

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 10 · SEITE 437–468

21. MAI 1965

Neues aus der Chemie der niederen Schwefeloxide [1]

von PROF. DR. P. W. SCHENK UND DIPL.-CHEM. R. STEUDEL

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN

Frau Professor Erika Cremer zum 65. Geburtstag gewidmet

In der Chemie der niederen Schwefeloxide sind in jüngster Zeit wesentliche Fortschritte sowohl auf präparativem Gebiet als auch durch Anwendung moderner physikalischer Untersuchungsmethoden erzielt worden. Es werden daher die bisherigen Erkenntnisse über die Verbindungen SO , S_2O_2 , S_2O , S_2O_3 und die Gruppe der Polyschwefeloxide zusammengestellt und kritisch verglichen.

Definition

Als niedere Schwefeloxide sollen im folgenden solche Oxyde des Schwefels bezeichnet werden, bei denen der Schwefel eine Oxydationsstufe $z \leq 2$ einnimmt. Das am Ende der Arbeit kurz besprochene S_2O_3 gehört daher nicht in diese Gruppe, zumal der Schwefel in dieser Verbindung offensichtlich in zwei sehr verschiedenen Oxydationsstufen vorliegt. Dagegen gehören die Oxyde SO , S_2O_2 , S_2O und die Polyschwefeloxide der allgemeinen Formel $(S_nO)_m$ mit $n > 2$ hierher. Zu den Polyschwefeloxiden zählen nach ihren Eigenschaften auch solche Verbindungen, die neben Schwefel und Sauerstoff noch Wasserstoff enthalten. Wir bezeichnen sie hier als Polysulfanoxyde.

A. Schwefelmonoxid SO

I. Stabilität des SO

Der elektronische Grundzustand des Moleküls SO ist wie der von O_2 und S_2 nach dem UV- und Mikrowellen-Spektrum ein $^3\Sigma$ -Zustand [2–5]. Hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität bestehen jedoch große Unterschiede, denn im Gegensatz zum O_2 ist das SO – sowohl im Hinblick auf einen Zerfall in die Elemente als auch in

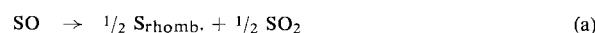
[1] Eine ältere Übersicht findet sich bei P. W. Schenk, Chemiker-Ztg. 67, 251, 273 (1943).

[2] E. V. Martin, Physic. Rev. 41, 167 (1932).

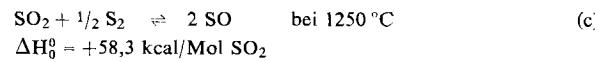
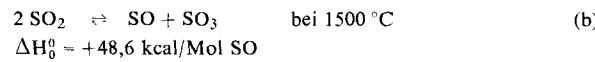
[3] A. L. Myerson, F. R. Taylor u. P. L. Hanst, J. chem. Physics 26, 1309 (1957).

Schwefel und SO_2 – thermodynamisch instabil. Die Enthalpie der Bildung aus den Elementen im Normalzustand ist noch nicht ganz sicher bekannt, beträgt aber annähernd null ($\Delta H_0^0 = +1,6$ kcal/Mol [6]).

Die Enthalpie der Zerfallsreaktion (a) beträgt $\Delta H_0^0 = -36,8$ kcal/Mol. In Übereinstimmung damit ist das SO



– ebenso wie das S_2 – nur bei hohen Temperaturen in einer Gleichgewichtskonzentration vorhanden. Die Un-



tersuchungen von Gleichgewichten wie in Gl. (b) und (c) lieferte die Bildungsenthalpie des Schwefelmonoxys [9, 10].

[4] M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry u. W. Gordy, Bull. Amer. phys. Soc. 9, 488 (1964); M. Winnewisser, K. V. L. N. Sastry, R. L. Cook u. W. Gordy, J. chem. Physics 41, 1687 (1964).

[5] A. B. Scott, J. Amer. chem. Soc. 71, 3145 (1949).

[6] Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Enthalpiewerte sind der Arbeit [7] entnommen oder aus den dort angegebenen Daten berechnet worden; siehe auch [8].

[7] R. Steudel u. P. W. Schenk, Z. physik. Chem. NF 43, 33 (1964).

[8] R. Hagemann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 899, 1102 (1962); Commissariat l'Energie Atomique (France) Rapp. Nr. 2398 (1964).

[9] G. St. Pierre u. J. Chipman, J. Amer. chem. Soc. 76, 4787 (1954).

[10] E. W. Dewing u. F. D. Richardson, Trans. Faraday Soc. 54, 679 (1958).

Eine thermodynamische Berechnung der Gleichgewichte (c) bis (e) findet sich in der Literatur [1] auf der Basis



älterer Daten für die Reaktionsenthalpien. Danach dissoziiert SO_2 erst bei sehr hohen Temperaturen merklich sowohl in $\text{S}_2 + \text{O}_2$ als auch in $\text{SO} + \text{O}_2$. Lediglich das Gleichgewicht (d) liegt bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten Seite [1]. Nach neuen Berechnungen sind im Gleichgewicht (c) bei 1500°C und 7,6 Torr 16 % SO vorhanden.

Das Schwefelmonoxid erweist sich als echtes Biradikal, das äußerst reaktionsfähig ist und sofort in Schwefel oder S_2O und SO_2 zerfällt. Um sein intermediäres Auftreten nachzuweisen, müssen daher schonende Reaktionsbedingungen (Gasphase, geringer Druck) eingehalten und empfindliche physikalische Meßmethoden (siehe Tab. 1) angewendet werden. In manchen Fällen gelingt es, die SO-Bildung indirekt durch das Folgeprodukt S_2O nachzuweisen.

II. Bildung des SO

Die Bildungsweisen des Schwefelmonoxids als Zwischenprodukt sind in Tabelle 1 zusammen mit den Nachweismethoden angeführt und im folgenden besprochen.



SO bildet sich aus SO_2 nach Gl. (f). Für die Spaltungsreaktion (f) sind ca. 131 kcal/Mol nötig [7]; sie bedarf



daher energiereicher Strahlung, elektrischer Entladung oder hoher Temperatur. Nach der Energieaufnahme $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^*$ sind die Folgereaktionen (g) und (h) möglich [11].

[11] A. G. Gaydon, G. H. Kimbell u. H. B. Palmer, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 276, 461 (1963).

[12] R. G. W. Norrish u. G. A. Oldershaw, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 249, 498 (1958).

[13] P. Warneck, F. F. Marmo u. J. O. Sullivan, J. chem. Physics 40, 1132 (1964).

[14] W. G. Rothschild, J. Amer. chem. Soc. 86, 1307 (1964).

[15] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 211, 150 (1933).

[16] J. M. Daniels u. P. B. Dorain, J. chem. Physics 40, 1160 (1964).

[17] P. W. Schenk u. W. Holst, Z. anorg. allg. Chem. 319, 337 (1963).

[18] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 222, 177 (1935).

[19] P. W. Schenk u. H. Triebel, Z. anorg. allg. Chem. 229, 305 (1936).

[20] G. Pannetier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 478 (1949).

[21] T. M. Sugden, E. M. Bulewicz u. A. Demerdache: Proceedings Internat. Symposium on Chemical Reactions in the Lower and Upper Atmosphere, San Francisco, Calif., 1961, S. 89; Chem. Abstr. 56, 13583 (1962).

[22] P. W. Schenk u. H. Bloching, Chem. Ber. 92, 2333 (1959).

[23] P. W. Schenk u. R. Steudel, unveröffentlichte Versuche.

Tabelle 1. Zur Bildung und zum Nachweis des Schwefelmonoxys.

Ausgangsprodukt	Reaktion	SO-Nachweis	Lit.
SO_2 [a]	UV-Photolyse; γ -Photolyse	UV-Spektrum S-Abscheidung	[12–14]
SO_2 [b]	Glimmentladung; HF-Entladung; MW-Entladung	S_2O ; MW-Spektrum; ESR-Spektrum	[4, 15–17]
SO_2 SO_2 [c]	Stoßwellen therm. Dissoz.	UV-Spektrum S_2O ; UV-Spektrum	[11] [18–21] [21]
SO_3	UV-Photolyse	UV-Spektrum	[12]
SO_2	therm. Dissoz. [d] Enthalogenieng.	S_2O S_2O	[19, 22] [19, 23, 24]
Sulfite	Therm. Zers.	S_2O [e]	[25]
Sulfide	Rösten [f]	S_2O [g]	[23, 26]
H_2S	Photolyse mit O_2 mit O-Atomen	UV-Spektr.; Massenspektr.; S_2O ESR-Spektrum; Massenspektr.	[27–29] [30, 31]
CS_2 , COS	Photolyse od. Verbrennung mit O_2	UV-Spektr.; Massenspektr.; S_2O	[3, 27, 32, 33]
COS	mit O-Atomen	Massenspektr.	[31, 34]
Schwefel	Verbrennung mit O_2 [h]	S_2O	[24, 33]
Schwefel	mit CuO	S_2O	[35]
Schwefel	mit SO_2 therm.; elektr. Entladung [i]	S_2O	[15, 36, 37]
Schwefel (fest)	mit O-Atomen; HF- oder Glimmentladung mit O_2	Massenspektr.; S_2O , MW-Spektrum	[4, 8, 31, 38, 39]
Polyschwefeloxide u. Polysulfanoxyde	Therm. Zers.	S_2O	[40–42]

[a] UV-Photolyse bei 10 bis 100 Torr. — Die γ -Photolyse von flüssigem SO_2 führt zu Schwefel und SO_3 als Endprodukten [14].

[b] Elektrische Entladungen in SO_2 bei 0,01 bis 1 Torr. — Besonders hohe SO-Konzentrationen (bis 100 %) erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel im Entladungsrohr, entsprechend dem Gleichgewicht (c) [17].

[c] Thermische Dissoziation von SO_2 am Nernststift oder im Lichtbogen (im zweiten Fall in Gegenwart von Schwefeldampf).

[d] Die Zersetzungstemperatur der Thionylhalogenide nimmt in der Reihenfolge $\text{SOCl}_2 > \text{SOBr}_2 > \text{SO}(\text{CN})_2 > \text{SO}(\text{SCN})_2$ ab [22].

[e] S_2O -Nachweis durch Sulfid-Bildung mit Ag^+ -Lösung [25].

[f] Bei Temperaturen bis 435°C und einem O_2 -Druck von 0,1 bis 4 Torr werden Pyrit und Zinksulfid nur zu SO_2 und Metalloxyd abgeröstet. Lediglich aus Ag_2S entsteht etwas S_2O [23].

[g] Nachweis des S_2O durch sein UV-Absorptionsspektrum.

[h] Mit reinem Sauerstoff bei 10–40 Torr.

[i] Die SO-Bildung kann quantitativ sein. Das abströmende Gas besteht aus einem stöchiometrischen Gemisch (1:1) von S_2O und SO_2 [15, 19, 27, 36, 37, 40].

[24] P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 215, 113 (1933).

[25] C. C. Bisi u. A. Clevici, Gazz. chim. ital. 93, 1444 (1963); Chem. Abstr. 60, 11602 (1964).

[26] N. P. Dijew et al., Arb. Inst. Met. Akad. Wiss. UdSSR, Sect. Ural, Samml. Arb. 1, 17 (1957); Chem. Abstr. 53, 21085 (1959).

[27] J. J. McGarvey u. W. D. McGrath, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 278, 490 (1963).

[28] D. G. H. Marsden, Canad. J. Chem. 41, 2607 (1963).

[29] N. M. Emanuel, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 1137 (1948); Chem. Abstr. 42, 7142 (1948); G. Markovich u. N. M. Emanuel, J. physik. Chem. (russ.) 21, 1251, 1259 (1947); Chem. Abstr. 42, 5313 (1948); N. N. Semenov: Some Problems of Chemical Kinetics and Reactions. Pergamon Press, London 1959.

[30] C. C. McDonald, J. chem. Physics 39, 2587 (1963).

[31] G. Liuti, S. Dondes u. P. Harteck: Abstract 40T, Division of Physical Chemistry, American Chemical Society, New York, Sept. 1963.

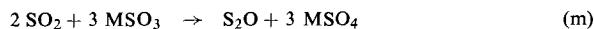
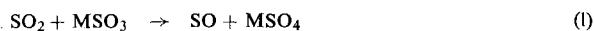
Die SO-Bildung aus SOCl_2 , SOBr_2 , $\text{SO}(\text{CN})_2$ und $\text{SO}(\text{SCN})_2$ gelingt durch thermische Zersetzung nach



Gl. (i), oder durch Enthalogenieren von Thionylchlorid oder -bromid etwa mit Silber oder Antimon nach Gl. (k) bei 100 bis 400 °C und Drucken um 1 Torr.



Bei der Zersetzung der Sulfite von Sc, Y, La u. a. im N_2 -Strom bei 300 bis 800 °C entstehen SO und S_2O nach



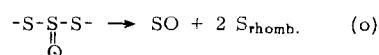
Das Rösten von Sulfiden im sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom bei 700 bis 1000 °C führt zu S_2O [26], das zweifellos aus primär gebildetem SO entstanden ist.

Beim Erhitzen eines Gemisches von Metalloxyden mit Schwefel im Vakuum entsteht z. B. nach Gl. (n) über Schwefelmonoxyd Dischwefelmonoxyd, das als solches nachgewiesen wird [35].



Am Nernststift, in der Glimmentladung und im Hochspannungslichtbogen entstehen bei Drucken zwischen 0,1 und 100 Torr in Gemischen von Schwefeldampf und SO_2 hohe SO-Konzentrationen, die durch ihr Folgeprodukt S_2O nachgewiesen werden können.

SO entwickelt sich aus festen Polyschwefeloxiden bei der trockenen Destillation im Vakuum, etwa nach Gl. (o).



III. Eigenschaften des SO

Zur Untersuchung seines Zerfalls wurde SO nach folgenden Methoden hergestellt: Photolyse des SO_2 [12], Photolyse eines $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ -Gemisches [27, 28], Verbrennung von CS_2 und COS mit O_2 bzw. atomarem Sauerstoff [3, 27, 32, 34]. (Reaktionsbedingungen: Temperaturen zwischen 20 und 3000 °C und Drucke von 0,1 bis 100 Torr.) Übereinstimmend war nach etwa 1 bis 10 msec. das SO nicht mehr nachweisbar.

Schwefelmonoxyd zerfällt spontan nach Gleichung (a) in Schwefel und Schwefeldioxyd. Unterhalb etwa 100 °C

[32] J. Akriche, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 60, 732 (1963).

[33] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 220, 268 (1934).

[34] J. O. Sullivan u. P. Warneck, Bunsengesellschaft, Berlin, 8. Mai 1964; Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[35] A. R. V. Murthy, Nature (London) 193, 773 (1962); S. R. Satyanarayana u. A. R. V. Murthy, Z. anorg. allg. Chem. 330, 245 (1964); Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 59, 263 (1964).

[36] H. Cordes u. P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 214, 33 (1933).

[37] H. Cordes u. P. W. Schenk, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 594 (1933).

[38] P. W. Schenk, Z. physik. Chem. B 51, 113 (1942).

[39] F. X. Powell u. D. R. Lide, J. chem. Physics 41, 1413 (1964).

[40] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 233, 385 (1937).

[41] P. W. Schenk u. W. Kretschmer, Angew. Chem. 74, 695 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 550 (1962).

[42] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 248, 297 (1941).

und 100 Torr gelingt es dabei jedoch, mehrere Zwischenprodukte zu fassen. So entsteht nach der Bruttoequation



(p) als unmittelbares SO-Folgeprodukt ein äquimolares $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch, welches lange Zeit für das Schwefelmonoxyd selbst gehalten wurde.

Dischwefelmonoxyd S_2O ist im Gemisch mit SO_2 1933 erstmals dargestellt worden [15, 24, 36]. Aus der Synthesemethode (Einwirken einer Glimmentladung auf SO_2 ; Enthalogenierung von SOX_2) sowie der konstanten Zusammensetzung des Gasgemisches $\text{S:O} = 1:1$ wurde ihm zunächst die Formel SO zugeschrieben. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben jedoch einen Wert um 70 [42], statt 48 für SO, und die Volumenkontraktion beim Zerfall des Gases in Schwefel und SO_2 nach Gleichung (a) erfolgte nicht im Verhältnis 2:1, sondern 4:3 [18, 42, 43]. Diese Ergebnisse waren mit der einfachen Formel SO nicht zu vereinbaren und führten zur Annahme einer teilweisen, irreversiblen Dimerisierung nach $2 \text{SO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_2$ oder einer Disproportionierung nach Gl. (p) [42, 44]. Aufpräparativem Weg war um 1940 keine Entscheidung möglich. Einige Arbeiten schienen das Vorhandensein von S_2O_2 zu beweisen [29, 45, 47a] (vgl. dazu die Kritik Schenks [46, 47b]), doch konnten Meschi und Myers 1956 massenspektroskopisch zeigen, daß ein äquimolares Gemisch von S_2O und SO_2 vorlag [48].

Die Angaben in der älteren Literatur über die präparative Darstellung und Isolierung eines stabilen Gases SO oder S_2O_2 sowie dessen Eigenschaften sind daher irrtümlich und beziehen sich auf das $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch [49, 49a].

Wegen des schnellen Zerfalls des Schwefelmonoxyds sind seine chemischen Eigenschaften bisher fast unbekannt. Lediglich über den Zerfall selbst, nach der Bruttoequation (p), liegen einige Angaben vor. Gleichung (p) wird bewiesen durch die konstante Zusammensetzung des Gases ($\text{S:O} = 1:1$) [17], sein mittleres Molekulargewicht von ca. 70 (ber. 72) [42] und durch gleiche Intensität der S_2O - und SO_2 -Banden im Massenspektrum [31].

Wie die kurze Lebensdauer ($\tau_{1/2} \approx 2 \text{ msec}$) [34] des SO zeigt, verläuft die Disproportionierung außerordentlich schnell, und zwar auch bei Drucken unter 1 Torr. Versuche, das SO unmittelbar nach der Entstehung auszufrieren, führten bisher nur zum $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch.

IV. Reaktionsmechanismus des SO-Zerfalls

Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist eine direkte Dreierstoßreaktion (p) auszuschließen. Der erste Schritt ist daher wahrscheinlich eine Dimerisierung nach Gl. (q), die durch den kürzlich gelungenen Nach-

[43] E. A. Evans, A. B. Scott u. L. J. Huston, J. Amer. chem. Soc. 74, 5525 (1952).

[44] B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 10, 491 (1939); Chem. Abstr. 34, 3198 (1940).

[45] A. Jakovleva u. W. Kondratjew, Acta physicochim. URSS 2, 241 (1940); J. Kondratjewa u. W. Kondratjew, J. physik. Chem. (russ.) 14, 1528 (1940).

[46] P. W. Schenk, Z. physik. Chem. B 52, 295 (1942).

[47a] A. V. Jones, J. chem. Physics 18, 1263 (1950).

[47b] P. W. Schenk, Z. anorg. allg. Chem. 270, 301 (1952).

[48] D. J. Meschi u. R. J. Myers, J. Amer. chem. Soc. 78, 6220 (1956).

[49] Es handelt sich um die Arbeiten: [1], [3], [15], [18], [19], [24], [26], [29], [33], [36], [37], [38], [40], [42], [43], [45], [46], [47a], [47b], [56], [59], [61], [62], [64], [65], [91].

[49a] Neuerdings gelang es, eine bei tiefer Temperatur gelbe Substanz zu isolieren. Wahrscheinlich handelt es sich um kondensiertes SO [23].



(q)

weis des $(\text{SO})_2$ wahrscheinlich gemacht wird und wegen dessen geringer Bindungsenergie als Zweierstoßreaktion verlaufen kann. (siehe Abschn. B).

Für den raschen Zerfall des $(\text{SO})_2$ scheiden die verschiedentlich vorgeschlagenen Reaktionen (r) und (s) als



$\Delta H_0^\circ = +33,0 \text{ kcal/Mol}$



$\Delta H_0^\circ = +27,5 \text{ kcal/Mol}$

endotherm aus. Die letzte Möglichkeit wäre ein Zerfall nach Gl. (t).



Die Enthalpie der Reaktion (t) ist fast null. Aber selbst wenn die Reaktion energetisch möglich wäre, führt sie doch nicht zum $\text{S}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -Gemisch, sofern nicht die S-Atome quantitativ nach Gl. (u) weiterreagieren. Die Re-



$\Delta H_0^\circ = -90,5 \text{ kcal/Mol}$

aktion (u) ist aber nicht nur unwahrscheinlich, sondern auch nur als Wand- oder Dreierstoßreaktion denkbar. Damit scheidet Reaktion (t) ebenfalls aus.

Es bleibt daher keine andere Möglichkeit als dem $(\text{SO})_2$ im Gleichgewicht mit dem monomeren SO eine genü-



$\Delta H_0^\circ = -97,8 \text{ kcal/Mol}$

gend lange Lebensdauer zuzuschreiben, bis es nach Gl. (v) reagieren kann.

Im Einklang mit dem Mechanismus (v) steht folgende Beobachtung: Bietet man Schwefelmonoxid während seines Zerfalls einen Überschuß an Schwefeldampf an, so gelingt es, die Disproportionierung teilweise durch



$\Delta H_0^\circ = -79,4 \text{ kcal/Mol}$

die Konkurrenzreaktion (w) auszuschalten. Man erhält S_2O in 85-proz. Reinheit [17].

Die Bindungsstärke im Schwefelmonoxid übertrifft die im O_2 und S_2 , wie ein Vergleich der Dissoziationsenergien D_0 [7] in Tabelle 2 zeigt. In Tabelle 2 sind außerdem die Atomabstände r , die Kraftkonstanten k sowie die daraus berechneten Bindungsgrade n zusammengestellt.

Tabelle 2. Dissoziationsenergien, Bindungsabstände, Kraftkonstanten und Bindungsgrade in O_2 , SO und S_2 .

	$D_0 \text{ [kcal/Mol]}$	$r \text{ [\AA]}$	$k \text{ [mdyn/\AA]}$	n	Lit.
$\text{O}-\text{O}$	118,0	1,208	11,39	1,45	[50]
$\text{S}-\text{O}$	123,5	1,481	7,94	1,98	[39, 51]
$\text{S}-\text{S}$	101,5	1,893	4,99	2,00	[52]

[50] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

[51] W. Moffitt, Proc. Roy. Soc. (London), Sect. A 200, 409 (1950).

[52] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford 1962, S. 414.

B. Dimeres Schwefelmonoxid $(\text{SO})_2$

Ein Molekül S_2O_2 ist erst neuerdings bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Schwefel, H_2S und COS gefunden worden. Das Spektrum der Reaktionsprodukte zeigte neben der Bande für SO Banden für S_2O , SO_2 und S_2O_2 im Intensitätsverhältnis 1:1:0,04. Die Bande bei der Masse 96 ist dem S_2O_2 zuzuordnen, da eine weitere Bande bei der Masse 98 in einem Intensitätsverhältnis auftritt, wie es dem doppelten natürlichen $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis entspricht. Dies beweist eine Molekkel mit 2 S-Atomen [31]. Obwohl über die Natur der neuen Verbindung nichts Näheres bekannt ist, darf man wahrscheinlich ein dem dimeren O_2 – dem O_4 – analoges Molekül annehmen. Man verwendet daher besser die Formel $(\text{SO})_2$. Wegen der geringen Bildungsenthalpie können solche Dimere (im Fall des O_4 : $\Delta H_0^\circ = -0,13 \text{ kcal/Mol}$)



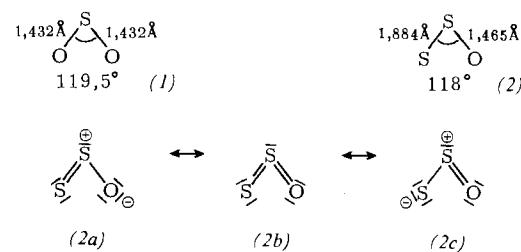
bei einem Zweierstoß (x) entstehen, wenn der Energieüberschuß in inneren Freiheitsgraden gespeichert wird.

Nach Gleichgewicht (x) kann man das $(\text{SO})_2$ nur dann im Massenspektrum erwarten, wenn man naszierendes SO untersucht, denn eine Sekunde reicht zur vollständigen Disproportionierung des SO aus [8, 48].

C. Dischwefelmonoxid S_2O

I. Stabilität des S_2O

Das Molekül S_2O (2) hat nach dem Mikrowellenspektrum eine dem SO_2 (1) analoge Struktur [53].



Die Bindungsdipolmomente wurden zu $\mu_{\text{SS}} = 0,30 \text{ D}$ und $\mu_{\text{SO}} = 1,58 \text{ D}$ berechnet; das Gesamtmonient beträgt $\mu_{\text{S}_2\text{O}} = 1,47 \text{ D}$, wobei die Einzelmomente verschiedenes Vorzeichen haben [53]. Die Grenzstruktur (2c) kann daher am Grundzustand nur geringen Anteil haben, und der Bindungsgrad n der S-S-Bindung sollte nahe bei 2 liegen. Für die S-O-Bindung hat Giguère [54] mit den Formeln von Moffitt [51] $n = 1,80$ berechnet.

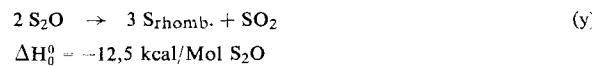
Die Normalenthalpie der S_2O -Bildung berechnet sich aus der scharfen Prädissoziationsgrenze zu $\Delta H_0^\circ = -22,7 \text{ kcal/Mol}$. Die Dissoziationsenergie der S-S-Bindung beträgt $D_0(\text{OS-S}) = 90,5 \text{ kcal/Mol}$, die der S-O-Bindung $D_0(\text{SS-O}) = 112,5 \text{ kcal/Mol}$ [7]. Aus dem Er-

[53] D. J. Meschi u. R. J. Myers, J. molecular Spectroscopy 3, 405 (1959).

[54] P. A. Giguère, J. physic. Chem. 64, 190 (1960).

scheinungspotential des SO^+ aus S_2O sowie nach Gleichgewichtsmessungen an Schwefeldampf/ SO_2 -Gemischen wurde neuerdings $\Delta H_0^\circ = -9,6 \text{ kcal/Mol}$ berechnet. Das S_2O ist danach thermodynamisch stabil; es neigt jedoch stark zur Polymerisation.

Thermisch zerfällt S_2O nach Gl. (y) zu Schwefel und SO_2 .



Die gravimetrische Bestimmung des so entstandenen Schwefels wird zur quantitativen S_2O -Analyse herangezogen. (Nach vollständiger Zersetzung des zunächst gebildeten Polyschwefeloxids über 100°C [40]).

Dischwefelmonoxid ist in der Gasphase nur bei Drucken um 1 Torr einige Stunden bis Tage haltbar [40]. Das Molekulargewicht entspricht der einfachen Formel S_2O [42]. Die Zersetzung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt und ist bei 180°C in einer Minute quantitativ [36]. In kondensierten Phasen ist das freie S_2O nicht beständig; stets bilden sich Polyschwefeloxide.

Für den qualitativen S_2O -Nachweis stehen sehr empfindliche Verfahren zur Verfügung: Durch Kondensation des S_2O -haltigen Gases bei $-195,8^\circ\text{C}$ (fl. N_2) entsteht ein oranges bis dunkelrotes Kondensat. So lassen sich bereits 5 bis 10 % S_2O in einem Gasgemisch erkennen; mit steigendem S_2O -Gehalt vertieft sich die Farbe. Das rote Kondensat erfährt beim Auftauen zwischen -150 und -100°C einen charakteristischen Farbwechsel nach gelb [23, 55]; bei Zimmertemperatur bleibt neben SO_2 festes tiefgelbes Polyschwefeloxid zurück. Bei geringen S_2O -Mengen fällt das Polyschwefeloxid in der Kühlzelle als gelber bis weißgelber Ring an, der seinerseits ein sehr empfindlicher Hinweis auf S_2O ist, wenn man eine große Gasmenge kondensiert hat [19].

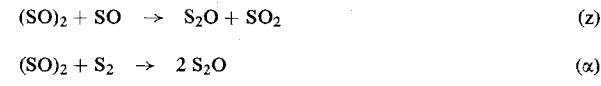
Eindeutig und besonders empfindlich ist der Nachweis durch das UV-Absorptionsspektrum, das bei einer Schichtdicke von 100 cm S_2O bis herab zu einem Partialdruck von 10^{-3} Torr nachzuweisen gestattet. Die intensivsten Banden liegen zwischen 2800 und 3200 Å [15, 40, 47a, 56].

Jones [47a] entdeckte im IR-Spektrum des S_2O , das er für S_2O_2 hielt, zwei Absorptionsgebiete bei 679 und 1165 cm^{-1} , die der S-S- bzw. S-O-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Die Deformationsschwingung liegt bei 387 cm^{-1} [53].

II. Bildung des S_2O

Dischwefelmonoxid ist auf zwei Wegen zugänglich:

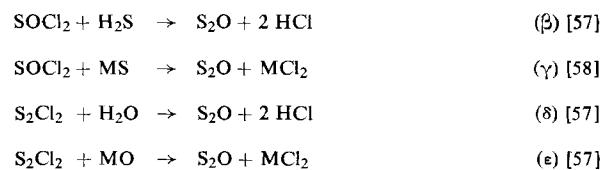
1. Durch Disproportionierung oder „Aufschwefelung“ von Schwefelmonoxid nach Gl. (z) bzw. Gl. (α).



[55] R. Steudel, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1963.

[56] H. Cordes, Z. Physik 105, 251 (1937).

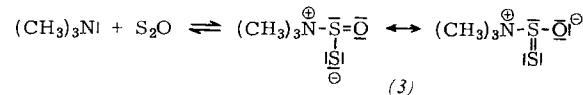
2. Durch direkte Synthese nach den Gleichungen (β) bis (ε).



Bei den Synthesen (γ) und (ε) werden die gasförmigen Komponenten Thionylchlorid oder Dischwefelchlorid bei ca. 1 Torr über die erhitzen Metallsulfide (z. B. Ag_2S , Sb_2S_3) bzw. Metalloxyde (z. B. Ag_2O , Sb_2O_3 , CdO) geleitet. Ein Teil des S_2O zerfällt am Metallsulfid unter SO_2 -Bildung [59]. Sind beide Reaktionspartner gasförmig, so lässt man das Gasgemisch bei ca. 1 Torr rasch durch einen heißen Ofen strömen und kondensiert danach in einer Kühlzelle. Die Reaktionen (β), (δ) und (ε) verlaufen nur unvollkommen. Dischwefelmonoxid konnte bisher nur neben SO_2 und in einer Reinheit bis zu 97 % erhalten werden [58].

III. Eigenschaften des S_2O

Die auffälligste Eigenschaft des Dischwefelmonoxids ist seine Polymerisationsfähigkeit, wodurch Phasengleichgewichte und damit die Charakterisierung der Substanz durch Schmelz- oder Siedepunkt verhindert werden. Das beim Kondensieren in flüssigem Stickstoff entstehende dunkelrote Kondensat verdankt seine Farbe wahrscheinlich dem eingefrorenen monomeren S_2O . Wie das analog gebaute SO_2 reagiert S_2O mit Trimethylamin zu einem kristallisierten Donator-Acceptor-Komplex (3), der mit seinen Komponenten im Gleichgewicht steht [60]. Die gelbe, feste Substanz (3) kondensiert aus



dem Gemisch der Komponenten bei 1 Torr und -30°C und ist bei dieser Temperatur einige Tage haltbar. Oberhalb -27°C kann das Addukt im Hochvakuum sublimiert werden. Im Dampf ist freies S_2O spektroskopisch nachweisbar; es liegt also ein in fester Phase „stabilisiertes“ S_2O vor. Der Komplex, der sich in trockenen, indifferenten organischen Lösungsmitteln (CHCl_3 , CS_2) intensiv gelb löst, zerfällt bei Zimmertemperatur in Schwefel, SO_2 und Amin, entsprechend dem Abbau von S-S-Bindungen durch Aminstickstoff [23]. Auch mit Triphenylphosphin scheint ein fester, stabiler S_2O -Komplex zu entstehen [61]. Aus BF_3 und S_2O entstehen wie im Fall des SO_2 nur sehr instabile Addukte [60].

Mit Stickstoff reagiert Dischwefelmonoxid nicht [18], mit Sauerstoff erst nach Zündung oder bei höherer Tem-

[57] P. W. Schenk, R. Steudel u. M. Töpfer, Z. Naturforsch. 19b, 535 (1964).

[58] P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 76, 97 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 61 (1964).

[59] B. S. Rao u. M. R. A. Rao, Current Sci. 12, 323 (1943).

[60] P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 75, 793 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 685 (1963).

[61] K.-D. Wiebusch, Dissertation, Universität Heidelberg, 1948.

phase etwa S_3O [42, 65]. Die Substanz ist röntgenamorph [1], das Molekulargewicht ist unbekannt. Nur ein kleiner Teil löst sich tiefgelb in Schwefelkohlenstoff [1, 72].

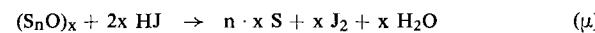
Nach *Murthy* [65] liegt nach dem Erwärmen des kondensierten S_2O auf $-30^\circ C$ reines, orangefarbenes S_2O vor, wenn man durch Überleiten von N_2 das Schwefeldioxyd entfernt, das von der Darstellung her dem S_2O beigemischt war. Diese Farbe war bei $-30^\circ C$ nicht reproduzierbar [23, 55]. Es muß bezweifelt werden, ob das SO_2 aus dem gelben Polymeren auf diese Weise quantitativ entfernt werden kann. Die Zusammensetzung $S:O = 2:1$ ist wohl zufällig [66] und kein Beweis für das Vorliegen des reinen Dischwefelmonoxys.

2. Darstellung durch Lösen von S_2O

Beim Einleiten von S_2O/SO_2 -Gemischen in gekühltes Chloroform oder Anisol polymerisiert das S_2O sofort. Die gelbe Lösung kann durch Einblasen von Stickstoff vom SO_2 befreit werden. Die gelöste Substanz hat dann bei einem Molgewicht zwischen 210 und etwa 380 die Zusammensetzung $S:O = 2,2:1-5,6:1$ und erweist sich damit als Polyschwefeloxyd [42, 44, 73].

Ungeachtet dessen beschreibt *Murthy* Reaktionen dieser Lösungen mit Wasser und Piperidin als „Reaktionen des S_2O^*

Die Polyschwefeloxyd-Lösungen oxydieren Jodwasserstoff stöchiometrisch zu Jod, gemäß Gl. (μ). Auf diese



Weise kann die Oxydationsstufe leicht titrimetrisch bestimmt werden [73, 76].

3. Darstellung durch Komprimieren des gasförmigen S_2O

Komprimiert man Dischwefelmonoxid auf etwa 40 Torr, so scheidet sich das Polyschwefeloxyd als Aerosol und als Film auf den Gefäßwänden ab [36]. Allerdings kann S_2O -Gas bei höheren Drucken im Gemisch mit Stickstoff oder Schwefeldioxyd gehandhabt werden, wenn sein Partialdruck entsprechend klein bleibt [1].

II. Polysulfanoxyde

(Wasserstoff enthaltende Polyschwefeloxyde)

1. Darstellung aus SO_2 und H_2S

H_2S und SO_2 reagieren in Gegenwart von H_2O -Spuren bei Zimmertemperatur oder darunter stets zu Polysulfanoxyden. Mischt man die feuchten Gase, so schlägt sich das Polysulfanoxyd auf den Gefäßwänden nieder [64], leitet man die Gase in gekühlte organische

[72] *W. Holst*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1960.

[73] *M. Goehring* u. *K.-D. Wiebusch*, Z. anorg. allg. Chem. 257, 227 (1948).

[74] *K. Sharada* u. *A. R. V. Murthy*, J. Indian Inst. Sci., 44, 49 (1962).

[75] *C. G. R. Nair* u. *A. R. V. Murthy*, Canad. J. Chem. 41, 898 (1963).

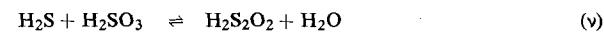
[76] *H. Stamm* u. *K.-D. Wiebusch*, Naturwissenschaften 32, 42 (1944).

Lösungsmittel ein, so entstehen Polysulfanoxyd-Lösungen, aus denen feste Polysulfanoxyde ausfallen können [73].

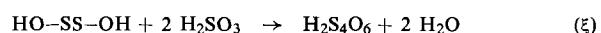
Wichtigster Vertreter dieser Gruppe ist der sogenannte „Wackenroder-Schwefel“, ein Polysulfanoxyd, das ausfällt, wenn man H_2S in kräftigem Strom in eisgekühltes, SO_2 -gesättigtes Wasser einleitet. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen im Vakuum bei 10^{-2} Torr und $0^\circ C$ hat das plastische gelbe Produkt die ungefähre Zusammensetzung $S:O:H \approx 5:1:1,1$ [41, 63]. Bei $-20^\circ C$ kann die Substanz einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden. Bei der thermischen Zersetzung im Vakuum entweichen SO_2 , S_2O und H_2O sowie eventuell etwas H_2S ; Schwefel bleibt zurück. Es ist danach nicht ausgeschlossen, daß ein Teil des Wasserstoffs in Form von eingeschlossenem Wasser gebunden ist [63, 77].

Die in organischen Lösungsmitteln gelben Lösungen, die zur Trübung und Fluoreszenz neigen, müssen durch Trocknen über P_2O_5 stabilisiert werden, da andernfalls Zersetzung zu SO_2 und S eintritt. Nach dem Entfernen noch vorhandener Synthesegase im Wasserstrahlvakuum lag die Zusammensetzung bei $S:O = 4:1-8:1$. Das Molgewicht wurde in einem Falle zu 360 bestimmt [73]. Beim Erwärmen disproportioniert das gelöste Polysulfanoxyd erwartungsgemäß in Schwefel und SO_2 [73]. Die gelben Lösungen oxydieren Stickstoffwasserstoffsaure zu N_2 und setzen aus einer Jodwasserstofflösung in Ameisensäure eine äquivalente Menge Jod frei [73]. Bei -10 bis $-15^\circ C$ erhält man aus H_2S und SO_2 in CCl_4 besonders sauerstoffreiche Polysulfanoxyde als intensiv gelbe Niederschläge, deren Zusammensetzung der Grenzformel $H(S_2O)_n SH$ recht nahe kommt und welche aus den Reaktionsgleichungen (ν), (ξ) und (π) abzuleiten ist [78].

Das Primärprodukt der Wackenroder-Reaktion ist nach unserer Ansicht – wie schon lange vermutet [79] –, Thioschweflige Säure, die mit H_2S und H_2SO_3 im Gleichgewicht steht [24, 41, 64, 80]. Die primär entstehende



unsymmetrische Form der Thioschwefligen Säure $HO-SO-SH$ lagert sich langsam in die symmetrische Form $HO-SS-OH$ um, die dann mit Schwefliger Säure zu Tetrathionsäure (5) kondensieren kann. (5) ist das erste Hauptprodukt der Wackenroderschen Reaktion [81]. Bei raschem Einleiten des H_2S in die SO_2 -Lö-



sung kondensiert ein Teil der in hoher Konzentration entstehenden unsymmetrischen Thioschwefligen Säure zu dem tiefgelben Polysulfanoxyd, welches ausfällt („Wackenroder-Schwefel“) [siehe Gl. (π)]. Daß die ideale Zusammensetzung des Polysulfanoxyds,

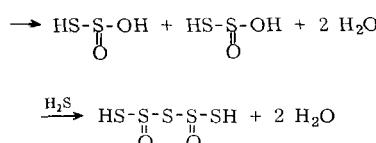
[77] *W. Kretschmer*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1962.

[78] *R. Ludwig*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1965.

[79] *R. Foerster* u. *A. Hornig*, Z. anorg. allg. Chem. 125, 86 (1922).

[80] *H. Stamm* u. *M. Goehring*, Naturwissenschaften 27, 317 (1939).

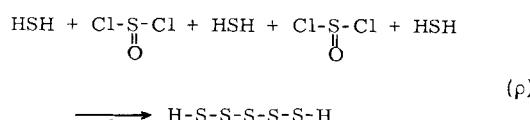
[81] *R. Krämer*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1964.



$\text{H}(\text{S}_2\text{O})_n\text{SH}$, nicht erreicht wird, liegt an seiner Wasserempfindlichkeit. Je weniger Wasser zugegen ist, um so sauerstoffreicher wird das Polysulfanoxyd. Das lokale Pulver ist bei -20°C einige Tage haltbar. Monomeres S_2O ist bei der Wackenroder-Reaktion nicht nachweisbar [24].

2. Darstellung aus SOCl_2 und H_2S

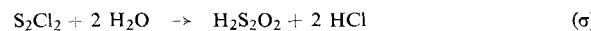
Flüssiges Thionylchlorid reagiert mit H_2S bei Zimmertemperatur nach Schema (o). Das gelbe, plastische Re-



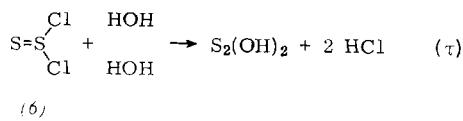
aktionsprodukt, das bisher für Schwefel gehalten wurde, konnte durch thermische Zersetzung im Vakuum und spektroskopischen Nachweis des entstandenen S_2O als Polysulfanoxyd identifiziert werden [57]. Leitet man H_2S in eine Lösung von $SOCl_2$ in absolutem Äther bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein, so fällt wieder Polysulfanoxyd als lockeres Pulver aus. Die Zusammensetzung eines so erhaltenen Produkts entsprach nach dem Trocknen im Vakuum etwa der Formel $H_2S_{14}O_3$. Die Kettenenden sind daher durch H, nicht aber Cl abgesättigt [78].

3. Darstellung aus S_2Cl_2 und H_2O

S_2Cl_2 wird, am besten gelöst in CCl_4 , mit Eiswasser hydrolysiert, wobei offenbar über Thioschweflige Säure wie bei der Wackenroder-Reaktion Polysulfanoxyd entsteht, gemäß Gl. (6) [57, 63].



Besonders augenfällig wäre die Analogie zur Wacker-Rieder-Reaktion, wenn das Dischwefeldichlorid nach Gl. (7) als Thio-thionylchlorid (6) reagieren könnte.



Die Synthesen von S_2O aus S_2Cl_2 -Dampf lassen die Existenz eines solchen Isomeren (6) im Gleichgewicht mit dem nachgewiesenen Dichlordinulfan $Cl-S-S-Cl$ vermuten. Auch verschiedene andere Reaktionen des S_2Cl_2 sprechen dafür [82]. Im Fall des S_2F_2 sind die beiden Isomeren dargestellt und durch IR- und MW-Spektrum charakterisiert worden [83, 84].

[82] Vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Schweißfel B, Lieferung 3. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963, S. 1765.

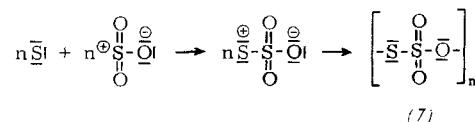
E. Dischwefeltrioxyd S_2O_3

I. Bildung des S_2O_3

Das blaugrüne feste Dischwerfelftrioxyd entsteht in heftiger Reaktion beim Eintragen von Schwefel in flüssiges Schwefelfeltrioxyd. Nach einigen Stunden wird die Substanz durch Dekantieren vom überschüssigen SO_3 getrennt; anhaftende SO_3 -Reste entfernt man im CO_2 -Strom [85] oder Wasserstrahlvakuum unter Ausschluß von Feuchtigkeit [77].

II. Konstitution des S_2O_3

Das Dischwefeltrioxyd soll als hochmolekulare Substanz (7) vorliegen [85], die durch Einlagerung von Schwefel in die Elektronenlücke der Lewis-Säure SO_3 entsteht.



Der Schwefel fungiert hier als Elektronendonator; er kann dementsprechend durch stärkere Donatoren verdrängt werden. So kann man S_2O_3 z. B. mit Pyridin zum Addukt Pyridin · SO_3 und Schwefel abbauen; der anfallende Schwefel ist dabei besonders reaktionsfähig [85]. Diese Reaktion und der Befund, daß ein aus radioaktivem elementarem Schwefel und SO_3 synthetisiertes S_2O_3 nach dem Abbau nur inaktives SO_3 liefert, während alle Aktivität im abgeschiedenen Schwefel auftritt, stützen die Konstitutionsformel (7) [86].

III. Eigenschaften des S_2O_3

Dischwelfeltrioxyd färbt sich leicht braun und ist nur bei -80°C unter CO_2 einige Stunden haltbar [85]. Es ist unlöslich in flüssigem Schwefeltrioxyd, löslich mit tiefblauer Farbe in rauchender Schwefelsäure. Ähnlich blaue Lösungen erhält man auch durch direktes Eintragen von Schwefel in rauchende Schwefelsäure.

In diesen Lösungen lassen sich je nach dem SO_3 -Gehalt zwei verschiedene Schwefelradikale durch ihr ESR-Spektrum nachweisen, und zwar eine blaue Verbindung bei hohem SO_3 -Gehalt und eine braune Substanz bei geringem SO_3 -Gehalt [87]. Aus vergleichenden Untersuchungen über das sichtbare, UV- und ESR-Spektrum der Schwefellösungen in Oleum wurde geschlossen, daß die blaue paramagnetische Substanz monomeres S_2O_3 ist, das langsam zum farblosen $(\text{S}_2\text{O}_3)_x$ polymerisiert. Die Lösungen entfärben sich nämlich beim Stehen, gelindes Erwärmen bringt jedoch die blaue Farbe wieder her vor [88]. Das braune Radikal der Lösungen geringen SO_3 -Gehalts soll den Radikalen in der S-Schmelze [89] ähneln.

[83] F. Seel u. R. Budenz, Chimia 17, 355 (1963); F. Seel u. H. D. Göltz, Z. anorg. allg. Chem. 327, 32 (1964).

[84] R. L. Kuczkowski, J. Amer. chem. Soc. 85, 3617 (1963).

[85] R. Appel u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 265, 312 (1952).

[86] R. Appel, Naturwissenschaften 40, 509 (1953).

[87] *D. J. E. Ingram u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1957, 2437.*

[88] M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1957, 2440.

[89] D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 78, 3279 (1956).

indem es eine Zwischenstufe zwischen dem S_2O_3 und dem beim Verdünnen der Schwefel/Oleum-Lösungen ausfallenden Schwefel darstellt.

Die Hydrolyse von S_2O_3 führt außer zu Schwefel nur zu H_2SO_4 und H_2SO_3 , etwa im Verhältnis 5:1. Die schweflige Säure entsteht durch Reduktion von SO_3 durch elementaren Schwefel [85].

Bei der thermischen Zersetzung des festen Dischwertetrioxyds bei Temperaturen bis 150 °C entstehen Schwefel, SO_2 und SO_3 [85]. Schon früh ist vermutet worden, daß intermediär SO auftritt, das danach nach Gl. (a) zerfällt [90]. Das Experiment brachte jedoch keinen Hinweis auf niedere Schwefeloxide als Zwischenprodukte [24]. Es wurde dabei versucht, Schwefelmonoxid UV-spektroskopisch durch sein Folgeprodukt S_2O zu er-

[90] L. Wöhler u. O. Wegwitz, Z. anorg. allg. Chem. 213, 129 (1933).

kennen. Eine neuerliche Prüfung, die im Hinblick auf einen anders lautenden Befund [91] vorgenommen wurde, bestätigte die früheren Ergebnisse, indem weder das S_2O -Spektrum noch ein Polyschwefeloxyd-Rückstand beim Verdampfen der kondensierten Gase entdeckt werden konnten [77].

Man darf daher annehmen, daß der Zerfall nach Gleichung (φ)



erfolgt, wobei der besonders reaktionsfähige Schwefel einen Teil des S_2O_3 zu SO_2 reduziert [Reaktion (x)].



Eingegangen am 7. Dezember 1964 [A 441]

[91] A. R. V. Murthy, Nature (London) 168, 475 (1951).

Die Prostaglandine

VON DR. B. SAMUELSSON

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, KAROLINSKA INSTITUTET, STOCKHOLM (SCHWEDEN)

Die Prostaglandine, die in vielen Geweben zahlreicher Tierarten vorkommen, sind lipoidlösliche C_{20} -Carbonsäuren. Sie enthalten einen fünfgliedrigen Ring, eine Oxo- und zwei Hydroxygruppen (oder drei Hydroxygruppen), außerdem eine bis drei Doppelbindungen. Die Strukturaufklärung gelang durch eine Kombination chemischer, radiochemischer und physikalischer Methoden mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Im Organismus bilden sich die Prostaglandine aus essentiellen Fettsäuren. Die Prostaglandine stimulieren die glatte Muskulatur und wirken auf den Fettstoffwechsel ein.

Einleitung

Goldblatt [1, 2] und von Euler [3] wiesen 1933–1934 unabhängig voneinander einen gefäßweiternden und die glatte Muskulatur stimulierenden Stoff in der menschlichen Samenflüssigkeit und in der Gl. vesicularis des Schafs nach. Von Euler zeigte auch, daß der neue Faktor – Prostaglandin – lipoidlöslich und sauer ist [4–7].

1957 isolierten Bergström und Sjövall zwei biologisch aktive kristalline Verbindungen aus der Gl. vesicularis des Schafs, PGE_1 und $PGF_{1\alpha}$ [8–10]. PGE_1 wirkt stark gefäßweiternd (vasodepressorisch) und regt die glatte Muskulatur kräftig an, während $PGF_{1\alpha}$ nur die Muskeln

[1] M. W. Goldblatt, Chem. and Ind. 52, 1056 (1933).

[2] M. W. Goldblatt, J. Physiology 84, 208 (1935).

[3] U. S. v. Euler, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 175, 78 (1934).

[4] U. S. v. Euler, Klin. Wschr. 33, 1182 (1935).

[5] U. S. v. Euler, J. Physiology 88, 213 (1936).

[6] U. S. v. Euler u. S. Hammarström, Skand. Arch. Physiol. 77, 96 (1937).

[7] U. S. v. Euler, Skand. Arch. Physiol. 81, 65 (1939).

[8] S. Bergström u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 11, 1086 (1957).

[9] S. Bergström u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 14, 1693 (1960).

[10] S. Bergström u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 14, 1701 (1960).

stimuliert. Später wurden aus dem gleichen Gewebe noch PGE_2 und PGE_3 mit ähnlicher biologischer Aktivität isoliert [11]. Die Prostaglandine, die in tierischen Geweben weit verbreitet sind, gehen aus dem Stoffwechsel der essentiellen Fettsäuren hervor.

I. Die Chemie der Prostaglandine

Mehrere physikalische Methoden erbrachten den Nachweis, daß das Prostaglandin PGE_1 (1) eine C_{20} -Carbonsäure ($C_{20}H_{34}O_5$) mit zwei Hydroxylgruppen, einer Oxogruppe in einem fünfgliedrigen Ring und einer trans-Doppelbindung ist. PGE_1 (1) liefert mit 1N NaOH bei 37 °C die Verbindung (2) (PGE_1-278), $\lambda_{max} = 278 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 26800$ (Äthanol) [12, 13]. Der

[11] S. Bergström, F. Dressler, R. Ryhage, B. Samuelsson u. J. Sjövall, Ark. Kemi 19, 563 (1962).

[12] S. Bergström, R. Ryhage, B. Samuelsson u. J. Sjövall, Acta chem. scand. 16, 501 (1962).

[13] S. Bergström, R. Ryhage, B. Samuelsson u. J. Sjövall, J. biol. Chemistry 238, 3555 (1963).