

# Bezirksverband Mecklenburg der Chemischen Gesellschaft in der D.D.R. und Chemisches Kolloquium der Universität Rostock

am 24. September 1954

E. THILO, Berlin: *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der hochmolekularen kondensierten Phosphate und Arsenalophosphate*<sup>1)</sup>.

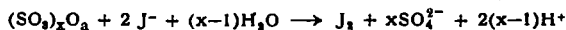
Der Vortrag erschien in erweiterter Fassung in dieser Ztschr. 67, 141 [1955] unter der Überschrift „Die kondensierten Phosphate“.

am 8. Oktober 1954

U. WANNAGAT, Aachen: *Aus der Chemie der Peroxy-Schwefelverbindungen*.

Peroxyde des Schwefels bilden sich, wenn man  $\text{SO}_3\text{--O}_2$ -Gemische stillen elektrischen Entladungen aussetzt (um jede Störung durch Hahnfett auszuschließen in einer schlifflös verbläuten, mit Bodenstein-Ventilen versehenen Glasapparatur). Das Reaktionsprodukt scheidet sich an der Gefäßwand als fester, weißer, filmartiger Beschlag ab. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, plastisch und verpufft bei schwachem Erwärmen unter Feuererscheinung. Bei Zimmertemperatur tritt Zersetzung ein. Aussehen und Verhalten der Substanz lassen auf ein Polymerisat schließen.

Der Druck des Restgases, das nur  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{O}_2$ , aber keine Peroxyde enthält, ist unabhängig von der Menge der Ausgangskomponenten und stellt sich auch über dem reinen festen Produkt ein. Die Umsetzung verläuft also bis zur Einstellung eines Gleichgewichts. Dagegen bestimmt die Zusammensetzung des Ausgangsgases den Gehalt des Reaktionsproduktes an aktivem Sauerstoff, der durch Umsetzung mit wäßriger Jodid-Lösung bestimmt wird:



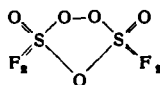
Bei einem Ausgangsverhältnis  $\text{SO}_2:\text{O}_2 = 4:4$  ergeben die Analysen die Zusammensetzung  $(\text{S}_2\text{O}_7)_x$  für die Kettenstruktur angenommen wird mit statistischer Verteilung der  $\text{O}_2$ - und O-Brücken.



Eine Erhöhung oder Erniedrigung des  $\text{O}_2$ -Gehaltes im Ausgangsgas erhöht oder erniedrigt entsprechend den Anteil der Peroxyd-Gruppen in der Kette zu formalen Verbindungen wie  $[\text{S}_2\text{O}_{10}]_x$  oder  $[\text{S}_2\text{O}_{11}]_x$ .

Bei der Hydrolyse der Verbindungen entwickelt sich Sauerstoff, gemischt mit Ozon. Die Lösung enthält  $\text{HSO}_5^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4$  läßt sich jedoch nicht nachweisen. Bei den untersuchten Peroxyden kann es sich nicht um Mischungen von  $\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_3$  handeln.

Versuche, das  $\text{SO}_4$  in Glimmentladungen aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  erneut darzustellen, blieben erfolglos. Enthält das Ausgangsgas Stickstoff, so entstehen  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  und  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_{10}$ , jedoch keine Stickoxyde. Auch aus anderen Verbindungen des 4wertigen Schwefels erhält man Peroxy-Verbindungen. Aus  $\text{SOF}_2$  und Sauerstoff bilden sich durch stille elektrische Entladungen u. a.  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_4$  und  $\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$ . Für  $\text{S}_2\text{O}_4\text{F}_6$  (Molgewicht 220; Fp:  $-95^\circ\text{C}$ ; Kp: extrapoliert:  $40^\circ\text{C}$ ; zersetzt sich ab  $-20^\circ\text{C}$ ) wird Ringstruktur angenommen.



am 15. Oktober 1954

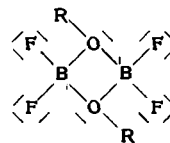
J. GOUBEAU, Stuttgart: *Ringsysteme in der Borchemie*.

Bor ist in weit stärkerem Maße zur Bildung von Ringen in seinen Verbindungen befähigt, als es bisher angenommen wurde. Dabei können vier-, fünf- und sechsgliedrige Ringe mit O, S, N oder C als Heteroatomen entstehen.

I.) Viergliedrige Ringsysteme:  $\text{BF}_3$  und  $\text{BF}(\text{OCH}_3)_2$  sind monomer beständig. Ramanspektroskopisch läßt sich in beiden Verbindungen analog dem Aufbau des isosteren  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ions das Vorliegen von Doppelbindung nachweisen. Sie muß danach auch in  $\text{BF}_2(\text{OCH}_3)_2$  entsprechend angenommen werden, entbehrt hier aber der stabilisierenden Resonanzmöglichkeit. Daher ist

<sup>1)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 63, 508 [1951].

$\text{BF}_2(\text{OCH}_3)_2$  monomer nicht stabil; es dimerisiert sich bei normaler Temperatur sofort unter Ringbildung:

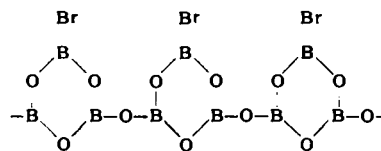


Entsprechend kommt es bei  $\text{BCl}_2\text{NR}_2$ , bei dem gleichfalls die Resonanzmöglichkeit für die Doppelbindung sehr beschränkt ist, durch Dimerisierung zur Ausbildung eines N-haltigen Vierrings. In diesem Falle besteht ein Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form.

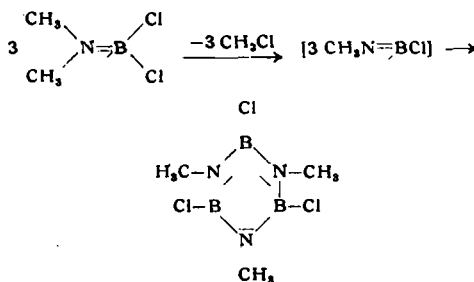
Dimerisation unter Ringbildung tritt bei verschiedenen anderen Verbindungen des Typs  $\text{BX}_2\text{Y}$  auf, die semipolare Doppelbindungen ( $\text{B} \rightleftharpoons \text{N}$ ,  $\text{B} \rightleftharpoons \text{O}$ ,  $\text{B} \rightleftharpoons \text{S}$ ) enthalten. Auch für die Umsetzung zwischen  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  zu gemischten Borhalogeniden nach:  $\text{BCl}_3 + \text{BBr}_3 \rightleftharpoons \text{BCl}_2\text{Br} + \text{BClBr}_2$  ist als Zwischenstufe ein (instabiles) Ringsystem anzunehmen, das in zwei Richtungen zerfallen kann und so zur Einstellung eines Gleichgewichtes führt.

II.) Sechsgliedrige Ringsysteme: Beim Erhitzen von Bortrioxyd mit Borin-Derivaten entstehen Derivate des Boroxols. Ringe mit Halogensubstituenten sind in der Kälte unbeständig. Alle Boroxol-Derivate zeigen die gleiche charakteristische Ramanfrequenz, die der Pulsationsschwingung des Bor-Sauerstoff-Ringes zuzuordnen ist.

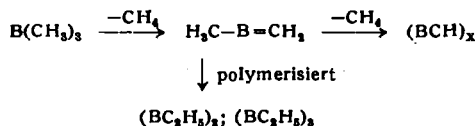
Bemerkenswert ist die große Instabilität von  $\text{BBr}_2(\text{OCH}_3)_2$  im Vergleich zu  $\text{BCl}_2(\text{OCH}_3)_2$ , das relativ stabil ist.  $\text{BBr}_2(\text{OCH}_3)_2$  spaltet bereits unterhalb  $-50^\circ\text{C}$  Methylbromid ab und geht in Bromboroxol über, das dann lebhaft weiter reagiert zu dem definierten, hoch polymeren Endprodukt  $(\text{B}_3\text{O}_4\text{Br})_x$ :



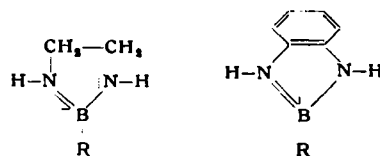
Ringförmige Borthiol-Verbindungen entstehen analog zum Boroxol nach  $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BX}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{S}_2\text{X}_3$ . Stickstoff-haltige Sechsringe bildet das Bor im Borstickstoff und in den Borazol-Verbindungen. Diese entstehen beim Erhitzen von Borazen-Derivaten.



Die intermediären Borazin-Verbindungen lassen sich nicht abfangen, da sie sich sofort zu dem Borazol-Ring trimerisieren, der wegen seiner benzolanalogen Mesomeriemöglichkeiten eine besondere Stabilität besitzt.



Ringsysteme mit zwei Heteroatomen und Bor bilden sich beim Umsatz von  $\text{BR}_3$  mit Äthylendiamin und Phenylendiamin:



Beide Verbindungen besitzen Mesomeriemöglichkeiten. Das zweite Ringsystem erhält dadurch aromatischen Charakter.

[VB 643]