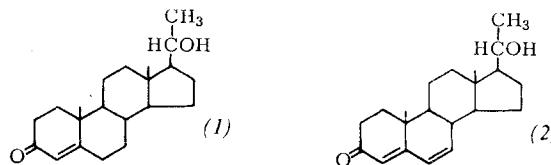


Nach Lage und Feinstruktur des Maximums bei 331 nm sollte ein  $\Delta^4$ -3-Ketosteroid vorliegen<sup>[6]</sup>. Übereinstimmend hiermit fanden wir im Massenspektrum eine für ein solches Steroid charakteristische Spalte bei  $m/e = 124$ <sup>[7]</sup>. Durch Vergleich mit dem Massenspektrum eines Steroids, das wir aus den Prothorakalwehrdrüsen des Schwimmkäfers *Acilius sulcatus* isoliert hatten<sup>[5]</sup>, konnte das *Dytiscus*-Steroid mit der Masse 316 als  $20\alpha$ -Hydroxy-4-pregn-3-on (1) identifiziert werden.

Die Vermutung, daß das zweite Nebensteroid wie bei *Acilius sulcatus* und *Cybister lateralimarginalis*<sup>[8]</sup> die entsprechende



6-Dehydro-Verbindung ist, wurde IR-spektroskopisch bestätigt. Dieses  $20\alpha$ -Hydroxy-4,6-pregnadien-3-on (Cypisteron) (2) liegt aber neben (1) nur in verschwindend kleiner Menge vor.

Eingegangen am 24. Juli 1967 [Z 584]

[\*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dipl.-Chem. D. Hotz  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 4

[1] 29. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe. — 28. Mitteilung: H. Schildknecht, H. Winkler, D. Krauß u. U. Maschwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. Wiechert (Fa. Schering, Berlin) danken wir für Substanzproben.

[3] H. Schildknecht, R. Siewert u. U. Maschwitz, Angew. Chem. 78, 392 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 421 (1966).

[4] H. Schildknecht: Symposium über tierische Gifte, São Paulo 1966, im Druck.

[5] H. Schildknecht, D. Hotz u. U. Maschwitz, Z. Naturforsch., im Druck.

[6] L. Velluz u. M. Legrand, Angew. Chem. 73, 603 (1961).

[7] R. H. Shapiro u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 86, 2825 (1964).

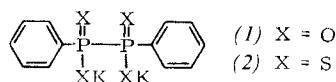
[8] H. Schildknecht, R. Siewert u. U. Maschwitz, Liebigs Ann. Chem. 703, 182 (1967).

## Dikalium-diphenylhypophosphonat und Dikalium-diphenyltetrathiohypophosphonat

Von E. Fluck und H. Binder [\*]

Hypophosphonsäuren sowie Tetrathiohypophosphonsäuren und ihre Derivate waren bislang unbekannt.

Die Darstellung der Kaliumsalze der Diphenylhypophosphonsäure (1) und der Diphenyltetrathiohypophosphonsäure (2) gelang uns durch Reduktion des Phenylphosphonsäureanhydrids  $[C_6H_5PO_2]_n$  ( $n = 2$  oder  $3$ )<sup>[1]</sup> (3) bzw. des Phenylthiophosphonsäureanhydrids  $[C_6H_5PS_2]_2$ <sup>[3]</sup> (4) mit elementarem Kalium.



Setzt man einer Lösung von 3,9 g (0,1 Grammatom) Kalium in 100 ml flüssigem Ammoniak 14,0 g (0,05 mol) Phenylphosphonsäureanhydrid zu, so verschwindet die blaue Farbe rasch. Nach dem Abdampfen des Solvens kann (1) aus dem Rückstand mit 80-proz. Äthanol herausgelöst werden. Beim Einengen der Lösung fällt (1) in Form farbloser, leicht wasierlicher Nadeln aus. Ausbeute 47,5 %. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum tritt ein Singulett auf, das die Äquivalenz der

Phosphoratome beweist. Chemische Verschiebung (bezogen auf 85-proz. wäßrige  $H_3PO_4$ ):  $\delta_P = -5,2$  ppm.

Die Reduktion des Phenylthiophosphonsäure-anhydrids<sup>[3]</sup> gelingt, wenn man es in eine Lösung von Kalium in Phosphorsäure-tris-dimethylamid einträgt, z.B. 17,2 g (0,05 mol) Anhydrid in eine Lösung von 3,9 g (0,1 Grammatom) Kalium in 50 ml  $OP[CH_3]_2$ . Unter Erwärmung hellt sich die anfänglich blaue Farbe auf, bis nach etwa 30 min eine klare farblose Lösung entstanden ist. Nach dem Abdampfen des Phosphorsäure-tris-dimethylamids im Vakuum bleibt (2) als hellgelbes Produkt zurück, das aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 35 %. Die chemische Verschiebung des im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum auftretenden Singulets beträgt  $\delta_P = -95,2$  ppm.

Aus den Kaliumsalzen lassen sich mit verd.  $HNO_3$  die freien Säuren gewinnen<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 31. Juli 1967 [Z 587]

[\*] Prof. Dr. E. Fluck und Dr. H. Binder  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 4

[1] E. Cherbuliez, B. Baebler, F. Hunkeler u. J. Rabinowitz, Helv. chim. Acta 44, 1812 (1961).

[2] E. Fluck u. H. Binder, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] R. Cölln u. G. Schrader, DBP. 1099535 (1961); vgl. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Verlag Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XII/1, S. 616.

## Schwefel- und Selenadsorbat auf Platinelektroden in saurem und alkalischem Elektrolyten

Von H. Binder, A. Köhling und G. Sandstede [\*]

Da die Eigenschaften von Katalysatoren durch Adsorbate beeinflußt werden können, ist es von Interesse, die Bedingungen kennenzulernen, unter denen adsorbierte Substanzen auf der Katalysatoroberfläche existent sind. Zur Untersuchung der Adsorption von Schwefel und Selen an Platin wendeten wir die potentiodynamische Dreiecksspannungsmethode an. Eine poröse Platinelektrode<sup>[1]</sup> (Raney-Platin) wird in einer Halbzellen-Meßanordnung (Abb. 1) einer stetig steigenden Bezugsspannung (gegen eine reversible Wasserstoff-Bezugs-

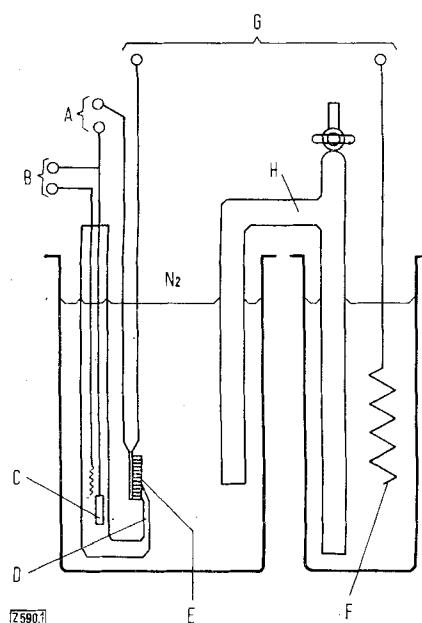


Abb. 1. Halbzelle für potentiodynamische Messungen. A: stetig steigende oder fallende Bezugsspannung; B: elektrolytische  $H_2$ -Erzeugung für die  $H_2$ -Bezugselektrode; C:  $H_2$ -Bezugselektrode; D: Kapillare; E: Meßelektrode; F: Gegenelektrode; G: aufgrund der Änderung der Bezugsspannung fließender anodischer oder kathodischer Strom; H: Elektrolytbrücke.

elektrode in demselben Elektrolyten) bis zu einem vorgegebenen Wert (ca. 1300 mV) und anschließend einer stetig fallenden Spannung ausgesetzt. Der dabei fließende anodische oder kathodische Strom wird als Funktion der Bezugsspannung registriert (Abb. 2).

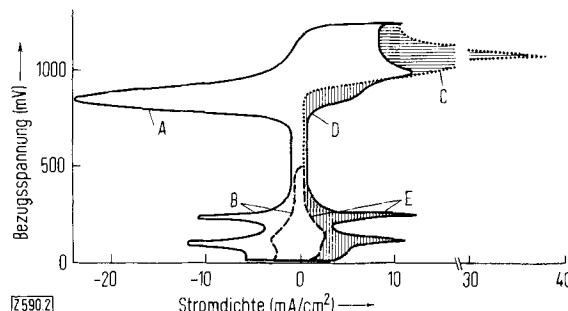


Abb. 2. Periodische Stromspannungskurven einer Platinelektrode mit und ohne Selenadsorbat und potentiodynamische Kurve der Oxidation des Selenadsorbats.

— ohne Se-Adsorbat; - - - mit Se-Adsorbat; . . . . Oxidation des Se-Adsorbats.  
Elektrolyt: 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 90 °C. Bezugsspannungsänderung 40 mV/min.

Die Schraffur bedeutet: Differenz der Ladungsmengen.  
Akkumulierte Reduktion des Q-Akkordanteils: Reduktionsdiagramm

A: kathodische Reduktion des O-Adsorbats; B: kathodische Reduktion (Entladung) von H<sup>+</sup>-Ionen unter Bildung des H-Adsorbats; C: anodische Oxidation des Se-Adsorbats; D: anodische Oxidation des Wassers unter Bildung des O-Adsorbats; E: anodische Oxidation des H-Adsorbats.

Auf der Platinoberfläche befindet sich in vielen sauren und alkalischen Elektrolyten bei 0 mV ein monatomares Wasserstoffsorbat, das sich reversibel erzeugen und entfernen lässt. Bei ca. 1300 mV befindet sich auf der Platinoberfläche ein monatomares Sauerstoffadsorbat. Die  $O_{ad}$ -Bildung beginnt in Säure bei 800 mV durch Übertritt von Elektronen aus adsorbierten Wassermolekülen und in Lauge bei 550 mV durch Übertritt von Elektronen aus adsorbierten Hydroxid-Ionen. Die Reduktion des Sauerstoffadsorbats tritt bei niedrigerer Bezugsspannung ein als die Bildung des Adsorbats.

Schwefel- oder Selenatome können an der Platinoberfläche bis zu monatomarer Bedeckung adsorbiert werden. Die vom Schwefel oder Selen bedeckten Oberflächen-Platinatome sind für die Wasserstoffadsorption blockiert. Der Bedeckungsgrad lässt sich durch Vergleich der Elektrizitätsmengen (Fläche der Kurven von 0 bis 500 mV) ermitteln, die zum Abscheiden oder Entfernen der  $H_{ad}$ -Schicht mit und ohne S<sub>ad</sub>- bzw. Se<sub>ad</sub>-Schicht benötigt werden (Abb. 2). Die Adsorption des Schwefels kann erreicht werden durch Einbringen der Elektrode in Schwefeldampf, Schwefellösung, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoffgas oder Natriumsulfidlösung sowie durch kathodische Reduktion von Schwefelsäure, schwefliger Säure oder Sulfatlösung. Selen kann aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure adsorbiert werden, indem man diese geringfügig verdünnt. Entsprechend gelingt die Adsorption anderer Elemente.

Die Adsorbatschichten lassen sich anodisch oxidieren (Abb. 2). Zur vollständigen Oxidation des Schwefels muß man die Elektrode etwa eine Stunde (bei Selen mehrere Stunden) bei einer Bezugsspannung oberhalb 1200 mV belassen. Die benötigte Elektrizitätsmenge ist etwa viermal so groß wie die, welche zur Oxidation der bei der Adsorption des Schwefels oder Selens verdrängten  $H_{ad}$ -Menge benötigt wird. Daraus folgern wir, daß je Oberflächen-Platinatom ein Schwefel- oder Selenatom adsorbiert ist, das mit vier Oxidationsäquivalenten zu  $SO_2$  bzw.  $SeO_2$  oxidiert wird. In Säure ist das Schwefeladsorbat bei 70 °C bis zu einer Bezugsspannung von etwa 650 mV beständig [2]. Dieser Wert liegt 200 mV über der Standard-Bezugsspannung der Oxidation (Normalpotential) von Schwefel in Säure. In Kaliumhydroxid-Lösung beginnt die Oxidation bei ca. 450 mV (Thermodynamisch ist Schwefel in Lauge überhaupt nicht beständig!). Selen wird in Schwefelsäure erst ab ca. 900 mV oxidiert (Abb. 2); die

Standard-Bezugsspannung beträgt 740 mV. Verschiedene Bedeckungsgrade erzielt man am einfachsten durch partielle Oxidation einer vollständigen Schicht.

Neben vielen Vergiftungserscheinungen durch die beschriebenen Adsorbate ist kürzlich auch die Beschleunigung<sup>[2]</sup> von Reaktionen beobachtet worden: Zersetzung von Ameisensäure, Reformierung von Kohlenmonoxid sowie deren anodische Oxidation.

Eingegangen am 3. April und 24. Juli 1967 [Z 590]

[\*] Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling und Dr. G. Sandstede  
Battelle-Institut e.V.

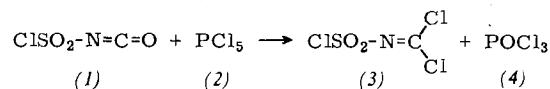
[1] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Advanced Energy Conversion 6, 135 (1966).

[2] H. Binder, A. Köhling u. G. Sandstede, Advanced Energy Conversion (im Druck); Nature (London) 214, 268 (1967); Angew. Chem. 79, 477 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 471 (1967).

## Darstellung von *N*-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid und *N*-Dichlormethylen-sulfonylfluoridamid<sup>[1]</sup>

Von *H. W. Roesky* und *U. Biermann* [\*]

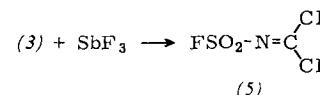
Sulfonylchloridisocyanat (1)<sup>[2]</sup> reagiert mit Phosphor-pentachlorid (2) zu *N*-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid (3).



Man erhitzt 0,1 mol (1) und 0,1 mol (2) in einem dickwändigen geschlossenen Glasrohr 1,5 Std. auf 210 °C. Die Rohre können bei Raumtemperatur ohne Kühlung geöffnet werden. (1) und (4) werden unter Normaldruck abdestilliert, während (3) im Wasserstrahlvakuum destilliert,  $K_p = 71-72$  °C/15–16 Torr, 32–33 °C/0,2 Torr. Ausbeute: 10 %. (3) ist zunächst mit  $(\text{CNCI})_3$  verunreinigt und lässt sich nur durch mehrmalige Destillationen rein gewinnen.

Das Massenspektrum von (3) enthält neben dem Molekülion bei  $m/e = 195$  die folgenden Bruchstücke:  $\text{SO}_2\text{NCCl}_2$  (160),  $\text{SO}_2\text{Cl}$  (99),  $\text{NCCl}_2$  (96),  $\text{SO}_2$  (64),  $\text{NCCl}$  (61),  $\text{SO}$  (48),  $\text{CCl}_2$  (47). Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KBr}$ -Bereich Absorbtionen bei  $1608, 1570, 1402, 1180, 940, 790, 627, 593, 550, 530 \text{ cm}^{-1}$ . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1608 und 1570 (infolge von Fermi-Aufspaltung),  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$  1402,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$  1180,  $\nu_{\text{as}}(\text{CCl})$  940,  $\nu_{\text{s}}(\text{CCl})$  790,  $\nu(\text{S}-\text{N})$  627,  $\nu(\text{S}-\text{Cl})$  593 und Deformationsschwingungen.

Mit Antimontrifluorid reagiert (3) zum *N*-Dichlormethylen-sulfonylfluoridamid (5).



Man erhitzt 0,3 mol (3) mit überschüssigem  $SbF_3$  ( $SbCl_5$  als Katalysator) 2 Std. auf 60 °C und 2 Std. auf 85 °C. Anschließend destilliert man im Ölpumpenvakuum. (5) sammelt sich in einer Kältefalle (flüssiger Stickstoff) und wird erneut fraktioniert. Rohausbeute: 0,2 mol, Reinausbeute ( $K_p = 114$  bis 115 °C) 0,05 mol. Die Verbindung (5) kann auch aus Sulfonylfluoridisocyanat und Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr mit 5 % Ausbeute hergestellt werden.

Das IR-Spektrum von (5) zeigt folgende Absorptionsen: 1615, 1440, 1220, 950, 850, 798, 628, 570, 500  $\text{cm}^{-1}$ . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet:  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1615,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$  1440,  $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$  1220,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{Cl})$  950,  $\nu(\text{SF})$  850,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{Cl})$  798,  $\nu(\text{SN})$  628 und Deformationsschwingungen.