbindung, die sich am Hals des Reaktionsgefäßes abschied und die sich nach Analyse und Debyeogramm als α -Sulfanurchlorid erwies. Den Destillationsrückstand trugen wir in kaltes Wasser ein. Dabei löste sich die Hauptmenge unter Zischen und Bildung von Schwefelsäure und Amidosulfonsäure. Ein kleiner Teil der Substanz wurde von Wasser nicht benetzt und blieb ungelöst. Dieser Stoff wurde sofort isoliert und durch Sublimation (60°, 0,1 Torr) gereinigt. Auch diese Verbindung erwies sich als α -Sulfanurchlorid. Wir konnten so aus 100 g $[NSCl]_3$ 5 g α -Sulfanurchlorid gewinnen.

¹ W. Muthmann u. F. Seitter, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 627 [1897]; A. Meuwesen, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2311 [1931].

² A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. 22, 88 [1952].

³ F. Ephraim u. M. Gurewitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 138 [1910].

⁴ M. Goehring, J. Heinke, H. Malz u. G. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 273, 200 [1953].

⁵ M. Goehring, H. Hohenschutz u. J. Ebert, Z. anorg. allg. Chem. 276, 47 [1954].

Der Versuch zeigt, daß die Überführung von I in II möglich ist. Bei der Oxydation von I bzw. dem SO_3 -Addukt von I entsteht aber nur z. T. das leicht isolierbare α -Sulfanurchlorid; zum größeren Teil entsteht eine schwerer sublimierbare, aber viel leichter hydrolysierbare Verbindung, bei der es sich vielleicht um ein isomeres Sulfanurchlorid von möglicherweise anderem Polymerisationsgrad oder dessen SO_3 -Addukt handeln könnte⁶.

Nachdem wir gesehen hatten, daß sich I zu II oxydieren läßt, versuchten wir, I durch vorsichtige Reduktion in den chlorfreien Grundkörper dieser Substanzen überzuführen. Wir versetzten dazu die Lösung von 6,7 mMol $[\text{NSCl}]_3$ in CCl_4 mit 5,0 mMol $[\text{HNS}]_4$ (V). Dabei wurde die Lösung grün und das feste $[\text{HNS}]_4$ färbte sich rotbraun. Beim Erhitzen der Lösung zum Sieden trat allmählich Rotfärbung der Lösung und Gelbfärbung des Niederschlages ein. Bei dieser Reaktion entstand Chlor. Wir trennten Niederschlag und Lösung. Aus der Lösung konnte S_4N_4 (VI) gewonnen werden. Der Rückstand bestand aus NH_4Cl und $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$; aus diesem Gemisch konnte NH_4Cl mit 70-proz. Methylalkohol herausgelöst werden. Wir fanden bei einer Erhitzungszeit von 7 min auf 4 Mol angewandtes $[\text{NSCl}]_3$ Ausbeuten von 4,3 Mol S_4N_4 und von je 1,6 Mol $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ und NH_4Cl . Bei einer Erhitzungszeit von 180 min wurde eine Ausbeute von 2,7 Mol S_4N_4 und je 3,0 Mol $\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}$ und NH_4Cl gefunden. Die Versuche zeigen, daß Reaktion nach (5) möglich ist; in pyridinischer Lösung verläuft (5) sogar quantitativ.

Dabei ändert sich also die Größe des ursprünglichen Schwefelstickstoffringes (I). Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß bei Abwesenheit von Pyridin eine weitere Reaktion von VI mit HCl ⁷ besonders bei längeren Einwirkungszeiten hervortritt:

Die gesamte Umsetzung entspricht demnach bei längeren Reaktionszeiten gut der Bruttogleichung:

Es zeigt sich, daß Trithiazylchlorid sowohl zu Umsetzungen befähigt ist, bei denen sein S-N-Ring erhalten

⁶ α -Sulfanurchlorid selbst reagiert mit SO_3 bei Zimmertemperatur nicht unter Bildung eines Adduktes.

⁷ A. G. MacDiarmid, Nature [London] **164**, 1131 [1949].

bleibt, wie auch zu Umsetzungen, bei denen sich die Ringgröße ändert, die also vermutlich über S-N-Radikale verlaufen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Über Erdalkaliuranate(VI) und ihre Reduktionsprodukte

Von Walter Rüdorff und Franz Pfitzer

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **9b**, 568–569 [1954]; eingeg. am 25. Juli 1954)

Zur Darstellung von Erdalkaliuranaten (VI) wurden Erdalkalinitrat- und Uranylinitratlösungen bekannten Gehaltes gemeinsam eingedampft und der Rückstand im O_2 -Strom bei 1000° bis 600° geglüht. Auf diesem Wege konnten außer den schon bekannten Monouranaten (VI), MeUO_4 , (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) die Verbindungen Ca_3UO_6 , Sr_3UO_6 und Ba_3UO_6 erhalten werden. Die drei Verbindungen sind hellgelb und werden durch Wasser leicht hydrolytisch unter Bildung der normalen Uranate MeUO_4 zersetzt. Die entsprechende Mg-Verbindung läßt sich unter den angegebenen Bedingungen nicht darstellen.

Diuranate konnten nicht erhalten werden. Dagegen existieren höhere *Polyuranate*, von denen ein orangefarbenes *Magnesiumtriuranat* $\text{MgU}_3\text{O}_{10}$ und weiterhin wahrscheinlich ein Tetrauranat röntgenographisch nachgewiesen werden konnten.

Die bisher unbekannte *Struktur des* MgUO_4 ließ sich aus Debye- und Drehaufnahmen von dünnen Einkristallnadeln, die aus U_3O_8 - MgCl_2 -Schmelzen isoliert werden konnten, ermitteln. Die Verbindung kristallisiert monoklin mit $a = 9,32 \text{ KX}$, $b = 6,99 \text{ KX}$, $c = 9,28 \text{ KX}$ und $\beta = 89^\circ 29'$. Die Elementarzelle enthält 8 MgUO_4 . Die pyknometrische Dichte wurde zu 7,16 gefunden, $d_{\text{röntg.}}$ berechnet sich zu 7,168. Es treten nur Interferenzen mit $h + k = 2n$, $k + 1 = 2n$ und $h + 1 = 2n$ auf. Die Auslöschungen führen zu der Raumgruppe C_6^{2h} mit den Lagen 4c und 4d für die U-Atome:

$$\begin{array}{l}
 1/4 \ 1/4 \ 0; \ 3/4 \ 1/4 \ 1/2; \ 3/4 \ 3/4 \ 0; \ 1/4 \ 3/4 \ 1/2; \ 1/4 \ 1/4 \ 1/2; \ 3/4 \ 1/4 \ 0; \\
 3/4 \ 3/4 \ 1/2; \ 1/4 \ 3/4 \ 0.
 \end{array}$$

Strontiumuranat, SrUO_4 , tritt in zwei Modifikationen auf. Außer der von Zachariasen¹ beschriebenen rhomboedrischen Struktur konnte bei Darstellungstemperaturen oberhalb 830° eine zweite, wahrscheinlich mit BaUO_4 isomorphe Modifikation erhalten werden.

Tribariumuranat (VI), Ba_3UO_6 , kristallisiert kubisch mit $a = 8,90 \text{ KX}$, Raumgruppe O_h^5 mit 4 Formeleinheiten pro Zelle $[(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6\text{-Typus}]$. Bei Sr_3UO_6 und noch stärker bei Ca_3UO_6 macht sich eine Deformation des kubischen Gitters bemerkbar. Kubisch sind auch die Doppelverbindungen: Ba_2SrUO_6 ($a = 8,84 \text{ KX}$), Ba_2CaUO_6 ($a = 8,69 \text{ KX}$) und Sr_2BaUO_6 ($a = 8,64 \text{ KX}$).

¹ W. H. Zachariasen, Acta crystallogr. [Kopenhagen] **1**, 282 [1948].