

10. Zusammenfassung

Viele andere Anwendungen der Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie sind zu erwarten, z.B. bei der Titration von Kolloiden, photometrischen Titration in trüber Lösung, Kapillar-Spektrophotometrie^[12], Ermittlung von Komplexbildungskonstanten durch Ligandenaustausch-Reaktionen sowie der Untersuchung von katalytischen, Fluoreszenz- oder photochemischen Reaktionen. Gegenwärtig ist sie nicht nur in der analytischen Chemie von Nutzen, sondern auch bei der Prozeßkontrolle in der industriellen Chemie. Beispielsweise hat sich diese Methode schon zur Qualitätskontrolle von Tinten, Thermopapieren, photochromen Materialien^[16], pharmazeutischen Produkten und industriellem Abfall bewährt.

Im allgemeinen erweist sich die Anwendung der Doppelwellenlängen-Technik als sehr einfach, doch werden die Messungen an einigen chemischen Reaktionen bei geringen Absorptio nen erheblich von der Temperatur beeinflußt. Daher ist eine Temperaturkontrolle im Küvettenteil ratsam.

Auf dem Gebiet der allgemeinen analytischen Spektrophotometrie übertrifft die Doppelwellenlängen-Spektrophotometrie die konventionellen UV/VIS-Techniken bei weitem, indem sie deren Selektivitäts- und Empfindlichkeitsgrenzen überwindet. Die folgende Literaturzusammenstellung ist repräsentativ, nicht umfassend. Ein vollständigeres Verzeichnis ist von unserem Laboratorium erhältlich.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Das Thionitrosylkation NS^+ als Synthesereagens^[**]

Von Rüdiger Mews^[*]

Professor Oskar Glemser zum 65. Geburtstag gewidmet

Durch Umsetzung von Thiazylfluorid NSF mit Lewis-Säuren MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) erhielten Glemser und Koch^[11] die Thio-

[*] Dr. R. Mews

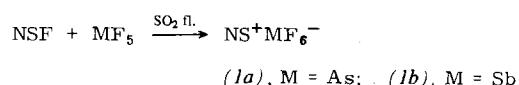
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 22. Juni 1976 [A 137]
Übersetzt von Dr. Peter Puster, Ludwigshafen

- [1] B. Chance, Rev. Sci. Instrum. 22, 634 (1951).
- [2] B. Chance, Science 120, 767 (1954).
- [3] S. Shibata, M. Furukawa u. K. Goto, Anal. Chim. Acta 46, 271 (1969).
- [4] S. Shibata u. M. Furukawa, Kagaku To Kogyo (Tokyo) 23, 668 (1970).
- [5] S. Shibata, M. Furukawa u. K. Goto, Anal. Chim. Acta 53, 369 (1971).
- [6] S. Shibata, M. Furukawa u. K. Goto, XVI. Colloquium Spectroscopicum Internationale, Heidelberg 1971, Prepr. Vol. I, S. 114.
- [7] S. Shibata, K. Goto u. Y. Ishiguro, Anal. Chim. Acta 62, 305 (1972).
- [8] S. Shibata, M. Furukawa u. K. Goto, Anal. Chim. Acta 65, 49 (1973).
- [9] S. Shibata u. M. Furukawa, Bunseki Kagaku 23, 1545 (1974).
- [10] S. Shibata, M. Furukawa u. T. Honkawa, Anal. Chim. Acta 78, 487 (1975).
- [11] S. Shibata, M. Furukawa u. R. Nakashima, Anal. Chim. Acta 81, 206 (1976).
- [12] S. Shibata, M. Furukawa u. Y. Ishiguro, 24th Annu. Meet. Jpn. Soc. Anal. Chem., Prepr. S. 104 (1975).
- [13] T. Inoue, M. Tatsuzawa, Mei-Shen Lo u. Y. Tanaka, Bunseki Kagaku 23, 1289 (1974).
- [14] T. Kato, H. Kuzuya u. T. Nagatsu, Biochem. Med. 10, 320 (1974).
- [15] M. Sanyal, V. Sitakara Rao u. K. B. De, Z. Anal. Chem. 271, 208 (1974).
- [16] J. Porro, Anal. Chem. 44, 93 A (1972).
- [17] Y. Morita, K. Ogure u. A. Nomura, Bunseki Kagaku 22, 1147 (1973).
- [18] H. Yamamoto, T. Kurita, J. Suzuki, M. Taira u. H. Makabe, Bunseki Kagaku 23, 133 (1974).
- [19] L. J. Saidel, Arch. Biochem. Biophys. 54, 185 (1955).
- [20] A. T. Giese u. C. S. French, Appl. Spectrosc. 9, 78 (1955).
- [21] T. Yoneda u. Y. Morita, Bunseki Kagaku 22, 1028 (1973).
- [22] S. Maeda, H. Kobayashi u. K. Ueno, Bunseki Kagaku 22, 1365 (1973).
- [23] T. Honkawa, Anal. Lett. 7, 575 (1974).
- [24] T. Honkawa, Anal. Lett. 8, 901 (1975).
- [25] D. T. Williams u. R. N. Hager Jr., Appl. Opt. 9, 1597 (1970).
- [26] E. C. Olson u. C. D. Alway, Anal. Chem. 32, 370 (1960).
- [27] T. Togo, I. Yoshida, H. Kobayashi u. K. Ueno, 37th Symp. Anal. Chem. (Jpn. Soc. Anal. Chem.), Prepr. S. 97 (1976).

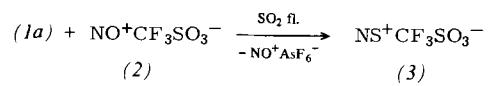
nitosylverbindungen („Thiazylsalze“) $\text{NS}^+ \text{MF}_6^-$ (1). Für präparative Zwecke lassen sich diese Salze am besten in flüssigem Schwefeldioxid darstellen; die Reinigung von (1a) gelingt durch Sublimation im Ölumpenvakuum (40°C), von (1b) durch Erhitzen auf 100°C und Umkristallisation des Rückstandes aus $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ ^[2].



Das Kation in (1) wird leicht von Anionen oder Nucleophilen angegriffen. Ohne Reaktionspartner in trockenen Glasgefäßen sind die Salze (1) unbegrenzt stabil.

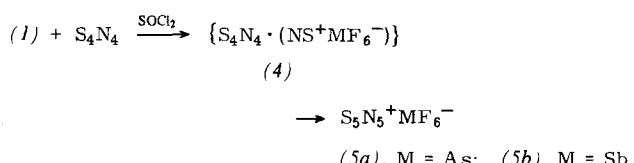
Drei Reaktionsmöglichkeiten sind bisher von uns untersucht worden:

1. Umsetzung des Thionitrosylkations mit Anionen:



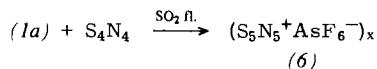
Das farblose Produkt (3), $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$, ist extrem hydrolyseempfindlich. Aus dem Vergleich der Raman-Spektren von (2) und (3) schließen wir auf die ionische Struktur des Festkörpers ($\nu\text{SN} 1443 \text{ cm}^{-1}$). Die gute Sublimierbarkeit von (3) zeigt, daß die Verbindung zumindest in der Gasphase als Monomer vorliegt.

2. Umsetzung des Thionitrosylkations mit Nucleophilen^[3]:



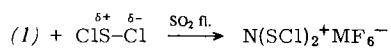
Durch Einschub einer SN-Einheit in S_4N_4 entstehen die gelben Pentathiazylsalze (5a) und (5b), $F_p=267$ bzw. $175^\circ C$, in Ausbeuten von 80 %. Über die Natur des Primärprodukts (4) lassen sich keine Aussagen machen, neben einer einfachen Addition des Nucleophils an den Schwefel von (1) sind auch Cycloadditionsprodukte denkbar.

In flüssigem SO_2 ergibt die Reaktion neben anderen noch nicht identifizierten Substanzen einen schwarzen Festkörper (6), Zers. $110^\circ C$.



Bei der Elementaranalyse findet man die Zusammensetzung $S_5N_5^+AsF_6^-$, das IR-Spektrum zeigt starke Banden bei 700 ($\nu_3 AsF_6^-$) und 850 cm^{-1} (br). Letztere deutet darauf hin, daß (6) polymer vorliegt. Durch Änderung der Stöchiometrie läßt sich das Verhältnis (NS):AsF₆ in (6) variieren, seine Verkleinerung (Erhöhung der Ladung des Polymers) geht mit einer Verschiebung von νNS zu höheren Wellenzahlen einher.

3. Reaktion des Thionitrosylkations mit polaren Bindungen:



(7a), M = As; (7b), M = Sb

Die erstmalige Synthese des Kations in (7) gelang aus NSF_3 und BCl_3 ^[4], und es ist auch aus SCl_2 , $(NSCl)_3$ und MCl_3 erhältlich^[5]. Nach der hier beschriebenen Bildungsweise können die Verbindungen (7) als Derivate von $CISN=SCl_2$ oder $CISN=SClF$ angesehen werden; Umsetzungen von (7) mit $NOCl$ führen allerdings nur zu Zersetzungprodukten. Die Reaktion von (1) mit SCl_2 läßt sich für Sulfenylchloride verallgemeinern, aus CF_3SCl bzw. $(CF_3)_2C=N-SCl$ und (1) konnten die Salze $[CF_3NSCl]^+MF_6^-$ und $[(CF_3)_2C=N-NSCl]^+MF_6^-$ dargestellt werden^[6].

Experimentelles

Zur Darstellung von Thionitrosyl-trifluormethansulfonat (3) wird (1a) mit einem geringen Überschuß (2) 24 h bei Raumtemperatur in flüssigem SO_2 gerührt. Nach Abziehen des SO_2 kann aus dem Rückstand (3) durch Sublimation isoliert werden.

Zur Synthese der Pentathiazylsalze (5) werden (1) und S_4N_4 (Molverhältnis 1:1) in $SOCl_2$ bei Raumtemperatur so lange gerührt, bis die anfangs dunkle Lösung über dem ausfallenden Salz gelb wird. (5) wird durch Filtration abgetrennt und mit $SOCl_2$ gewaschen. – Bei der analogen Umsetzung in SO_2 bildet sich in mehreren Tagen das in SO_2 unlösliche (6), das durch Waschen mit diesem Lösungsmittel von Nebenprodukten befreit wird (Ausbeute ca. 60 %).

Die Verbindungen (7) bilden sich in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur (Reaktionsdauer ca. 10 h). Das Lösungsmittel und ein geringer Überschuß an Sulfenylchlorid werden im Vakuum entfernt. Die Salze bleiben analysenrein zurück (Ausbeute quantitativ).

Eingegangen am 30. Juni 1976 [Z 551]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 31967-65-4 / (1b): 34770-46-2 / (2): 51637-52-6 / (3): 60525-76-0 /
(5a): 60537-78-2 / (5b): 60537-79-3 / (6): 60537-77-1 /
(7a): 60563-08-8 / (7b): 60563-09-9 / S_4N_4 : 28950-34-7 /
 $ClSCI$: 10545-99-0.

[1] O. Glemser u. W. Koch, Angew. Chem. 83, 145 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 127 (1971); An. Asoc. Quim. Argent. 59, 127 (1971).
[2] Raman-Spektrum von $NS^+SbF_6^-$: 1448 (ν_{SN}), 657 ($\nu_1 SbF_6$), 563 ($\nu_2 SbF_6$), 284 cm^{-1} ($\nu_3 SbF_6$).

[3] Für die Darstellung der Pentathiazylsalze (5) aus S_4N_4 , $(NSCl)_3$ und MCl_3 bzw. MCl_5 in $SOCl_2$ wurde das NS^+ -Ion als Zwischenprodukt postuliert [A. J. Banister u. H. G. Clarke, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2661], seine Isolierung ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich.

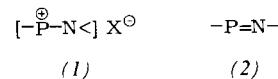
- [4] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener u. E. Kindler, Angew. Chem. 81, 568 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 598 (1969).
- [5] O. Glemser u. J. Wegener, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 623 (1971).
- [6] R. Mews, H. Steinbeißer u. J. Varwig, noch unveröffentlicht.

1,3,2λ²,4-Diazaphosphoniaaluminatacyclobutan: Ein cyclisches Zwitterion mit zweifach koordiniertem Phosphor^[1]

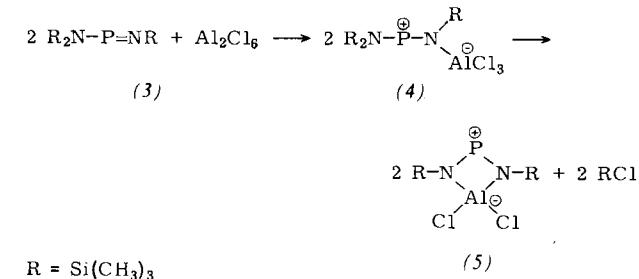
Von Edgar Niecke und Rainer Kröher^[*]

Professor Oskar Glemser zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor sind in Form der Aminophosphonium-Salze (1) und der Iminophosphane (2) bekannt.

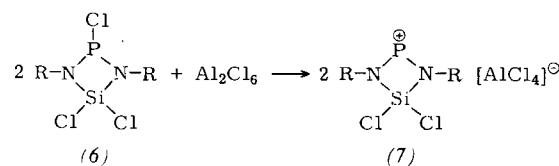


Durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)amino(trimethylsilylimino)phosphan (3) mit Aluminiumtrichlorid ist uns jetzt die Synthese der zwitterionischen Verbindungen (4) und (5) gelungen.



(4) und (5) sind farblose und extrem hydrolyseempfindliche Festkörper. (4) geht bereits oberhalb $40^\circ C$ merklich in (5) über, das seinerseits bemerkenswert thermostabil ($F_p=103^\circ C$) ist. Viergliedrige Phosphor-Heterocyclen mit zwitterionischer Struktur waren bislang nur vom vier- und sechsfach koordinierten Phosphor bekannt^[2].

Die zwitterionische Struktur der Verbindungen wird belegt durch die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Resonanzsignals beim Übergang von (3) [$\delta = -325.5\text{ ppm}$ ^[3]] nach (4) [$\delta = -450.4\text{ ppm}$] sowie beim Vergleich von (5) [$\delta = -379.3\text{ ppm}$] mit dem isoelektronischen 1,3,2,4-Diazaphosphacyclobutan-2-ylum-Kation (7) [$\delta = -343.1\text{ ppm}$], einem Vertreter der Verbindungsklasse (1). Die Verbindung (7) konnte aus dem Chlorophosphan (6)^[4] durch Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid gewonnen werden.



Mit *tert*-Butylazid reagiert (5) zum Spiroheterocyclus (9), der als P—N-Cycloadditionsprodukt aus dem Iminophosphoran (8) und *tert*-Butylazid anzusehen ist. Der Versuch, durch thermische Belastung des Adduktes (9) die dreifach koordinierte Phosphor-Verbindung (8) freizusetzen, blieb ohne Erfolg.

[*] Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. R. Kröher
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen