

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

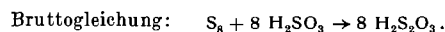
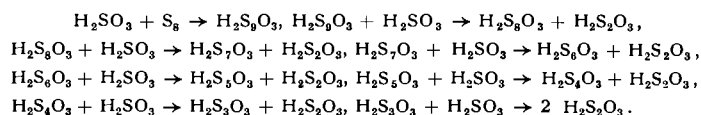
Über Säuren des Schwefels, XI¹⁾

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

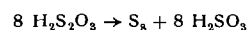
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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

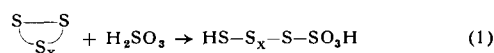
Über Säuren des Schwefels, XII¹⁾

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