

Die Umsetzung verläuft bei aliphatischen Sulfoxyden besonders leicht, teilweise unter starker Erwärmung, wenn man die Komponenten in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol bei Raumtemperatur zusammengibt. Die entstandenen Sulfimine scheiden sich z.T. in kurzer Zeit kristallin ab. Bei aromatischen Sulfoxyden müssen die Komponenten in Benzol oder ohne Lösungsmittel mehrere Stunden auf 80 °C bzw. 100 °C erwärmt werden; die Reaktionsprodukte sind hier weniger rein und werden in geringerer Ausbeute erhalten.

Folgende N-Sulfonyl-sulfimine (2) wurden dargestellt:

R'	R''	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	61	122–123
CH ₃	CH ₃	p-Tolyl	82	158–159
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p-Tolyl	83	144–145
—(CH ₂) ₄ —	—	CH ₃	50	101
—(CH ₂) ₄ —	—	p-Tolyl	58	135–136
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	46	124–126
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	38	91,5–92

Beim Erhitzen von Thioanisol-S-oxyd mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid ohne Lösungsmittel auf 100 °C wurde als einziges kristallines Produkt Methylen-bis-p-toluolsulfonamid isoliert. Dibenzylsulfoxyd reagiert beim Kochen in Benzol weder mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid noch mit N-Sulfinyl-methansulfonamid. Beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130 °C bildet sich in beiden Fällen Benzaldehyd. Unter den von uns untersuchten Bedingungen (mit und ohne Lösungsmittel und bei Temperaturen bis 100 °C) reagieren die Sulfoxyde weder mit N-Sulfinyl-anilin noch mit N-Sulfinyl-p-nitroanilin.

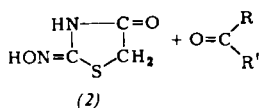
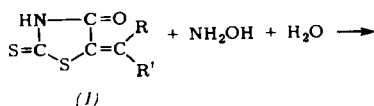
Eingegangen am 23. September 1963 [Z 585]

Spaltung der C=C-Doppelbindung durch Hydroxylamin

Von Dr. Ernst Schmitt, Freiburg

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brg.

5-Substituierte Rhodanine reagieren je nach der Substitution unterschiedlich mit Hydroxylamin. Während 5-Benzyliden- und 5-Methylrhodanin bei der Reaktion mit NH₂OH die entsprechend substituierten 2-Hydroximino-4-oxo-5-thiazolidine geben [1], kann bei 5-Alkylidenrhodaninen eine Spaltung der C=C-Doppelbindung beobachtet werden. Bei sechs der untersuchten Verbindungen (1): 5-Isopropyliden-, 5-Cyclohexyliden-, 5-Cyclopentyliden-, 5-(1-Methyl-1'-amylmethyl)-, 5-(1-Methyl-1'-isoamylmethyl)-, 5-(1-Methyl-1'-isobutylmethyl)- und 5-(1,1'-Diäthylmethyl)-rhodanin wurde nach Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Bariumcarbonat [2] in Alkohol/Wasser (5/1) 2-Hydroximino-4-oxothiazolidin (2) in Ausbeuten von 13 bis 39 % erhalten.



Die als zweites Spaltstück erwartete Carbonyl-Verbindung wurde bei der Cyclohexyliden- und der Methyl-1'-amylmethyl-Verbindung als Oxim bzw. Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen. Von den untersuchten 5-Alkylidenrhodaninen führt nur das 5-Cyclopentylidenrhodanin in normaler Re-

aktion zum 2-Hydroximino-4-oxo-5-cyclopentyliden-thiazolidin [Fp = 214–217 °C (Zers.)].

Eingegangen am 23. September 1963 [Z 586]

[1] N. M. Turkevich u. O. P. Melnichuk, Ukrain. Khim. Zhur. 16, No. 4, 459 (1950); C. A. 49, 1012 (1955).

[2] E. Mameli u. L. Zorzi, Farmaco (Pavia) Ed. sci. 9, 691 (1954); C. A. 49, 6229 (1955).

Wechselwirkung von Farbstoffkationen mit Lewis-Basen

Von Prof. Dr. G. Scheibe, Dipl.-Chem. G. Buttgerit und Dipl.-Chem. E. Daltrozzo

Physikalisch-chemisches Institut der TH München

Lewis-Basen B–H bilden mit Farbstoffkationen A[⊕] reversibel stöchiometrische Addukte A–B–H[⊕] [1]:



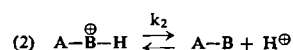
Dabei verschwindet im Absorptionsspektrum – wegen Unterbrechung des chromophoren Systems – die langwellige Bande (isosbest. Punkte!) [2]. Reaktion (1) benötigt eine meßbare Aktivierungsenergie; die Gleichgewichte sind temperatur- und konzentrationsabhängig.

Während geringe Amin-Zusätze zum Farbstoff in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzonitril, Aceton und Acetonitril zum Verschwinden der langwelligen Banden genügen, sind bei Lewis-Basen, wie Dimethylsulfoxyd, Wasser und Alkoholen, erst bei Verwendung der Base als Lösungsmittel (großer Überschuß!) größere Veränderungen zu beobachten. Dies zeigt Tab. 1 für Michlers Hydrolblau.

Tabelle 1. Lage und Extinktion des 0 → 0-Übergangs der Farbbande von Michlers Hydrolblau-perchlorat bei 20 °C.

Lsgm.	C ₆ H ₅ CN	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ OH		H ₂ O	
$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$	165	165	164	18	11	9,5	3,0
$\tilde{\nu}_{\text{max}} \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$	16,1	16,4	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
$cA^{\oplus} \cdot 10^{-5} [\text{Mol/l}]$		unabhängig		820	8,2	9,0	1,8

Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (1) sind ein Maß für die Adduktbildung. Die Reaktivität der Basen sinkt in der für alle untersuchten Farbstoffe gleichen Reihenfolge: Piperidin, Pyrrolidin, Diäthylamin, N-Methylpiperidin > Diäthanolamin > Pyridin > Wasser > Äthanol > Dimethylsulfoxyd. Für die Acceptorfähigkeit der Farbstoffe gilt die Reihenfolge: Diphenylmethanfarbstoffe (Michlers Hydrolblau) > Triphenylmethanfarbstoffe (Kristallviolett) > Chinocyanine (Pseudoisocyanine, Chinolinrot) > offenkettige Cyanine > Pyridochinocyanine > Pyridocyanine. Enthält die Base B–H am bindenden Heteroatom ein Proton, so schließt sich an (1) ein Gleichgewicht (2) an (Nachweis beider Stufen durch potentiometrische pH-Bestimmung).



Durch Ausschütteln mit unpolaren Lösungsmitteln lassen sich die Produkte A–B isolieren: Michlers Hydrolblau(MH)-Ammoniak (Fp = 174 °C), MH-Piperidin (Fp = 156,5 °C), MH-Pyrrolidin (Fp = 139 °C), MH-Imidazol (Fp = 125 bis 126 °C), MH-Diäthylamin (Fp = 114–115 °C), MH-Methanol (Fp = 67–69 °C), MH-Wasser (identisch mit der Carbinolbase) (Fp = 100–101 °C). Die Beständigkeit der Addukte steigt mit der Reaktivität der Partner.

Die UV-Absorptionsspektren von A–B–H[⊕] und A–B sind weitgehend unabhängig von der angelagerten Base und ent-