

Lösungen zu mehr als 50 % unlöslich. Durch Löseversuche mit Säuren und Komplexbildnern konnte die Verknüpfung dieses Blei-Anteils mit eisenhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden. Diese unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Phenol vom Hämosiderin und sind wahrscheinlich Eisenhydroxyd-Eiweiß-Kolloide mit unterschiedlichen Teilchengrößen.

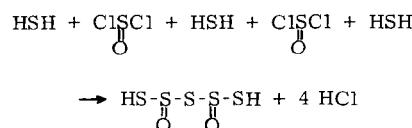
32

Synthese von Sulfanoxyden

P. W. Schenk, W. Kretschmer, R. Ludwig, R. Steudel und M. Töpert, Berlin

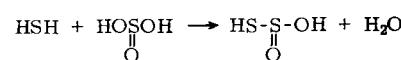
Sulfanoxyde sind kettenförmige Schwefelverbindungen des Typs $H(S_2O)_xSH$. Die Struktur folgt aus der Synthese, für die drei Wege gefunden wurden:

1. Kondensation von $SOCl_2$ mit H_2S in Äther bei $-10^\circ C$:

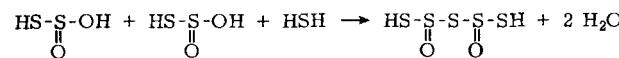


Das Sulfanoxyd fällt als gelber Niederschlag der Zusammensetzung $S:O:H \approx 4,4:1:0,6$ aus.

2. Polykondensation von thioschwefliger Säure, die aus H_2S und H_2SO_3 in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen entsteht und sich isolieren lässt [1]:



Die weitere Kondensation erfolgt spontan und verläuft in Gegenwart von H_2S nach dem Schema:



Man erhält aus H_2S und SO_2 in CCl_4 bei $-10^\circ C$ einen gelben Niederschlag der Zusammensetzung $S:O:H \approx 2,6:1:0,5$. Auch bei Verzicht auf ein organisches Lösungsmittel entsteht bei $-65^\circ C$ aus den flüssigen Komponenten ein Polysulfanoxyd. An Stelle von SO_2 kann auch SO_2Cl_2 (in CCl_4 /Äther bei $-10^\circ C$) eingesetzt werden, das durch H_2S zu SO_2 reduziert wird, wonach wieder die Komponenten der Wackenroder-Reaktion nebeneinander vorliegen.

3. Vorsichtige Hydrolyse von S_2Cl_2 in CCl_4 /Dioxan führt bei $-10^\circ C$ zu einem Polysulfanoxyd der Zusammensetzung $S:O:H \approx 2,6:1:1,0$. Primärprodukt der Reaktion ist wahrscheinlich wieder thioschweflige Säure:



Die Sulfanoxyde sind wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit oft schwefelreicher als der Idealformel entspricht. Sie zerfallen oberhalb $70^\circ C$ unter stürmischer Gasentwicklung, wobei im Vakuum außer SO_2 auch S_2O abgegeben wird.

[1] P. W. Schenk u. R. Ludwig, Z. Naturforsch. 20b, 809 (1965).

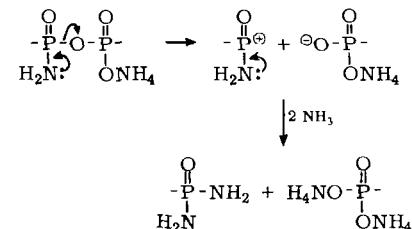
33

Ammonolyse von Diphosphorpanoxyd

P. W. Schenk und K. Scheffler, Berlin

Das hexagonal-rhomboedrische P_4O_{10} (H-Form) und wasserfreies flüssiges Ammoniak reagieren bei Atmosphärendruck nicht miteinander. In Gegenwart geringer Mengen Wasser

oder Ammoniumchlorid (in der Größenordnung einiger ppm) tritt dagegen eine Reaktion ein, die durch Messung der protonenmagnetischen Resonanz und durch Analyse der in flüssigem Ammoniak unlöslichen Reaktionsprodukte verfolgt wurde. Wasser wird bei der Reaktion nicht verbraucht. Vielmehr nimmt der Wassergehalt des flüssigen Ammoniaks während der Ammonolyse zu. Während die Ammonolyse der H-Form von P_4O_{10} schnell verläuft, reagieren die orthorhombischen Modifikationen des Phosphorpanoxyds mit flüssigem Ammoniak nicht oder nur sehr langsam. Der erste Schritt der Ammonolyse besteht in der Anlagerung eines NH_4^+ -Ions an den Sauerstoff der $\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{O}}}$ -Gruppe. Anschließend wird NH_3 an das positiviertes Phosphoratom addiert. Als Hauptprodukte der Reaktion wurden Phosphoroxydiamid, Ammoniumdiamidophosphat und verschiedene Ammoniumamido-oligophosphate durch ein- und zweidimensionale Dünnenschichtchromatographie nachgewiesen. Diammoniummonoamidophosphat entsteht nicht. Die Fleckengrößen und -intensitäten im Chromatogramm wurden mit denen aus Lösungen bekannter Konzentrationen verglichen. Die Ausbeuten der Ammonolyseprodukte sind vom Wassergehalt des flüssigen Ammoniaks unabhängig, solange dieser zwischen 10^{-4} und ca. 8% liegt. Die dirigierende Wirkung der NH_2 -Gruppen führt zu einer Häufung von NH_2 -Gruppen am gleichen Phosphoratom:



34

Untersuchungen an Triarylphosphinen mit Substituenten zweiter Ordnung

G. P. Schiemenz, Kiel

Nach der Einteilung organischer Gruppen in (+M)- und (-M)-Substituenten wäre der Phosphinphosphor zu den Elektronendonatoren zu rechnen, während, sofern man an der Oktettregel festhalten will, der Phosphor in aromatischen Phosphinoxyden und -sulfiden keinen mesomeren Effekt ausüben sollte. UV-Spektren zeigen jedoch, daß sich der Phosphor im Tris-(p-dimethylaminophenyl)-phosphin, -phosphinoxyd, -phosphinsulfid und in ähnlichen Verbindungen, vermutlich durch d-Orbital-Beteiligung, wie ein (-M)-Substituent verhält [1]. Diesem Befund stehen keine überzeugenden Belege für einen 3p-Donatoreffekt des Phosphinphosphors gegenüber. Der elektronische Effekt des Phosphinphosphors wurde nun mit mehreren, unabhängigen Methoden an Triarylphosphinen ($C_6H_5)_2PC_6H_4A(p)$ mit Elektronenakzeptor-Substituenten ($A = COOH, COOCH_3, CONH_2, CON(CH_3)_2, COCH_3, CHO, CN, NO_2$) in p-Stellung zum Phosphor untersucht, in denen die Voraussetzungen zu einer 3p-Orbital-Beteiligung besonders gut sein sollten. Danach verhält sich der Phosphinphosphor gegenüber einem Phenylrest mit schwachen Akzeptor-Substituenten in p-Stellung ($A = COOH, COOCH_3, CON(CH_3)_2, COCH_3$, in den Amiden durch starke intermolekulare Wechselwirkungen gestört), also wohl auch gegenüber dem unsubstituierten Phenylrest, stets wie ein schwacher, der Phosphinoxyd- und -sulfid-Phosphor wie ein relativ starker (-M)-Substituent [pK-Werte der Säuren und daraus die Hammett-Konstanten; IR-Spektren: $\nu(C=O)$]. Verstärkung des (-M)-Effekts des p-Substituenten ($A = CHO, CN, NO_2$) verkleinert bei den Phosphinoxyden und

[1] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 593 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965).