Zinkamalgam und am Cadmium eine höhere Spannung benötigt wird als für die Umsetzung des Ketons (Säure mit Aceton). Propylen ist bei der Elektrolyse nicht entstanden. Wie zu erwarten, gelang es weder an Quecksilber- noch an amalgamierten Zinkelektroden, eine Reduktion von Isopropylalkohol oder Pinakon zu Kohlenwasserstoffen herbeizuführen.

Damit ist der Übergang von der „normalen" Reduktion mit nascierendem oder elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff zur *Clemmensen*-Reduktion mit starker Überspannung des Wasserstoffs am amalgamierten Zink klar aufgezeichnet. Da nun stets an Metalloberflächen mehr oder weniger große Überspannungseffekte auftreten, kommt der *Clemmensen*-Reduktion eine ganz allgemeine Bedeutung zu. Sie verwandelt zwar hauptsächlich Carbonyl-Verbindungen in Kohlenwasserstoffe, umfaßt jedoch als Grenzfälle auch die Pinakon- und die Alkohol-Bildung.

*Doz. Dr. Plieninger danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise.*

Eingegangen am 17. Juli 1959 [A 988]

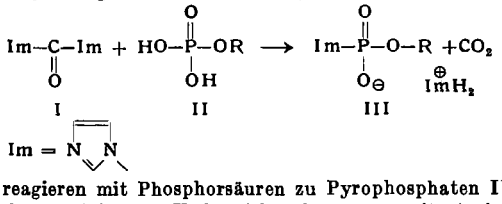
# Zuschriften

## Imidazolide der Phosphorsäure

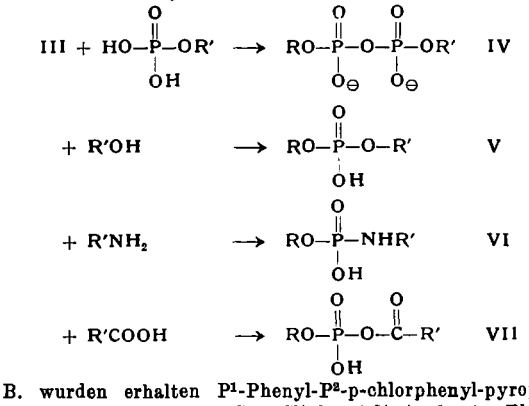
*Von Doz. Dr. H. A. STAAB, Dipl.-Chem. H. SCHALLER und Prof. Dr. F. CRAMER*

*Chemisches Institut der Universität Heidelberg und Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt*

Aus Carbonyl-di-imidazol I[1]) und Monoester-phosphorsäuren II entstehen in meist quantitativer Ausbeute Imidazolide III, die als Salze leicht isoliert werden können und beständig sind. Da Acylimidazole acylierend wirken[2]), können III als Reagentien zur Phosphorylierung verwendet werden[3]).



III reagieren mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten IV, mit Alkoholen zu Diestern V der Phosphorsäure, mit Aminen zu Phosphorsäureamiden VI und mit Carbonsäuren zu Phosphorsäure-carbonsäure-anhydriden VII.



Z.B. wurden erhalten $P^1$-Phenyl-$P^2$-p-chlorphenyl-pyrophosphat (IV, R = $C_6H_5$, R' = $C_6H_4Cl$) in 70 % Ausbeute, Phenylmethylphosphat (V, R = $C_6H_5$, R' = $CH_3$) in 74 % Ausbeute, Monophenyl-phosphorsäure-cyclohexylamid (VI, R = $C_6H_5$, R' = $C_6H_{11}$) in 93 % Ausbeute und Zimtsäure-monophenyl-phosphorsäureanhydrid (VII, R = $C_6H_5$, R' = $C_6H_5$·CH=CH–) (nachgewiesen als Zimtsäure-Anilid) in 81 % Ausbeute.

I reagiert auch mit Orthophosphorsäure und Diesterphosphorsäuren zu den entspr. Imidazoliden.

Eingegangen am 4. November 1959 [Z 846]

[1]) *H. A. Staab*, diese Ztschr. *68*, 754 [1956]; Liebigs Ann. Chem. *609*, 75 [1957]. – [2]) *H. A. Staab*, Chem. Ber. *89*, 1927 [1956] und folgende Mitteilungen. – [3]) Vgl. *J. Baddiley, J. G. Buchanan* u. *R. T. Letters*, J. chem. Soc. [London] *1956*, 2812; *T. Rathlev* u. *T. H. Rosenberg*, Arch. Biochem. Biophysics *65*, 319 [1956].

## Über ein Thiohydroxylamin-S-sulfonat, $H_2N$–S–$SO_3K$

*Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dr. R. GÖSL*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen*

Analog zur Darstellung des Salzes von *Bunte* (I, Gl. (1))[1])

(1) $C_2H_5Br + NaS{-}SO_3Na \rightarrow \underset{\text{I}}{C_2H_5{\cdot}S{-}SO_3Na} + NaBr$

verläuft in der Kälte die Umsetzung (2)

(2) $H_2N{-}O{-}SO_3K + KS{-}SO_3K \rightarrow \underset{\text{II}}{H_2N{-}S{-}SO_3K} + K_2SO_4.$

Sie stützt die Auffassung, daß der Alkylierung die Aminierung[2]) mit Hydroxylamin-O-sulfonat an die Seite zu stellen ist.

Das kristalline, farblose $H_2N$–S–$SO_3K$ (II) wurde sulfat-frei erhalten; es ist in Wasser mit zunächst neutraler Reaktion leicht löslich und, bei Raumtemperatur über $CaCl_2$ aufbewahrt, beständig. Typisch für diese S–N-Verbindung ist eine rasch vergängliche Rotviolett-Färbung nach Ansäuern und sofortigem Alkalischmachen. Polysulfid, Thiosulfat oder Tetrathionat zeigen diese Farbreaktion nicht.

Bei saurer Hydrolyse von II entsteht neben $KHSO_4$ wahrscheinlich das noch unbekannte $H_2N$–SH. In alkalischer Lösung zersetzt sich II unter Entstehung von $NH_3$, Sulfit und Thiosulfat; bei gleichzeitiger Gegenwart von $H_2O_2$ tritt neben Sulfat auch $H_2N$–$SO_3K$ auf. Aus HJ setzt II Jod in Freiheit unter Bildung von Tetrathionat.

Eingegangen am 26. Oktober 1959 [Z 844]

[1]) *H. Bunte*, Ber. dtsch. chem. Ges. *7*, 646 [1874]. – [2]) *R. Gösl* u. *A. Meuwsen*, Chem. Ber. *92*, 2521 [1959].

# Versammlungsberichte

## Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker

### 7. bis 12. September 1959 in Bologna

7 Plenarvorträge, 11 Sektionshauptvorträge und mehr als 200 Kurzvorträge wurden auf dem VI. Europäischen Molekülspektroskopikertreffen gehalten. War das II. Treffen 1951 in Basel mit 50 Vorträgen noch eine Art Familientreffen gewesen, so war es jetzt ein repräsentativer internationaler Kongreß. Leider wachsen Qualität und Nutzen wissenschaftlicher Tagungen nicht immer mit dem Volumen. Es gilt eine neue Form für diese Zusammenkünfte zu finden.

Die Europäischen Molekülspektroskopikertreffen finden auf Initiative von *R. Mecke*, Freiburg/Brsg., und *J. Lecomte*, Paris, seit Kriegsende alle zwei Jahre statt[1]). Das nächste Treffen wird 1961 in Amsterdam stattfinden und von *J. A. A. Ketelaar* vorbereitet werden.

[1]) Vgl. diese Ztschr. *63*, 437 [1951]; *66*, 56 [1954]; *68*, 183 [1956]; *69*, 644 [1957].

### Plenarvorträge

*G. Herzberg*, Ottawa, berichtet im Rahmen der Plenarvorträge über neue Untersuchungen im Vakuum-Ultraviolett. Die Lyman-Serie des Wasserstoff-Moleküls wurde in 4. Ordnung mit einem 3 m-Spektrographen photographiert und die Trennungs-Energie zu $D_0(H_2) = (31112{,}7 \pm 0{,}5)$ cm$^{-1}$ bestimmt. Cyanwasserstoff ist im Grundzustand linear, $r_{HC} = 1{,}066$ Å, $r_{CN} = 1{,}135$ Å, aber im Anregungszustand (α-Zustand) gewinkelt (125 °), $r_{HC} = 1{,}140$ Å, $r_{CN} = 1{,}297$ Å. Die Radikale $NH_2$ und HCO sind im Grundzustand gewinkelt, aber im Anregungszustand linear. Aus Rydberg-Serien lassen sich die Ionisierungspotentiale der Radikale $CH_3$ und $CD_3$ zu 79380 bzw. 79305 cm$^{-1}$ bestimmen. Diese Radikale sind im Grundzustand pyramidal, im Anregungszustand planar. Nach 17jährigem Suchen wurde erstmals das $CH_2$-Radikal mit Sicherheit spektroskopisch beobachtet, und zwar durch