

Beispiele: 4-Phenylpyrimidin, Fp 60 °C, 4-p-Tolylpyrimidin, Fp 74 °C, 4-p-Anisylpyrimidin, Fp 85 °C, 4-(2'-Furyl)-pyrimidin, Fp 61 °C, 4-(2'-Thiazolyl)-pyrimidin, Fp 110 °C, 4-(2'-Benzthiazolyl)-pyrimidin, Fp 174 °C. Die Verbindungen wurden durch Derivate, UV- und IR-Spektren charakterisiert.

Quaternierungsreaktionen treten jeweils nur an einem N des Pyrimidins ein. Solche Umsetzungen führten wir aus mit Dialkylsulfat, p-Toluol-sulfosäureester, Bromacetophenon u. a. Auch die allgemeine Methode zur Darstellung von Aminoxyden ließ sich in der Pyrimidin-Reihe mit Erfolg anwenden²⁾. Da der Pyrimidin-Ring oxydativ aufgespalten wird, erhielten wir das N-Oxyd nur mit 18 % Ausbeute. Bei 4,6-disubstituiertem Pyrimidin ist die Ringaufspaltung erschwert. Dadurch steigt die Ausbeute an N-Oxyden.

Beispiele: 4-Methylpyrimidin-N-Oxyd, Fp 81 °C, Ausb. 28 %; 4,6-Dimethylpyrimidin-N-Oxyd, Fp 112 °C, Ausb. 75 %; 4-Methyl-6-phenylpyrimidin-N-Oxyd, Fp 138 °C, Ausb. 74 %.

Pyrimidin neigt ebenso wie Pyridin zur Bildung von Additionsverbindungen. Z. B. entsteht ein Di-Jodchloridaddukt (Fp 171 °C), ebenso Additionsverbindungen (1:1) mit Metallsalzen wie CoCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 . Die elektrophile Substitution am Pyrimidin verläuft schwer. Es gelang jedoch, Pyrimidin-hydrochlorid mit Brom (über das Hydrobromid) in 5-Brompyrimidin überzuführen.

Damit wurden erstmals elektrophile und nucleophile Substitutionsreaktionen am Pyrimidin vorgenommen.

Eingegangen am 10. Februar 1958 [Z 574]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ H. Bredereck, R. Gompper u. G. Morlock, Chem. Ber. 90, 942 [1957].

²⁾ R. H. Wiley u. St. C. Slaymaker, J. Amer. chem. Soc. 79, 2233 [1957].

Darstellung des Amidosulfonsäurefluorids

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL und Dipl.-Chem. W. SENKPIEL
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Darstellung des bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Fluorids der Amidosulfonsäure, $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$, gelingt durch Umsetzung von Amidosulfonsäure-chlorid¹⁾ mit Kaliumfluorid in siedendem Acetonitril. Die Konstitution des $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ wurde durch Analyse, Molekulargewicht und Hydrolyseversuche sichergestellt.

Das Amidosulfonsäurefluorid (Fp 8 °C) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 46–47 °C/0,3 Torr ohne Zersetzung siedet und sich durch eine bemerkenswerte Stabilität auszeichnet. Im Gegensatz zum Amidosulfonsäurechlorid, das mit Wasser explosionsartig reagiert, löst sich das Fluorid in Wasser ohne Reaktion auf. Erst langsam erfolgt Hydrolyse zu $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ und HF. Ähnlich verläuft auch die Einwirkung von $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ auf Alkohole, Ammoniak und Amine. Das Fluorid löst sich in Acetonitril, Essigester, Äther und Chloroform; seine Löslichkeit in Benzol, Toluol und Cyclohexan ist nur gering. Eingegangen am 6. August 1958 [Z 660]

¹⁾ R. Appel u. G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 [1958].

Über Aminosulfonylfluorid und dessen N-Carbonyl-Verbindung

Von Dr. H. JONAS und Dr. D. VOIGT
Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Nachdem es uns gelungen war, aus N-Carbonyl-sulfaminsäurechlorid¹⁾ mit Natriumfluorid das N-Carbonyl-sulfaminsäurefluorid zu erhalten, bestand Aussicht auf erfolgreiche Darstellung des bisher unbekannten Aminosulfonylfluorids. In der Tat setzt sich die Isocyanat-Gruppe dieses Fluorids mit Verbindungen um, die reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten, und kann unter schonenden Bedingungen selektiv zur Amino-Gruppe verseift werden. Aus N-Carbonylsulfaminsäurefluorid (Fp ca. –40 °C, Kp 62 °C), gelöst in einem inerten Lösungsmittel, erhält man zwischen –5 ° und –15 °C mit einer äquimolekularen Menge Wasser, verdünnt mit Aceton oder Dioxan, unter Wärmeentwicklung zunächst die wenig stabile N-Fluorsulfonylcarbamidsäure, die beim Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Decarboxylierung das Aminosulfonylfluorid liefert. Dieses läßt sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Fraktionierung im Vakuum leicht rein erhalten.

Aminosulfonylfluorid ist bei Zimmertemperatur eine wasserklare, ölige Flüssigkeit (Fp 8 °C, Kp₁₂ 88 °C, $d_4^{20} = 1,7118 \text{ g cm}^{-3}$). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig ergab einen Wert von 105 (ber. 99). Schwefel-, Stickstoff- und Fluorbestimmungen ergaben 32,3 % S (ber. 32,36 %), 14,1 % N (ber. 14,14 %) und 19,1 % F (ber. 19,19 %).

Aminosulfonylfluorid ist mit vielen organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser löst es sich unter schwacher Wärmetönung. Erst beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf ca. 80 °C tritt schlagartig Hydrolyse ein. Eingegangen am 6. August 1958 [Z 661]

¹⁾ R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 [1956].

Reaktion von schwefliger Säure mit elementarem Schwefel

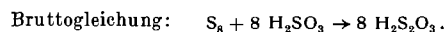
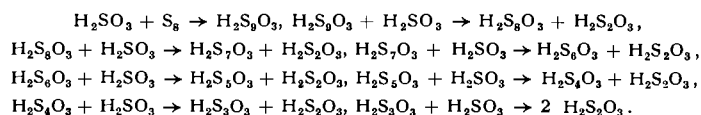
Über Säuren des Schwefels, XI¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. HEINRICH

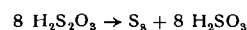
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Schwefel kann, analog der Umsetzung mit nucleophilen Agentien wie Na_2SO_3 im Alkalischen, die unter Aufspaltung des S_8 -Ringes und nachfolgendem Abbau der gebildeten kettenförmigen Schwefelverbindungen verläuft²⁾, auch in saurer Lösung mit schwefliger Säure reagieren.

Die Verhältnisse sind erheblich komplizierter als im Basischen, weil die Umsetzungen langsamer verlaufen, vor allem aber, weil dabei die sehr unbeständigen freien Sulfanmonosulfonsäuren gebildet werden. Diese werden von schwefliger Säure stufenweise bis zur Thioschwefelsäure abgebaut, die ebenfalls instabil ist und über SO_2 und H_2S schließlich wieder in die Ausgangsstoffe Schwefel und SO_2 zerfällt, die erneut miteinander in Reaktion treten können. Der Schwefel muß in feinsten Verteilung vorliegen. Das haben wir durch Lösen in organischen Lösungsmitteln und anschließende Zugabe eines Lösungsvermittlers bis zur Homogenisierung der wäßrigen (H_2SO_3) und organischen (S)-Phase erreicht. Die Reaktion läuft ab wie folgt:



Es folgt der Zerfall der in wäßriger Lösung bei Normaltemperatur unbeständigen Thioschwefelsäure nach der Bruttogleichung



in die Ausgangsstoffe. Die freien Sulfanmonosulfonsäuren konnten durch kombinierte Titrationsverfahren sicher nachgewiesen, aber auch in Form ihrer relativ unbeständigen Silbersalze isoliert und untersucht werden.

Wie schweflige Säure reagieren auch ihre organischen Derivate, z. B. p-Toluolsulfonsäure. Daß die Sulfanmonosulfonsäuren nicht immer quantitativ in die Ausgangsprodukte zerfallen, sondern auch in die beständigeren Sulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren) übergehen können, erschließt einen völlig neuen Weg zur Deutung der Vorgänge in der Wackenroderschen Flüssigkeit.

Eingegangen am 12. August 1958 [Z 663]

¹⁾ X. Mitt.: s. M. Schmidt, B. Wirwoll u. E. Fliege, diese Ztschr. 70, 506 [1958]. — ²⁾ M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 90, 1673 [1957].

Beitrag zur Lösung des Problems der Wackenroderschen Flüssigkeit

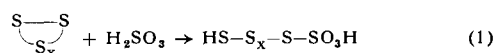
Über Säuren des Schwefels, XII¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. HEINRICH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Nach einer Hypothese von H. Stamm und M. Goehring²⁾ soll in der Wackenroderschen Flüssigkeit $\text{S}_2(\text{OH})_2$ bzw. S_2^{2+} als Schlüsselprodukt auftreten. Versuche von H. B. van der Heijde mit markiertem Schwefel 1954³⁾ widerlegten aber die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen H_2S und SO_2 einerseits und symmetrischer thioschwefliger Säure $\text{S}_2(\text{OH})_2$.

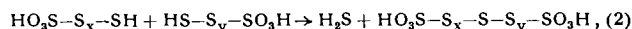
Homogene organisch-wäßrige Lösungen von Schwefel in schwefliger Säure enthalten nach längerem Stehen wie die Wackenrodersche Flüssigkeit neben Schwefel und SO_2 freie Polythionsäuren wechselnder Kettenlänge¹⁾. Danach erklären sich die Vorgänge bei der Reaktion von H_2S mit überschüssigem SO_2 in wäßriger Lösung folgendermaßen: Zunächst wird H_2S von SO_2 zu Schwefel oxydiert, der in feinsten Verteilung als S_8 bzw. S_6 anfällt und mit weiterer H_2SO_3 sofort zu Sulfanmonosulfonsäuren reagiert, die das Schlüsselprodukt bei der Bildung von Polythionsäuren darstellen. Ihre primäre Kettenlänge hängt nach



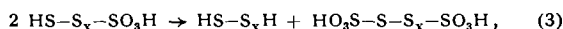
von der Molekülgröße des vorliegenden Schwefels ab. Da sie dauernd zerfallen und gleichzeitig neu gebildet werden, liegen sie in der Lösung im Gleichgewicht neben S und SO_2 vor. Nach drei

Reaktionswegen, die alle von uns realisiert werden konnten, können sie in Polythionsäuren übergehen:

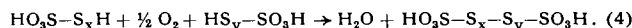
1. Kondensation unter H_2S -Abspaltung nach



2. Komproportionierung nach



3. Oxydation durch Sauerstoff nach



Die Polythionsäuren können durch H_2SO_3 zu $H_2S_2O_3$ und niedrigeren Säuren abgebaut werden nach



so daß neben S und H_2SO_3 verschiedene Sulfanmono- und disulfonsäuren im dynamischen Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, die schließlich zu S und SO_2 abgebaut und daraus dauernd neu gebildet werden. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Wackenroderschen Flüssigkeit von Temperatur, Konzentration, p_{H_2} -Wert, Reaktionszeit, Lufteinfluß usw. ist so leicht verständlich. Es können sich nur solche Verbindungen anreichern, die einige Zeit beständig sind, also $H_2S_4O_6$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_6O_6$ und in geringem Maße noch höhere Polythionsäuren. Polythionsäuren entstehen somit immer dann, wenn Schwefel in aktiver Form mit schwefeliger Säure reagieren kann, also auch bei der Säurezersetzung von Thiosulfaten oder bei der Disproportionierung schwefeliger Säure.

Eingegangen am 12. August 1958 [Z 664]

¹⁾ XI. Mitt.: M. Schmidt u. H. Heinrich, diese Ztschr. 70, 572 [1958]. — ²⁾ H. Stamm u. M. Goehring, diese Ztschr. 58, 52 [1945]. — ³⁾ H. B. van der Heijde: Silicium-Schwefel-Phosphate, IUPAC-Colloquium für Anorganische Chemie 1954, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 154.

Zur Frage der Photochromie der Dehydro-dianthrone

Bemerkungen zum Aufsatz „Thermochromie, Piezochromie, Photochromie und Photomagnetismus“ von G. Kortüm¹⁾

Von Prof. Y. HIRSHBERG und Dr. ERNST FISCHER
Weizmann Institute of Science, Rehovoth/Israel

Die Erscheinung der Photochromie (d. h. die reversible Entstehung farbiger Modifikationen von farblosen Substanzen durch UV-Bestrahlung ihrer Lösungen bei tiefen Temperaturen) wurde erstmalig 1950 durch Hirshberg²⁾ für das Dehydro-dianthron und einige Derivate und 1952 durch Fischer und Hirshberg³⁾ für einige Spiropyrane beschrieben und benannt. In weiteren Publikationen^{4, 5)} aus unserem Laboratorium wurde sie näher beschrieben und ihr Zusammenhang mit der Thermochromie geklärt.

Schon in unserer ersten Publikation²⁾ wurde besonders darauf hingewiesen, daß die Photochromie sowohl bei den thermochromen wie bei den in 1- und 8'-substituierten nicht-thermochromen Derivaten des Dehydro-dianthrone gefunden wurde. Offenbar ist dies G. Kortüm entgangen, da er schreibt¹⁾: „Das erste und wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen⁶⁾ bestand also darin, daß die in 1- und 8'-substituierten Dehydro-dianthrone zwar photochrom, aber nicht thermochrom sind“.

In unserer zweiten Publikation⁴⁾ zu diesem Thema wiesen wir auch darauf hin, daß die Fluoreszenz der photochromen Form der Dehydro-dianthrone wesentlich schwächer ist als diejenige der farblosen Form. Ferner schlossen wir damals aus kinetischen Messungen des thermischen Übergangs: photochrome Form \rightarrow farblose Form, daß die so bestimmten „frequency factors“ von 10^{11} – 10^{18} es unwahrscheinlich machen, daß es sich hierbei um einen Triplett \rightarrow Singulett Übergang handelt. Andererseits wiesen die aus diesen Messungen gefundenen Aktivierungsenergien von 12–10 Kcal/Mol darauf hin, daß die beiden Formen konfigurationsell verschieden sind. („The transition from one modification to the other thus appears to involve changes in the electron distributions as well as in the atomic configuration“).

Diese Vorstellungen wurden später von E. Harnik aus unserem Institut näher erörtert und geklärt⁷⁾.

1953 beschrieben wir erstmalig^{8, 9)} die theoretisch und praktisch wichtige Tatsache, daß die erwähnten photochromen Modifikationen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht wieder in die ursprüngliche farblose Form zurückverwandelt werden können.

In einer Zusammenfassung¹⁾ sollte man schon der historischen Gerechtigkeit halber erwarten, daß diese Resultate zumindestens neben den späteren Resultaten von G. Kortüm und Mitarbeitern erwähnt werden. Wir bedauern, daß G. Kortüm es nicht für nötig hielt, dies zu tun.

Dazu, ob die thermochromen und photochromen farbigen Modifikationen identisch sind oder nicht, möchten wir betonen, daß wir auch weiterhin diese Identität sowohl für die Dehydro-dianthrone als für die Spiropyrane als wahrscheinlich ansehen. Wir begründeten diese Ansicht ausführlich 1952⁸⁾, 1953⁴⁾ und 1955¹⁰⁾. Magnetische Messungen, welche wir schon 1953⁴⁾ als eventuell ausschlaggebend empfahlen, haben noch nicht die erwartete Klärung gebracht. Die ausgezeichneten direkten magnetischen Untersuchungen von G. Kortüm und Mitarbeitern der thermochromen¹¹⁾ und photochromen¹²⁾ Form konnten noch nicht in Einklang mit den in USA gefundenen Resultaten der Methode der „electron spin resonance“ gebracht werden.

Eingegangen am 4. Juli 1958

Entgegnung

Von Prof. Dr. G. KORTÜM

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Tübingen

Ich bedaure es sehr, daß ich mir von neuem einen Tadel der Herren Kollegen Hirshberg und Fischer zugezogen habe. In einer früheren Arbeit¹³⁾ haben sie mir mangelnde Kenntnis der französischen Sprache vorgeworfen, weil ich die „thermochromie à basse température“, die es nicht gibt, mißverstanden hätte, und jetzt erheben sie den Vorwurf, ich hätte in meiner kürzlich erschienenen Arbeit¹⁴⁾ ihre früheren Messungen und Überlegungen nicht genügend gewürdigt. Dieser Vorwurf geht allerdings an der Tatsache vorbei, daß es sich bei dieser Arbeit, wie eine Fußnote zeigt, um die Wiedergabe eines Vortrages über eigene Arbeiten und nicht um einen zusammenfassenden Bericht über das Gesamtgebiet handelte. Es ist aber dort ausdrücklich erwähnt, daß die Photochromie von Y. Hirshberg u. E. Fischer entdeckt wurde, so daß ich nicht glaube, irgendwelche Prioritätsansprüche verletzt zu haben.

Wenn ich die späteren Arbeiten der beiden Autoren nicht sämtlich zitiert habe, so deswegen nicht, weil in diesen nicht, wie sie schreiben, der Zusammenhang zwischen Photochromie und Thermochromie geklärt, sondern ausgesprochen verdunkelt wurde, und zwar durch die wiederholte Behauptung, daß photochromer und thermochromer Zustand auf Grund der Spektren identisch seien. Wenn Y. Hirshberg schon in seiner ersten Publikation darauf hingewiesen hat, daß Photochromie sowohl bei thermochromen wie bei nicht thermochromen Derivaten des Dehydro-dianthrone gefunden wird, was wir bestätigen, so ist es umso unverständlicher, daß die Autoren noch heute die Ansicht vertreten, die beiden Zustände seien identisch. Wir haben kürzlich in anderem Zusammenhang die photochrome Absorption von Derivaten des Dehydro-dianthrone nochmals nachgemessen und unsere früheren Messungen in jeder Hinsicht bestätigt gefunden, wonach das Spektrum der beiden Formen schon im sichtbaren Gebiet völlig verschieden ist. Ich möchte vorschlagen, daß Y. Hirshberg und E. Fischer, statt die Identität der Spektren weiter „für wahrscheinlich“ zu halten, auch ihrerseits ihre Messungen wiederholen.

Eingegangen am 14. Juli 1958 [Z 659]

¹⁾ G. Kortüm, diese Ztschr. 70, 14 [1958]. — ²⁾ Y. Hirshberg, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 231, 903 [1950]. — ³⁾ E. Fischer u. Y. Hirshberg, J. chem. Soc. [London] 1952, 4522. — ⁴⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, ebenda 1953, 629. — ⁵⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 21, 1619 [1953]; J. chem. Soc. [London] 1954, 297, 3129. — ⁶⁾ G. Kortüm, W. Theilacker u. V. Braun, Z. physik. Chem. N. F., 2, 179 [1954]. — ⁷⁾ E. Harnik, J. chem. Physics 24, 297 [1956]. — ⁸⁾ Y. Hirshberg, E. H. Frei u. E. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1953, 2184. — ⁹⁾ Y. Hirshberg, J. Amer. chem. Soc. 78, 2304 [1956]. — ¹⁰⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 23, 1723 [1955]. — ¹¹⁾ W. Theilacker, G. Kortüm, H. Ellhausen u. H. Wilski, Chem. Ber. 89, 1578 [1956]. — ¹²⁾ G. Kortüm, G. Littmann u. W. Theilacker, Z. Naturforsch. 12a, 401 [1957]. — ¹³⁾ Y. Hirshberg u. E. Fischer, J. chem. Physics 23, 1723 [1955]. — ¹⁴⁾ G. Kortüm, diese Ztschr. 70, 14 [1958].