

Abb. 7. Isotensoliqide von Quecksilber bei Zimmertemperatur im ( $\cos \phi$ ;  $\delta_s$ )-Diagramm gegen (21) (siehe Tabelle 2), (25): Polystyrol (BASF), (20) (siehe Legende zu Abb. 4), und Quecksilber.

Meßtemperatur (150–180 °C) noch etwas geringer, da die berechneten Werte sich auf Zimmertemperatur beziehen. Die Diskrepanz zwischen gemessenem und berechnetem Wert für LiF ist derzeit nicht erklärlich; sie könnte auf starker Restgasadsorption beim Abkühlen beruhen.

### 3. Ausweitung und Anwendung

Die hier beschriebenen Vorstellungen gestatten die Ermittlung wichtiger grenzflächenenergetischer Größen und die Klärung der Frage, inwieweit die verschiedensten Grenzflächenphänomene energetisch und inwieweit sie unmittelbar durch spezifische Wirkungen zwischenmolekularer Kräfte und nicht nur mittelbar auf dem Umweg über die Grenzflächenenergien bestimmt sind. Parallelen zwischen Reibung und Haftfestigkeiten scheinen ihren Grund darin zu haben, daß beide Phänomene grenzflächenenergetisch bedingt sind. Die Haftfestigkeit nimmt mit abnehmender Grenzflächenspannung zwischen Adhäsiv und Adhäsend ebenso zu<sup>[53]</sup> wie der Reibungskoeffizient mit zunehmender Festkörperober-

flächenspannung<sup>[64]</sup>. Übliche Flüssigkeiten und deren Dämpfe sind auf Festkörperoberflächen hoher Energie oberflächenaktiv; die Untersuchung des Benetzungsgleichgewichts erlaubt, die Phänomene quantitativ zu erfassen<sup>[65]</sup>. Die Sedimentation und damit zusammenhängende Erscheinungen an pulverförmigen Festkörpern niedriger Energie sind primär grenzflächenenergetisch bestimmt, wie die Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Oberflächenspannung der Sedimentationsflüssigkeiten zeigt<sup>[66]</sup>. Die Oberflächenspannung fester Lackierungen spielt offenbar eine wichtige Rolle bei den Vorgängen des Verschmutzens, der Reinigung und vor allem der Korrosion<sup>[67]</sup>.

Gleichung (20) bezieht sich auf das Benetzungsgleichgewicht zwischen einer reinen Flüssigkeit und einem Festkörper; sie lässt sich auch auf Zweiflüssigkeitssysteme, d.h. Systeme fest/flüssig/flüssig, übertragen, jedoch offenbar ohne diese vollständig zu charakterisieren<sup>[68]</sup>. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von Randwinkeln (und Flüssigkeitsoberflächenspannungen) liefert die Temperaturabhängigkeit von Festkörperoberflächenspannungen und Grenzflächenspannungen fest/flüssig, d.h. also die zugehörigen Entropien<sup>[69, 70]</sup>; damit ist die Möglichkeit gegeben, Grenzflächenphänomene thermodynamisch zu untersuchen.

*Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die Unterstützung dieser Untersuchung.*

Eingegangen am 22. März 1965 [A 503]

- [64] P.-J. Sell, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.
- [65] O. Driedger u. A. W. Neumann, Tenside 1, 3 (1964).
- [66] Th. Steudel, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel (1964).
- [67] Th. Steudel, Farbe u. Lack 71, 366 (1965).
- [68] O. Driedger u. A. W. Neumann, Tenside 2, 325 (1965).
- [69] A. W. Neumann, Vortrag auf dem 4. internat. Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe, Brüssel 1964.
- [70] A. W. Neumann, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 202, 56 (1965); Vortrag auf der 3. internat. Vortragstagung über grenzflächenaktive Stoffe, Berlin, März 1966.

## ZUSCHRIFTEN

### Strahlenchemische Synthese von Phosphonium- und Arsonium-Salzen

Von Dr. H. Drawe und Dr. G. Caspari

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung,  
Sektor Strahlenchemie, Berlin

In Gemischen von Triphenylphosphin oder Triphenylarsin mit Arylhalogeniden erzeugt  $\gamma$ -Strahlung (Strahlenquelle: Co-60) Tetraarylphosphonium-Salze (Tabelle) bzw. Tetraarylarsonium-Salze. Die G-Werte sind von der Größenordnung für einstufige Reaktionen. Sie sind hoch genug, um mit Hilfe einer starken Strahlenquelle Mengen von 10 bis 100 g in einem Ansatz herzustellen. Arsoniumsalze entstehen mit etwa zehnmal kleinerer Ausbeute. Die strahlenchemische Ausbeute ist unabhängig von der Dosisleistung und wird vom Sauerstoffgehalt der Mischung nicht beeinflußt. Die Abbil-

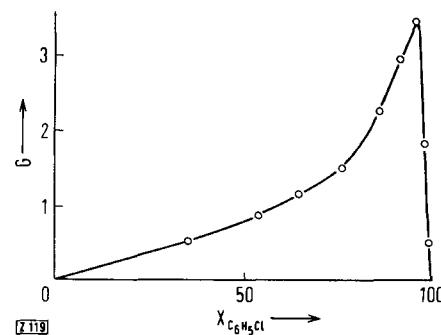


Abb. 1. Strahlenchemische Ausbeute des Tetraphenylphosphoniumchlorids.

Ordinate: G-Wert [Molekeln/100 eV].

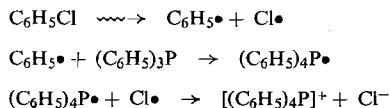
Abszisse: Mol-% Chlorbenzol im Gemisch mit Triphenylphosphin.

Ausgangsstoffe	Mol-%	Phosphoniumsalz	G-Wert [Molekülen/ 100 eV]	Ausbeute [%] (bezogen auf $(C_6H_5)_3P$ ) und Dosis [a]	Fp [°C] [b]
Chlorbenzol	76	$[P(C_6H_5)_4]Cl$	1,4	15 % $25 \times 10^7$ r	274–278 weiße Kristalle
Triphenylphosphin	24				
Brombenzol	73,5	$[P(C_6H_5)_4]Br$	3,4	43 % $25 \times 10^7$ r	286–294 weiße Kristalle
Triphenylphosphin	26,5				
Jodbenzol	91,7	$[P(C_6H_5)_4]J$	6,5	78 % $5,6 \times 10^7$ r	335–343 durchsicht. Nadeln
Triphenylphosphin	8,3				
1-Chlor-4-jodbenzol	74,8	$[(C_6H_5)_3P-C_6H_4-Cl]J$	4,4	55 % $3,5 \times 10^7$ r	219–222 gelbe Kristalle
Triphenylphosphin	25,2				
1,4-Dibrombenzol	79,7	$[(C_6H_5)_3P-C_6H_4-Br]Br$	5,1	25 % $2 \times 10^7$ r	134–150 weiße Kristalle
Triphenylphosphin	20,3				
1,4-Dichlorbenzol	71,5	$[(C_6H_5)_3P-C_6H_4-Cl]Cl$	3,9	90 % $20 \times 10^7$ r	157–180 weiße Kristalle
Triphenylphosphin	28,5				
p-Bromtoluol	64	$[(C_6H_5)_3P-C_6H_4-CH_3]Br$	2,1	41 % $4 \times 10^7$ r	228–237 weiße Kristalle
Triphenylphosphin	36				

[a] Die Dosis wurde ermittelt durch Dosimetrie nach Fricke.

[b] Die zum Teil sehr großen Schmelzbereiche kommen durch Spuren von Hydrat-Wasser zustande.

dung zeigt, daß die Ausbeute an Tetraphenylphosphoniumchlorid beim Molverhältnis Chlorbenzol:Triphenylphosphin = 96:4 am größten ist. Dies spricht für einen Abfangmechanismus<sup>[1]</sup>, d. h. für Energieabsorption durch das Lösungsmittel Chlorbenzol und Abfangen der Zersetzungspprodukte durch Triphenylphosphin:



Eingegangen am 26. November 1965 [Z 119]

[1] A. Henglein in: Large Radiation Sources in Industry. International Atomic Energy Agency, Wien 1960, Bd. 2, S. 139.

### Synthese anellierter Pyrimidinthione aus o-Aminonitrilen<sup>[1]</sup>

Von Prof. Dr. E. C. Taylor, Dr. S. Vromen, Dr. A. McKillop und Dr. R. V. Ravindranathan

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, N. J. (USA)

Für die Synthese anellierter Pyrimidinthione standen bisher nur umständliche und mit schlechten Ausbeuten oder nur unter drastischen Bedingungen verlaufende Umsetzungen zur Verfügung.

Wir fanden jetzt, daß man aus o-Aminonitrilen, Orthoameisensäureäthylester und NaHS anellierte Pyrimidinthione in einer einstufigen Reaktion mit hohen Ausbeuten und unter milden Bedingungen erhält: 3,0 g o-Aminonitrit werden mit einem Gemisch aus 30 ml Äthylorthoformiat und 30 ml Essigsäureanhydrid oder mit 30 ml Äthylorthoformiat allein<sup>[2]</sup> 1 bis 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung im Vakuum hinterbleibt das rohe Äthoxymethylenamin, das ohne weitere Reinigung 10 bis 12 Std. mit 100 ml einer 1,5 N Lösung von NaHS in Äthanol unter Rückfluß gekocht wird. Man bringt den Ansatz zur Trockne, nimmt in heißem Wasser auf, behandelt mit Aktivkohle, filtriert und säuert mit Eisessig an. Das anellierte Pyrimidinthion fällt in hoher Reinheit aus (siehe Tabelle).

Die Vorteile des neuen Verfahrens lassen sich an der Synthese des 5*H*-Pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin-4-thions erkennen: Bisher benötigte man ausgehend vom 3-Amino-4-cyanpyrazol eine vierstufige Reaktionsfolge<sup>[3]</sup>: Hydrolyse des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure zum Amid, Cyclisierung mit Formamid zum 5*H*-Pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin-4-on, Umsetzung mit  $POCl_3$  zur 4-Chlor-Verbindung und Reaktion mit Thioharnstoff zum Thion. Die direkte Überführung des Pyrimidinons in das Thion mit  $P_2S_5$  verlief noch ungünstiger<sup>[3]</sup>. Dagegen entsteht das Thion nach unserem Verfahren aus 3-Amino-4-cyanpyrazol in einem Schritt mit 97 % Ausbeute. Es ließ sich aus dem Reaktionsgemisch direkt analysenrein isolieren.

Eine weitere – wenngleich weniger vorteilhafte und weniger milde – Methode zur Synthese von Pyrimidinthionen besteht in der Umsetzung von o-Aminonitrilen mit Phenylisothiocyanat im sauren Medium: 1,2 g 2-Aminobenzonitril werden mit 1,4 g Phenylisothiocyanat in 15 ml Dimethylformamid, das bei 0 °C mit trockenem HCl-Gas gesättigt wurde, 15 Std. auf 85 °C erhitzt. Die Reaktionspartner lösen sich allmählich, und anschließend bildet sich ein gelber Niederschlag. Nach dem Eindampfen zur Trockne im Vakuum behandelt man den Rückstand mit Wasser, filtriert und kristallisiert aus Methanol um. Man erhält 1,3 g (79 %) 3*H*-Chinazolin-4-thion,  $F_p = 326–330$  °C (Zers.). Ebenso wurde 1-Methyl-5*H*-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin-4-thion mit 67 % Ausbeute aus 5-Amino-4-cyan-1-methylpyrazol und 1-Phenyl-5*H*-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin-4-thion mit 48 % Ausbeute aus 5-Amino-4-cyan-1-phenylpyrazol synthetisiert.

Mit  $^{14}C$ -markiertem Dimethylformamid wurde gefunden, daß C-2 des 3*H*-Chinazolin-4-thions aus dem Dimethylformamid und nicht aus dem Phenylisothiocyanat stammt. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion unter nucleophilem Angriff des Phenylisothiocyanates am protonierten o-Aminonitrit unter Bildung von Thioanthranilamid, das dann vom Dimethylformamid/HCl-Gemisch formyliert und anschließend cyclisiert wird. Dafür spricht, daß aus 4-Amino-5-cyanpyrimidin mit Phenylisothiocyanat und Dimethylformamid/HCl mit 57 %

o-Aminonitrit	Pyrimidinthion	Rkt.-Dauer [Std.]	Ausb. [%]	Fp [°C] [*]
4-Amino-1-benzyl-3-cyanpiperidin	2-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-7 <i>H</i> -pyridino[4,3- <i>d</i> ]pyrimidin-8-thion	1	81	220–225
3-Amino-4-cyanpyrazol	5 <i>H</i> -Pyrazolo[3,4- <i>d</i> ]pyrimidin-4-thion	3	97	354–356
5-Amino-4-cyan-1-methylpyrazol	1-Methyl-5 <i>H</i> -pyrazolo[3,4- <i>d</i> ]pyrimidin-4-thion	2	91	309–311
5-Amino-4-cyan-1-phenylpyrazol	1-Phenyl-5 <i>H</i> -pyrazolo[3,4- <i>d</i> ]pyrimidin-4-thion	2	94	280–282
4-Amino-5-cyanpyrimidin	3 <i>H</i> -Pyrimidin-4-thion	2	69	> 360
2-Aminobenzonitril	3 <i>H</i> -Chinazolin-4-thion	2	73	326–330
1-Amino-2-cyan-cyclopent-1-en	6 <i>H</i> -Cyclopenteno[ <i>d</i> ]-pyrimidin-7-thion	1	70	275–277
1-Amino-2-cyan-cyclohex-1-en	7 <i>H</i> -Cyclohexeno[ <i>d</i> ]-pyrimidin-8-thion	0,75	68	268–274

[\*] Unter Zersetzung.