

Ein weiteres, sehr grundsätzliches Problem, zu dem von unseren Untersuchungen aus nicht Stellung genommen werden kann, ist die Frage nach der Art der chemischen Bindung zwischen Zentralion und Sauerstoff mit den beiden möglichen Grenzformen reiner Elektrovalenz oder vollkommener Kovalenz. Diese Frage ist in neuerer Zeit für den gesamten Bereich der Komplexverbindungen neu zur Diskussion gestellt und in dieser Zeitschrift vor kurzem von *Hartmann und Schläfer*<sup>99)</sup> eingehend behandelt worden.

Schließlich sei noch eine Beobachtung hervorgehoben. Die Stabilisierung wenig beständiger, im Grenzfall überhaupt nicht darstellbarer binärer Verbindungen (z. B.  $\text{PbCl}_4 - \text{MnO}_3$ ) durch Komplexbildung ist seit langem hinreichend bekannt. Wir fanden — gewissermaßen in Erweiterung dieser Komplexstabilisierung — wiederholt bei Oxosalz-Reihen eines Base/Säure-Systems, daß die thermische Stabilität der Wertigkeitsstufe des Zentralions mit steigendem Basengehalt wesentlich erhöht wird, wie am Beispiel der Plumbate(IV), Bismutate(V) und Tellurate(VI) gezeigt wurde<sup>100)</sup>. Eine Bestätigung für diese

<sup>99)</sup> H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 70, 155 [1958].

<sup>100)</sup> Vgl. S. 588; S. 590; S. 586.

offenbar ziemlich allgemein gültige Regel könnte wohl durch eine nähere Untersuchung der energetischen Verhältnisse erhalten werden.

Eine eingehende Untersuchung der Struktur- und Bindungsverhältnisse bei Oxosalzen wird mutmaßlich den Nachweis weitreichender Übergänge zwischen den möglichen Grenzzuständen erbringen.

*Rückschauend auf die Jahre, in denen durch zahlreiche Einzeluntersuchungen die in diesem Bericht zusammengefaßten Ergebnisse erarbeitet wurden, schulde ich vielfältigsten Dank. Ich danke meinen zahlreichen, jeweils namentlich genannten Mitarbeitern für ihr Verständnis, ihren Fleiß und ihre Begeisterung. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen beiden Assistenten, Dr. H. Schwarz und Dr. H. Bauer, die an der Bearbeitung des gesamten Bereichs wesentlichen, nicht zu entbehrenden Anteil haben.*

*Für die Unterstützung dieser Arbeiten bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie des Verbands der Chemischen Industrie zu großem Dank verpflichtet.*

Eingegangen am 13. Mai 1958 [A 887]

## Zuschriften

### Hydrierung von Phosphorsäure-phenylestern

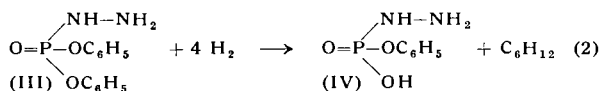
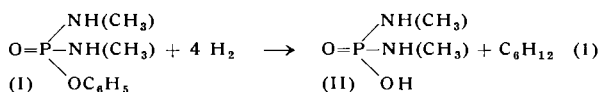
Von Dr. J. SAMBETH

und Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING

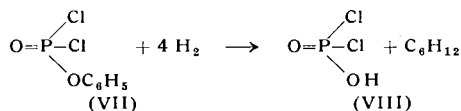
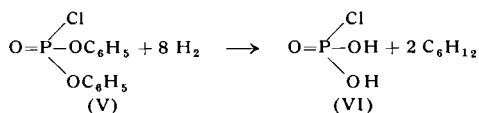
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

I. Abteilung für anorganische und analytische Chemie

Katalytische Hydrierung der Phenylester von Mono- und Diamidophosphorsäure mit Platinoxid nach Adams ergibt die freien Säuren<sup>1)</sup>. Wir untersuchten, ob sich dieses Verfahren auf am Stickstoff substituierte Amido-phosphorsäuren, auf Hydrazidophosphorsäuren und auf Chlorphosphorsäuren anwenden läßt an I, III, V und VII.



I und III wurden in methanolischer Lösung bei Zimmertemperatur und Normaldruck in mehreren Stunden hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme entsprach bei I der Theorie, erreichte sie aber bei III nicht ganz. Die in Methanol schwerlöslichen freien Säuren wurden aus dem Rückstand mit Wasser herausgelöst, nach Zugabe von Alkohol oder Aceton fiel aus dieser Lösung II aus (Ausb. 75 %); IV wurde durch Einengen der wäßrigen Lösung im Vakuum gewonnen (Ausb. 59 %).



Lösungen der freien Säuren VI und VIII<sup>2)</sup>, die sich für weitere Umsetzungen eignen, können leicht gewonnen werden, wenn man die Phenylester V und VII in trockenem Tetrahydrofuran mit Platinoxid nach Adams bei Zimmertemperatur und Normaldruck mit getrocknetem Wasserstoff hydriert. Um Hydrolysereaktionen zu vermeiden, muß man den Katalysator in Tetrahydrofuran vorhydrieren und anschließend sorgfältig trocknen. Die Lösungen kann man vom Platin abdekantieren, durch Eva-

kuieren von etwa gebildeten HCl-Spuren befreien und dann direkt weiterverwenden. In der Lösung von VI wurde ein Atomverhältnis  $\text{P:Cl} = 1:0,9$  gefunden, in der Lösung von VIII ein solches  $\text{P:Cl} = 1:2,1$ .

Eingegangen am 12. September 1958 [Z 669]

<sup>1)</sup> M. Becke-Goehring u. J. Sambeth, Chem. Ber. 90, 2075 [1957]. —  
<sup>2)</sup> H. Grunze u. E. Thilo, diese Ztschr. 70, 73 [1958]; J. Goubeau u. P. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 294, 224 [1958].

### Umsetzung von Schwefel mit Nitrit

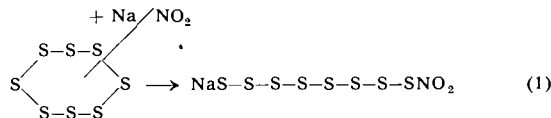
#### Über Säuren des Schwefels, XIII<sup>1)</sup>

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT

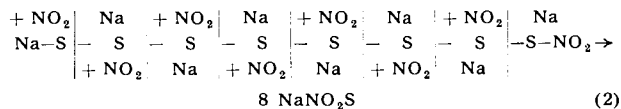
und Dipl.-Chem. R. R. WÄGERLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

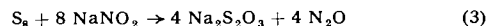
Analog zur Umsetzung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sollte Schwefel mit  $\text{NaNO}_2$  nach (1) zunächst Oktasulfan-monosalpetersäure liefern, die dann



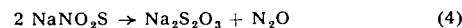
mit weiterem Nitrit über eine Heptasulfan-, Hexasulfan-, Pentasulfan-, Tetrasulfan-, Trisulfan- und Disulfan-monosalpetersäure schließlich das Salz einer hypothetischen „Monothiosalpetersäure“ bildet.



Wir fanden im Dimethylformamid ein Reaktionsmedium, in dem Schwefel mit Nitrit reagiert. Die quantitative Untersuchung der Reaktion ergab, daß sie unter Luftausschluß verläuft nach



unter Bildung von Thiosulfat und Distickstoffoxyd, wobei die beiden Reaktionsprodukte in 100 % Ausbeute anfallen. Wird S oder  $\text{NaNO}_2$  im Überschuß verwendet, so bleibt es bei der Reaktion unverändert. Dieser Befund erklärt sich durch den Zerfall der unbeständigen „Thiosalpetersäure“:



Die Summe (1), (2) und (4) ergibt die gefundene Stöchiometrie der Umsetzung von Schwefel mit Nitrit nach (3). Für den vorgeschlagenen Ablauf der Reaktion (stufenweiser Abbau) spricht auch

der intensive Farbwechsel (farblos  $\rightarrow$  rot  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  blau  $\rightarrow$  farblos) während der Umsetzung, der auf die intermediäre Existenz kettenförmiger Schwefel-Verbindungen hinweist.

Die Umsetzung liefert recht einfach die wasserfreien Alkalithiosulfate, wenn stöchiometrische Mengen festes Nitrit und Schwefel verwendet werden. Beispiel: Zu 120 ml trockenem Dimethylformamid in einem 250 ml Dreihalskolben (Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr) 25,6 g Schwefel und 55,2 g  $\text{NaNO}_2$  geben, mit  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$  die Luft aus dem Kolben entfernen (Gastrom während der Reaktion aufrecht erhalten) und Kolben auf  $\sim 80^\circ\text{C}$  erwärmen. Nach einigen Minuten kommt die Reaktion heftig in Gang und läuft unter kräftiger Gasentwicklung in  $\sim 30$  min zu Ende. Die Ausgangsprodukte sind quantitativ in  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Nach Abkühlen wird das Produkt durch Absaugen vom Dimethylformamid, das erneut für die gleiche Reaktion verwendet werden kann, abgetrennt, mit reinem Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 61 g reines, wasserfreies  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als sehr feines, reinweißes Pulver.

Eingegangen am 11. September 1958 [Z 670]

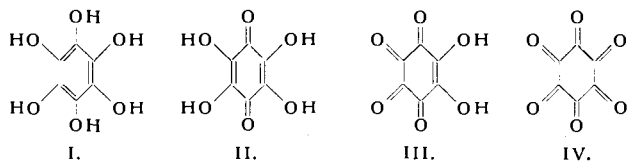
<sup>1)</sup> XII. Mitt.: M. Schmidt u. H. Heinrich, diese Ztschr. 70, 572 [1958].

## Herstellung reiner, kristallisierter Rhodizonsäure

Von Prof. Dr. B. EISTERT und Dr. G. BOCK

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken\*)

Rhodizonsäure (III) hat neuerdings Interesse gewonnen, weil sie Strontium-Ionen auch in Gegenwart eines Überschusses von Ca-Ionen selektiv zu binden vermag<sup>1)</sup>. Wir haben uns mit II und III beschäftigt, die in ihrem Wasserstoff-Gehalt Zwischenglieder zwischen I und IV sind und dabei eine einfache Vorschrift ausgearbeitet, die größere Mengen III bequem in analysenreiner Form herzustellen erlaubt<sup>2)</sup>.



Den Ausgangsstoff, Trichinoyl (IV), gewannen wir durch Dehydrieren von Tetrahydroxychinon (II) mit Brom; für die Herstellung des Chinons II modifizierten wir das Verfahren von R. Kuhn, G. Quadbeck und E. Röhn<sup>3)</sup>, indem wir auf die Isolierung der Bisulfit-Verbindung des Glyoxals und auch auf die Verwendung techn. Glyoxal-Bisulfit-Verbindung verzichteten und statt dessen 50proz. techn. Glyoxal-Lösung<sup>4)</sup> und wasserfreies Natriumhydrogensulfit als Ausgangsstoffe benutzten. Trotz wesentlich vergrößerter Ansätze erhielten wir die angegebenen<sup>3)</sup> Ausbeuten an II.

Trichinoyl-oktahydrat: Man suspendiert 5 g Tetrahydroxychinon (II) in 25 ccm Eisessig und fügt bis zum Bestehenbleiben der braunen Farbe Brom (2 Moll.) hinzu. Nach Zugabe von etwas Wasser kristallisieren 5 g Trichinoyl-oktahydrat aus; farblose Kristalle, die sich bei 96–98°C zersetzen<sup>5)</sup>.

Rhodizonsäure-Dihydrat: In eine Suspension von 20 g Trichinoyl-oktahydrat in 70 ccm Wasser, die auf 45°C erwärmt wurde, leitet man ohne weitere Wärmezufuhr Schwefeldioxyd ein. Dabei steigt die Temperatur zunächst bis etwa 55°C und beginnt dann wieder zu fallen. Sobald sich die gelbe bis braune Lösung auf etwa 30°C abgekühlt hat, unterbricht man die Einleitung von  $\text{SO}_2$  und engt an der Wasserstrahlpumpe nicht über 25°C auf 10–20 ccm ein. Dabei beginnt das Dihydrat, zuweilen mit etwas Chinon II vermischt, auszukristallisieren. Man vervollständigt die Kristallisation durch Zugabe von 50 ccm Aceton, saugt ab und wäscht mit Aceton, bis die Kristalle höchstens noch schwach violett gefärbt sind. Ausb. 7–9 g. Zur Analyse wurden sie in Tetrahydrofuran gelöst und mit Petroläther oder Benzol ausgefällt. Farblose bis schwach violette Rhomben, die sich bei 130–140°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (206,1)

Ber. C 34,96; H 2,94; O 62,10; Gef. C 34,75; H 3,20; O 61,60.

Das Dihydrat läßt sich im guten Vacuum z.T. in Form farbloser Kristalle sublimieren. Beim Erhitzen unter ca. 14 Torr spaltet es die beiden Wasser-Molekeln ab und wird kräftig orange, bei 155–160°C sublimieren tieforange Nadeln des Anhydrids. Die analysierte Probe war anscheinend durch kleine Mengen kohlgiger Zersetzungsprodukte verunreinigt, die sich an der überhitzten Glaswand bildeten und durch mitentstehendes  $\text{CO}_2$  aufgewirbelt wurden.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$  (170)

Ber. C 42,30; H 1,18; O 56,40; Gef. C 43,10; H 1,32; O 55,60.

Die wäßrige, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung des Dihydrats (84,5 bzw. 74,0 mg) verbrauchte 1 Mol Jod (8,26 bzw. 7,64 ccm 0,1-n-Jodlösung). Mit o-Phenylendiamin entstand das Chinoxalin-Derivat<sup>6)</sup>.

Unsere Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Eingegangen am 13. August 1958 [Z 665]

<sup>\*</sup>) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — <sup>1)</sup> A. Lindenbaum u. Mitarbb., Meeting Amer. chem. Soc., April 1958; diese Ztschr. 70, 481 [1958]. — <sup>2)</sup> Vgl. a. G. Bock, Dissert., Darmstadt 1958. — <sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 565, 1 [1949]. — <sup>4)</sup> 50proz. Glyoxal-Lösung sowie die Bisulfit-Verbindung des Glyoxals wurden uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G., Ludwigshafen/Rh., freundlicherweise zur Verfügung gestellt. — <sup>5)</sup> Vgl. F. Henle, Liebigs Ann. Chem. 350, 331 [1906]. — <sup>6)</sup> R. Nietzki u. A. W. Schmidt, Ber. dtsch. Chem. Ges. 21, 1228 [1888].

## Neuartige Allyl-Umlagerung von Steroid-Hydroperoxyden

Zur photosensibilisierten Autoxydation der Steroide, II<sup>1)</sup>

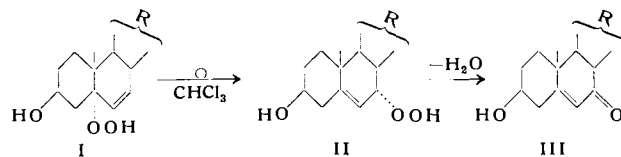
Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK,

Dipl.-Chem. O.-A. NEUMÜLLER und cand. chem.

W. EISFELD

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

$\Delta^5$ -Steroide liefern bei der sensibilisierten Photooxydation Hydroperoxyde I<sup>2)</sup>. Diese unterliegen in Chloroform-Lösung einer polarimetrisch verfolgbareren Umwandlung<sup>3, 4)</sup>. Im Fall des  $\Delta^5$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol-5 $\alpha$ -hydroperoxyds (I,  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{30}$ )<sup>1)</sup> wurde als Reaktionsprodukt in guter Ausbeute das durch Allyl-Umlagerung entstandene  $\Delta^5$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol-7 $\alpha$ -hydroperoxyd (II,  $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{30}$ , Fp 154°C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} - 133^\circ$  in Chloroform) gefaßt, das durch seine Hydrierung zu  $\Delta^5$ -Cholesten-3 $\beta$ , 7 $\alpha$ -diol charakterisiert wurde. Eine ähnliche Drehungsänderung beobachteten wir in Dioxan,



Dimethylformamid und Pyridin. In den letzteren beiden Lösungsmitteln führte die Reaktion allerdings zu dem aus II durch Wasserabspaltung entstandenen Keton III ( $\text{R} = \text{C}_{16}\text{H}_{30}$ ). Bei dem Versuch, die teilweise sehr langsam verlaufende Umlagerung durch Zusätze zu beschleunigen, fanden wir, daß in Chloroform, Pyridin und Dioxan unter dem katalytischen Einfluß von Cu-Salzen die Reaktion über intermediär gebildetes II fast quantitativ zu III führte.

Analog entstand aus  $\Delta^5$ -Allopregnen-3 $\beta$ -ol-20-on-5 $\alpha$ -hydroperoxyd<sup>5)</sup> durch 36stündiges Stehen in Chloroform das  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on-7 $\alpha$ -hydroperoxyd, während in Pyridin oder in Chloroform, Dioxan bzw. Tetrahydrofuran mit Kupferchlorid-Zusatz das entsprechende 7-Keton gebildet wurde. Einzelheiten zur Umlagerungskinetik sowie zu den zur Identifizierung der Reaktionsprodukte führenden Umsetzungen werden demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Durch die von uns erstmalig aufgefundene Allyl-Umlagerung von ungesättigten Hydroperoxyden ist nunmehr auch das von S. Bergström<sup>6)</sup> als primäres Autoxydationsprodukt des Cholesterins postulierte  $\Delta^5$ -Cholesten-3 $\beta$ -ol-7-hydroperoxyd zugänglich geworden und ein neuer Weg zu in 7 $\alpha$ -Stellung hydroxylierten bzw. eine 7-Keto-Gruppe tragenden Stereoiden gefunden. Daneben wird auch das Auftreten anomaler Photooxydationsprodukte wie etwa des trans-Isopiperitenyl-hydroperoxyds und des trans-Piperityl-hydroperoxyds<sup>7)</sup> aus Limonen bzw. Carvomenthen erklärt.

Herrn Dr. Ruschig, Farbwerke Hoechst, sei für die freundliche Überlassung von Pregnenolon gedankt.

Eingegangen am 3. September 1958 [Z 668]

<sup>1)</sup> I. Mitt.: G. O. Schenck, K. Gollnick u. O.-A. Neumüller, Liebigs Ann. Chem. 603, 46 [1957]. — <sup>2)</sup> G. O. Schenck, diese Ztschr. 69, 579 [1957]. — <sup>3)</sup> O.-A. Neumüller, Diplomarbeit 1957. — <sup>4)</sup> Wie uns Prof. B. Lythgoe, Leeds, freundlicherweise mitgeteilt hat, ist auch in seinem Laboratorium die Umlagerungsreaktion von I zu II bearbeitet worden, worüber er gesondert berichten wird. — <sup>5)</sup> G. O. Schenck u. O.-A. Neumüller in A. Schönberg: Präparative organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 239. — <sup>6)</sup> S. Bergström, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 16, Nr. 10 [1943]. — <sup>7)</sup> G. Buchwald, Dissertation, Göttingen 1955.