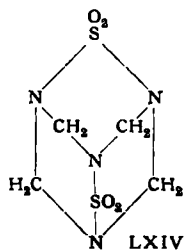


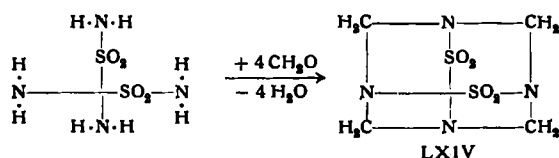
m) 1,3,5,7-Tetraaza-2,6-dithia-adamantan-2,6-bisdioxyd
(Tetramethylen-disulfotetramin)



Dieses Ringsystem stellt eine der interessantesten Verbindungen mit Urotropin-Struktur dar. Bei Arbeitern in einer Polsterwarenfabrik traten schwere Vergiftungsfälle auf. Die Ursache war ein Polstermaterial, das mit einem Polykondensat aus Sulfamid und Formaldehyd imprägniert war. G. Hecht und H. Henecka⁴²⁾ gelang es, aus diesem

Material eine hochtoxische, kristallisierte Verbindung vom Fp 255–260 °C (Zers.) und der Zusammensetzung $C_4H_8O_4N_4S_2$ zu isolieren. Durch Vergleich der Debye-Scherrer-Röntgenogramme dieser Verbindung mit denen des Urotropins konnte festgestellt werden, daß beide Verbindungen isoster sind. Aus diesem Grunde wurde der Verbindung von G. Hecht und H. Henecka die Struktur eines 1,3,5,7-Tetraaza-2,6-dithia-adamantan-2,6-bisdioxyds (LXIV) zugeordnet.

Die Synthese gelang sehr einfach durch Kondensation von Sulfamid mit Formaldehyd in stark mineralaurer Lösung. Diese Bildungsweise folgt dem Darstellungsprinzip 4a entsprechend dem folgenden Formelschema.



⁴²⁾ Diese Ztschr. 61, 365 [1949].

Die Toxizität der Verbindung ist überraschend hoch. Sie beträgt im Tierversuch an der Maus subcutan 0,1–0,2 mg/kg und oral 0,2–0,25 mg/kg. Damit ist diese Verbindung etwa fünfmal toxischer als Strychnin. Über das Bild dieser Vergiftungen berichtet J. Hagen⁴³⁾. Die starke Toxizität ist umso überraschender als weder Sulfamid noch das nahe verwandte 1,3,5,7-Tetraaza-2-thia-adamantan-2-dioxyd (LXIII) toxische Wirkungen zeigen. Die Verbindung wurde durch Patent als Mittel zur Bekämpfung von Nagetieren geschützt⁴⁴⁾.

Zusammenfassung

Es war das Ziel dieser Arbeit, einen vollständigen Überblick über die Chemie der organischen Verbindungen mit Urotropin-Struktur zu geben, wobei Urotropin selbst nicht berücksichtigt werden konnte. Wenn auch die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiet über einen ersten Anfang nicht hinausgegangen sind, so zeigen die bisher erhaltenen Ergebnisse doch schon jetzt, daß die Chemie dieser Verbindungen eine Sonderstellung im Rahmen der organischen Chemie einnimmt, und daß die weitere Bearbeitung eine Fülle von interessanten Ergebnissen erwarten läßt. Die wichtigste Voraussetzung hierfür ist es aber, daß neue einfache Synthesen für solche Ringsysteme geschaffen werden, die auch die Einführung funktioneller Gruppen gestatten.

Eingeg. am 4. Januar 1954 [A 549]

⁴³⁾ Dtsch. Med. Wschr. 75, 183 [1950].

⁴⁴⁾ Farbenfabr. Bayer, Schwz. P. 271574 v. 22. 12. 1948.

Vorlesungsversuch zur Erläuterung der Eisentitration nach Zimmermann-Reinhardt

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER, Münster

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

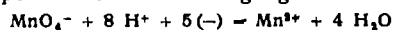
Die Wirkungsweise des Mangan(II)-Zusatzes bei der Eisen-Bestimmung nach Zimmermann-Reinhardt wird bis heute in Lehrbüchern verschieden gedeutet. Ein einfacher Vorlesungsversuch zeigt, daß die unter den Bedingungen der Maßanalyse — aber in Abwesenheit von Mn(II) — eintretende Chlor-entwicklung auf eine induzierte Reaktion zurückzuführen ist. In dieses Reaktionsgeschehen greift Mn(II) ein.

Titriert man zweiwertiges Eisen in salzsaurer Lösung mit Permanganat, so wird zuviel Permanganat verbraucht, weil außer Fe(II) auch Cl^- oxydiert wird, und weil Cl_2 mit Fe(II) nur langsam reagiert. Nach der Arbeitsvorschrift von Zimmermann-Reinhardt¹⁾ vermeidet man die Oxydation des Chlorids durch Zugabe von Mangan(II)-salz. Obwohl diese Arbeitsweise außerordentlich häufig zur Bestimmung von Eisen verwendet wird, sind die Darlegungen über die Wirkungsweise des Mangan(II)-Zusatzes auch in neueren Lehrbüchern nicht einheitlich:

a) Einige Autoren beschreiben die Reaktion ganz im Sinne der ältesten Forscher²⁾ auf diesem Gebiet rein kinetisch als induzierte Reaktion: Die Umsetzung des Mn(VII) mit Fe(II) verläuft über eine instabile Eisenverbindung mit höherer Oxydationsstufe als (III), und diese

liefert mit Cl^- freies Chlor. Die Oxydation des Cl^- -Ions wird also durch die Reaktion von Mn(VII) mit Fe(II) induziert. Das zugefügte Mn(II) greift in das Reaktionsgeschehen ein, entweder, indem es an Stelle von Fe(II) mit Mn(VII) reagiert und so die Entstehung der höher oxydierten Fe-Stufe verhindert, oder, indem es die höher oxydierte Fe-Stufe abfängt und damit deren Reaktion mit Cl^- unmöglich macht (Acceptor-Verdrängung).

b) In anderen Büchern findet man dagegen die Angabe, daß die durch den Mn(II)-Zusatz eintretende Herabsetzung des Redoxpotentials für den Vorgang



entscheidend für das Ausbleiben der Chlorid-Oxydation sei. Man behandelt die Frage hier also vom Standpunkt der Reaktionsgleichgewichte aus.

Wegen der praktischen Bedeutung des Verfahrens ist es wohl nicht überflüssig im analytischen Unterricht zu zeigen, daß die Cl_2 -Entwicklung unter den bei der Maß-

¹⁾ Vgl. z. B. „Handbuch f. d. Eisenhüttenlaboratorium“, herausgeg. vom Chemikerausschuß des V.D.E. Bd. I, 22. Düsseldorf 1939.

²⁾ F. Kessler, Poggendorffs Ann. Physik Chem. 118, 17, 44 [1863]; 119, 218, 225 [1863]. C. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 213, 307, 311 [1882]. W. Manchot, ebenda 325, 105, 110, 113 [1902]. A. Skrabal, Z. analyt. Chem. 42, 359, 389 [1903].

analyse herrschenden Bedingungen auf die induzierte Chlorid-Oxydation (a) zurückzuführen ist. Der folgende Versuch ist gut zur Demonstration geeignet:

Man schaltet zwei einfache Gaswaschflaschen hintereinander und gibt in die erste

100 cm³ 0,1 n HCl und 1,5 cm³ 0,1 n KMnO₄ und in die zweite

50 cm³ H₂O + 1 g KJ + 10 cm³ 1proz. Stärkelösung.

Schickt man jetzt einen lebhaften Stickstoff-Strom (2 l/min) hindurch, so wird in der salzsauren Permanganat-Lösung keine erkennbare Chlor-Menge entwickelt. Die Jodid-Lösung bleibt wasserhell. Die Reaktion zwischen MnO₄⁻ und Cl⁻ ist gehemmt.

Fügt man aber einige Minuten später zum Inhalt der ersten Waschflasche 1,0 cm³ 0,1 n FeSO₄ (in 0,5 n H₂SO₄) hinzu und schickt weiter Stickstoff hindurch, so erhält man in der zweiten Waschflasche nach etwa 10 sec stoßartig eine tiefblaue Jod-Stärke-Farbe. Die Reaktion zwischen Mn(VII) und Fe(II) induziert die Cl⁻-Oxydation.

Beim Zusatz von Fe(II) läßt man den Stickstoff weiter strömen: man öffnet die erste Waschflasche so, daß das Einleitungsrohr nicht mehr in die Lösung taucht, bläst die FeSO₄-Lösung aus einer Pipette in die Waschflasche und verschließt sie wieder.

Bei der Reaktion werden die als Mn(VII) vorgegebenen Oxydationsäquivalente zur Oxydation von Fe(II) und Cl⁻

zum großen Teil verbraucht. Die Permanganat-Färbung verschwindet und die Lösung wird bräunlich.

Fe(II) kann auch im geringen Überschuß (z. B. 1,6 cm³ 0,1 n FeSO₄) angewendet werden, ohne daß dadurch die Cl₂-Entwicklung unterbunden wird. Dadurch läßt sich zeigen, daß die Umsetzung zwischen Fe(II) und Cl₂ nur langsam vor sich geht.

Fe(III)-Zugabe — an Stelle von Fe(II) — führt nicht zur Chlor-Entwicklung; es liegt keine Katalyse vor.

Gibt man 400 mg MnSO₄·1 H₂O zusätzlich in die erste Waschflasche, so unterbleibt die Chlor-Entwicklung auch bei Fe(II)-Zusatz völlig.

Nach den Literaturvorschriften zur Eisenbestimmung liegt die Salzsäure-Konzentration vor der Titration zwischen 0,05 und 0,2 normal. Bei diesen Konzentrationen ist die Chlor-Entwicklung aus Salzsäure und Permanganat (ohne weitere Zusätze), wie der Demonstrationsversuch zeigt, noch unmerklich. Geht man zu höheren Salzsäure-Konzentrationen über, so trägt die unmittelbare Reaktion von Cl⁻ mit MnO₄⁻ im steigenden Maße zur Chlor-Entwicklung bei.

Den Herren stud. chem. Werner Lidecke und Heribert Wiedemeier danke ich sehr für ihre Hilfe.

Eingeg. am 23. Februar 1954 [A 560]

Zuschriften

Über Acylnitrate und -perchlorate

I. Mitteilung. Chromylnitrat [CrO₃(NO₃)₂] und Vanadylnitrat [VO(NO₃)₃]

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dipl.-Chem. D. LÜTZOW
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der kritischen Nachprüfung aller in der Literatur niedergelegten Darstellungsvorschriften für Nitrylchlorid NO₂Cl beschäftigten wir und auch mit einer von Heinze¹⁾ angegebenen Reaktion, wonach sich Nitrylchlorid bei der Einwirkung von NO₂ auf Kaliumchlorochromat KClCrO₃ bilden sollte.

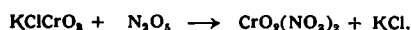
Wir erhielten auf diesem Wege nur Nitrosylchlorid, aber kein Nitrylchlorid und ließen daher statt NO₂ Distickstoffpentoxyd auf KClCrO₃ einwirken. Für die Bildung des Nitrylchlorids wurden zwar schwache Anzeichen erhalten; hauptsächlich entstand aber eine braunrote flüchtige Flüssigkeit, die Chrom- und Stickstoffhaltig, aber fast Chlor-frei war. Da sich eine Aufklärung des Reaktionsverlaufs wegen der Vielfalt der möglichen Reaktionsprodukte als schwierig erwies, nahmen wir das wegen seiner Flüchtigkeit leichter zu handhabende Chromylchlorid CrO₂Cl₂ als Ausgangsmaterial und setzten dieses mit Distickstoffpentoxyd um. In glatter Reaktion bildete sich nun das gasförmig entweichende Nitrylchlorid, wobei die oben geschilderte braunrote Flüssigkeit zurückblieb. Diese ließ sich nach Entweichen des Nitrylchlorids im Hochvakuum verflüchtigen, war Cr- und N-haltig sowie absolut Chlor-frei.

Gemäß der Reaktionsgleichung



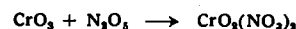
war somit ein flüchtiges Chromylnitrat entstanden, dessen Zusammensetzung durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung in Tetrachlorkohlenstoff bestätigt werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses dem Chromylchlorid äußerlich gleichenden Chromylnitrats wurde zu -70 °C, die Siedepunkt bei ca. 10⁻³ mm zu 28–30 °C gefunden. Chemisch erwies sich Chromylnitrat als heftiges Oxydations- und Nitrierungsmittel; unverdünntes Benzol entzündete sich sofort.

Für die Umsetzung von KClCrO₃ mit N₂O₅ gelten folgende mögliche Reaktionsgleichungen:



¹⁾ I. Heinze, J. prakt. Chem. [2] 4, 59 [1871].

Eindeutiger noch als durch die vorgenannten Reaktionen entstand Chromylnitrat, wenn Chrom(VI)-oxyd CrO₃ mit N₂O₅ im verschlossenen Gefäß einige Stunden bei Zimmertemperatur gehalten wurde. Gemäß



entstand quantitativ Chromylnitrat, das im Falle der Anwendung genau stöchiometrischer Mengen an Ausgangsmaterialien keiner weiteren Reinigung bedurfte, andernfalls jedoch durch einfaches Abdestillieren rein erhalten werden konnte.

In analoger Weise, wie für CrO₂Cl₂ bzw. CrO₃ beschrieben, konnte N₂O₅ mit VOCl₃ bzw. V₂O₅ zu Vanadylnitrat umgesetzt werden. Dieses entstand als hellgelbe flüchtige Flüssigkeit, deren Siedepunkt im Hochvakuum bei 55–60 °C lag.

Die Bearbeitung der Reaktion weiterer Chloride bzw. Oxyde mit N₂O₅ zu entsprechenden Acylnitraten ist im Gange.

Eingegangen am 29. März 1954 [Z 102]

Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride (IV)¹⁾

Über Darstellung und Umsetzungen des Chlorylfluorids ClO₂F

Von Prof. Dr. M. SCHMEISSER und Dipl.-Chem.
F. L. EBENHÖCH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Rahmen unserer Arbeiten über Säurefluoride sollten auch die Halogensäurefluoride eingehend untersucht werden. Zunächst beschäftigten wir uns mit dem Chlor-dioxy-fluorid ClO₂F, dem Chlorylfluorid. Diese Verbindung hatten Schmitz und Schumacher²⁾ bereits 1942 aus ClO₂ und Fluor dargestellt und die wichtigsten physikalischen Daten beschrieben; sie vermuteten, daß es sich um das Fluorid der Chlorsäure handle.

Die Reaktion lief nach den genannten Autoren nur bei genau einzuhaltenden Partialdrucken der reagierenden Gase unter Stickstoff-Verdünnung in einer umfangreichen Quarzapparatur bei 0 °C ab, wobei häufig Explosionen auftraten.

Nach unseren Erfahrungen beim Nitrylfluorid NO₂F³⁾ war es naheliegend, das Reaktionsprodukt bei der Entstehung durch Borfluorid zu stabilisieren, wodurch eine gefahrlosere Darstellungsmöglichkeit erwartet werden durfte.

¹⁾ III. Mitteilung: M. Schmeisser u. H. Jenkner, Z. Naturforsch. 7b, 582 [1952].

²⁾ H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 242, 238 [1942].

³⁾ M. Schmeisser u. St. Elischer, Z. Naturforsch. 7b, 583 [1942].