

gefäß zu  $H_2$  umgesetzt. Säulenfüllung: Siliconfett DC (Wacker-Chemie)/Sterchamol (3:10). Durchflußgeschwindigkeit: 35 ml  $H_2$ /min. Das erste Reaktionsgefäß kann auch mit Weinsäure/Sterchamol (1:1) gefüllt werden. In diesem Falle versetzt man das Alkohol-Gemisch mit einer gesättigten wäßrigen  $NaNO_2$ -Lösung.

Tabelle 1 zeigt die relativen Retentionsvolumina einiger Salpetrigsäure-ester.

Das Verfahren kann zur Bestimmung des Methanol-Gehaltes von Weinen, Branntweinen und Fuselölen dienen. Ein vielfacher Überschuß von Äthanol stört nicht. Nach vorläufigen Befunden ist die Nitrit-Methode auch zur gas-chromatographischen Analyse von mehrwertigen Alkoholen und Zuckeralkoholen geeignet.

Salpetrigsäure-ester d. Alkohole	$V_R^{rel}$	
	70 °C	100 °C
Methanol .....	0,06	
Äthanol .....	0,12	
i-Propanol .....	0,20	0,30
n-Propanol .....	0,27	0,38
i-Butanol .....		0,47
n-Butanol .....		0,60
t-Butanol .....		0,46
i-Amylalkohol .....		1,00

Tabelle 1. Relative Retentionsvolumina der Salpetrigsäure-ester von Alkoholen (Bezugssubstanz: Benzol  $V_R^{rel} = 1,00$ )

Bei der Untersuchung der Spaltbarkeit von Ameisensäure- und Essigsäure-methylester zu Säure und Methanol unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stellten wir fest, daß Ameisensäure-methylester weitgehend, Essigsäure-methylester jedoch kaum gespalten wird. Der aus Ameisensäure-methylester freigesetzte Methylalkohol reagiert sofort zu Methylnitrit.

Eingegangen am 13. November 1959 [Z 855]

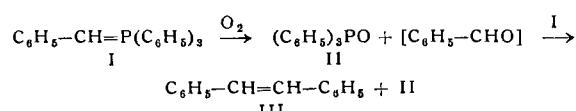
<sup>1)</sup> E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959, S. 80 u. 124; Vitis 1, 309 [1958]. — <sup>2)</sup> Thermostat und Temperatur-Regeleinrichtung Fa. Rubarth u. Co. Hannover; Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle, lichtelektrischer Verstärker und Tintenschreiber Fa. Siemens, Wernerwerk für Meßtechnik, Karlsruhe; vgl. E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959, S. 41. — <sup>3)</sup> Chamottemehl der Sterchamol-Werke Dortmund.

### Autoxydation<sup>1)</sup> von Triphenylphosphin-methylenen

Von Dr. H. J. BESTMANN

Institut für organische Chemie der T. H. München

Bei der Autoxydation von Triphenylphosphin-benzylen (I)<sup>1)</sup> erhält man in 55-proz. Ausbeute Stilben (III, 35 % trans- und 20 % cis-Form) sowie Triphenylphosphinoxyd (II) (Ausbeute 80 % d. Th.). Es wird angenommen, daß zunächst durch Autoxydation von I Benzaldehyd und II entstehen. Der Benzaldehyd geht dann sofort eine Wittig-Reaktion<sup>1)</sup> mit noch nicht oxydiertem I ein:



Analog entsteht aus dem Triphenylphosphin-cinnamylen (aus Triphenyl-cinnamylphosphoniumbromid gewonnen<sup>2)</sup>) 1,6-Diphenyl-hexatrien vom  $F_p$  200 °C.

Die Anwendungsbreite und Grenzen dieser Möglichkeit zur Darstellung symmetrischer Olefine werden untersucht.

Eingegangen am 9. November 1959 [Z 849]

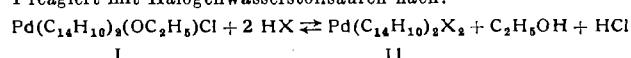
<sup>1)</sup> G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; G. Wittig u. W. Haag, ebenda 88, 1654 [1955]. — <sup>2)</sup> F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

### Reaktionen von Palladium(II)-Halogeniden mit Acetylenen

Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. G. SANTARELLA,  
Dr. L. VALLARINO und Dr. F. ZINGALES

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Mailand

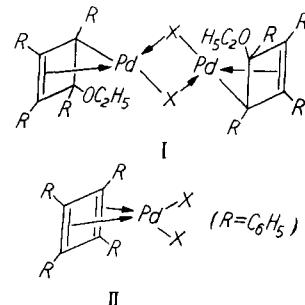
Diphenylacetylen liefert mit neutraler alkoholischer Palladiumchlorid-Lösung Hexaphenylbenzol und eine wenig lösliche diamagnetische Verbindung der Formel  $Pd(C_{14}H_{10})_2(OCH_3)_2Cl$  (I). I reagiert mit Halogenwasserstoffsäuren nach:



I

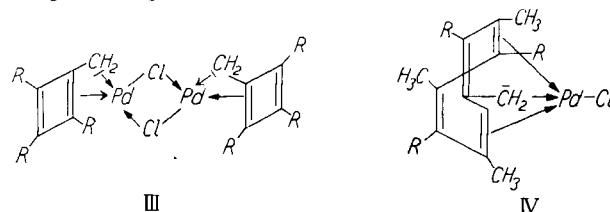
II

Da man durch Hydrolyse der Verbindungen I und II ein Dimeres des Diphenylacetylenes erhält, nehmen wir an, daß II ein Cyclobutadien-Derivat des Palladiumchlorids ist, während die Verbindung I eine ähnliche Alkoxy-Verbindung sein dürfte. Diese

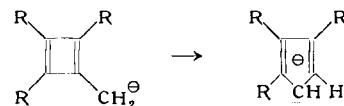


Strukturen entsprechen den Strukturvorschlägen von Chatt und Mitarbeitern<sup>1)</sup> für die aus Pt(II)- und Pd(II)-Halogeniden mit chelatbildenden Diolefinen entstandenen Derivate.

Phenyl-methyl- und Phenyl-äthyl-acetylen (L) bilden mit Palladiumchlorid wenigstens drei palladium-haltige Verbindungen, von denen zwei als reine diamagnetische Substanzen der Formeln  $(PdL_2Cl)_2$  (III) und bzw.  $PdL_4Cl$  (IV) isoliert werden konnten. Das IR-Spektrum zeigt die Abwesenheit von Dreifachbindungen; Spaltung der Verbindungen liefert ein dimeres bzw. ein tetrameres Acetylen. Deshalb und auf Grund der erhaltenen Molgewichte schlagen wir folgende Strukturen vor:



Ähnliche Palladium-Verbindungen haben Hüttel und Kratzer<sup>2)</sup> mit Olefinen erhalten. Es ist auch denkbar, daß III ein durch Ringerweiterung entstandenes Cyclopentadienyl-Derivat enthält:



Auf jeden Fall katalysiert Palladium(II)-chlorid die Polymerisation von Acetylen-Derivaten und bildet beständige Koordinationsverbindungen mit den Polymerisationsprodukten.

Eingegangen am 10. November 1959 [Z 851]

<sup>1)</sup> J. Chatt, L. M. Vallarino u. L. Veranzo, J. chem. Soc. [London] 1957, 2496, 3493. — <sup>2)</sup> R. Hüttel u. J. Kratzer, diese Ztschr. 71, 456 [1959].

### Zum Problem der Wackenroderschen Flüssigkeit

Von Prof. Dr. H. STAMM, Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING und Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT

Th. Goldschmidt A.G., Essen, Universität Heidelberg,  
Universität München

Bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd in wässriger Lösung entstehen zahlreiche Reaktionsprodukte, für deren Bildung in dem als Wackenrodersche Flüssigkeit bekannte Reaktionsgemisch mehrere Erklärungen vorgeschlagen worden sind. Eine erste übersichtliche und klare Vorstellung<sup>1)</sup> wurde aus den Untersuchungen des Verhaltens von  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $S(OR)_2$  und  $S_2(OR)_2$  gegenüber wässrigen Lösungen von  $H_2S$ , Sulfit und Thiosulfat abgeleitet. Diese Theorie ging davon aus, daß sowohl bei der Hydrolyse von  $S_2Cl_2$  und  $S_2(OR)_2$  wie auch bei der Umsetzung von  $H_2S$  mit  $SO_2$  zunächst das gleiche Zwischenprodukt gebildet wird. Aus diesem Zwischenprodukt — „thioschweflige Säure“ — sollten dann mit  $SO_3^{2-}$  bzw.  $S_2O_3^{2-}$  Polythionate entstehen. Spätere Versuche mit radioaktivem Schwefel<sup>2)</sup> zeigten, daß das Zwischenprodukt, das bei der Reaktion zwischen  $H_2S$  und  $SO_2$  entsteht, nicht symmetrisch gebaut ist, sondern einen unsymmetrischen Komplex darstellt, in dem zwei Schwefel-Atome verschiedener Wertigkeit vorhanden sind. Das

Zwischenprodukt, das sich bei der Hydrolyse von  $S_2Cl_2$  usw. zunächst bildet, wird mit dem aus  $H_2S$  und  $SO_2$  entstandenen Stoßkomplex identisch sein.

Das Auffinden der mit den Polythionsäuren genetisch ebenfalls eng verwandten Sulfan-monosulfonsäuren und deren Bildung aus schwefliger Säure und elementarem Schwefel schließlich gab Veranlassung zur Aufstellung einer weiteren Hypothese<sup>3)</sup>, die besonders auf die mögliche Bedeutung früher unbekannter Verbindungen und Reaktionen bei der Umsetzung von  $H_2S$  mit  $SO_2$  hinweist und dabei vor allem die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Schwefeldioxyd zu Schwefel und dessen Reaktion mit überschüssiger schwefliger Säure berücksichtigt.

Beim derzeitigen Stand unserer Kenntnisse läßt sich über die Reaktion zwischen  $H_2S$  und  $SO_2$  folgendes sagen:

Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen sind bei Zusammenbringen von  $H_2S$  mit überschüssigem  $SO_2$  verschiedene Reaktionen möglich, die einzeln oder nebeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen können. Bei der Umsetzung entstehen aus  $H_2S$  und  $SO_2$  zunächst sichere Verbindungen mit Schwefel von mittlerer Oxydationsstufe wie z. B. thioschweflige Säure, deren Anhydrid bzw. Polyschwefeloxyde oder Sulfan-monosulfonsäuren. In organischem bzw. organisch-wäßrigem Medium kann man die Reaktionen dieser Zwischenprodukte im einzelnen gut studieren. Welche dieser Verbindungen bei der Umsetzung in rein wäßriger Phase die entscheidende Rolle spielt, ist möglicherweise von Faktoren wie dem pH der Lösung und der Konzentration der Reaktionspartner abhängig und schwer zu entscheiden.

Die Anwendung eines neuen Analysenverfahrens<sup>4)</sup>, durch das die zeitliche Reihenfolge der Entstehung der Polythionsäuren genauer erforschbar wird, kann hier weiterhelfen. Es scheint bisher

so, als ob die schwefelärmsten Polythionsäuren zunächst entstehen. Dies würde für ein Zwischenprodukt mit wenig Schwefel-Atomen im Molekül sprechen.

Eingegangen am 17. November 1959 [Z 854]

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Margot Goehring u. H. Stamm, diese Ztschr. 60, 147 [1948]; Margot Goehring, Fortschr. chem. Forsch. 2, 444 [1952]. —

<sup>2)</sup> H. B. van der Heijde, Dissertation, Amsterdam 1955. — <sup>3)</sup> Max Schmidt u. H. Heinrich, diese Ztschr. 70, 572 [1958]. — <sup>4)</sup> E. Blasius u. W. Burmeister, Z. analyt. Chem. 168, 1 [1959].

### N-(Trifluoracetyl)-imidazol

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und cand. chem. G. WALTHER  
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Als neues wirksames Trifluoracetylierungsmittel, das unter besonders milden Reaktionsbedingungen angewandt werden kann, wurde N-(Trifluoracetyl)-imidazol (I) in 80-proz. Ausbeute durch äquimolare Umsetzung von Trifluoressigsäure-anhydrid mit Imidazol in Tetrahydrofuran erhalten, wobei das in Tetrahydrofuran unlösliche Imidazolum-Salz der Trifluoressigsäure ausfällt. I entsteht in guter Ausbeute auch unmittelbar aus Trifluoressigsäure mit N,N'-Carbonyl-di-imidazol.

I ( $K_p$  137–138 °C,  $\nu_{CO}$  1782  $cm^{-1}$ ) wird bei Zimmertemperatur durch Wasser in außerordentlich heftiger, stark exothermer Reaktion hydrolysiert. Es reagiert glatt mit Amino- und Hydroxy-Gruppen bei Zimmertemperatur zu den entspr. Trifluo-acetyl-Derivaten, z. B. mit Anilin zu Trifluoressigsäure-anilid (83 %), mit p-Amino-benzoësäure zu p-Trifluo-acetamino-benzoësäure (76 %) und mit Cyclohexanol zu Trifluoressigsäure-cyclohexylester ( $K_p$  148–149 °C, 67 %).

Eingegangen am 27. November 1959 [Z 856]

## Versammlungsberichte

### XVII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie\*

München, 30. August bis 6. September 1959

Der Kongreß brachte neben sechs Plenarvorträgen und mehr als dreißig Sektionshauptvorträgen fast 500 Diskussionsvorträge. (Über den Verlauf des Kongresses, Teilnehmerzahl usw. ist in Nachr. Chem. u. Techn. 7, 322 [1959] berichtet). Mit dem Kongreß verbunden waren Symposien über Biochemie (Naturfarbstoffe und ihre Biogenese – Struktur, Biogenese und Synthese biologisch wichtiger Oligopeptide) und über Angewandte Chemie (Reaktionen bei höchstem Druck – Beseitigung und Verwertung biogener und industrieller Abfallstoffe – Lebensmittel-Zusatzstoffe und Rückstände von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln; Toxikologie und Analytik). Unsere knappe Auswahl der Referate ist geordnet nach den Gruppen:

- Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen (Seite 35)
- Hydrid-Chemie (Seite 40)
- Chemie der Actiniden und Lanthaniden (Seite 42)
- Fluor-Chemie (Seite 42)
- Darstellung reinster Metalle (Seite 44)
- Wasserähnliche Lösungsmittel (Seite 44)
- Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle (Seite 45)
- Tertiäre Oxyde und Sulfide (Seite 45)
- Verschiedene Mitteilungen (Seite 45), Biochemie (Seite 46)
- Reaktionen bei höchstem Druck (Seite 48)

Aus den Vorträgen:

#### Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen

G. WILKINSON, London: Aspekte der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung in Metall-carbonylen, -cyaniden und Komplexen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Während die annähernd tetraedrische Anordnung der CO-Gruppen im Eisencarbonyl-hydrid durch Elektronenbeugungsmessungen (Ewens und Lister) gesichert ist, waren über die Lage der Was-

\* Die Abstracts sind als Manuskriptdruck erhältlich, und zwar Band I, *Anorganische Chemie*, 220 Seiten, DM 18.—, Band II, *Biochemie und Angewandte Chemie*, 115 Seiten, DM 10.—, beim Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

Im Gemeinschaftsverlag Butterworths Scientific Publications, London, und Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., werden zwei Bände mit den Plenar- und Sektionshauptvorträgen des Kongresses erscheinen: Band 1, *Anorganische Chemie*, mit sechs Plenarvorträgen und 13 Sektionshauptvorträgen, etwa 320 Seiten, Preis etwa DM 25.—. — Band 2, *Biochemie*, mit dem Eröffnungsvortrag und zehn Sektionshauptvorträgen sowie *Angewandte Chemie* mit dem Eröffnungsvortrag und zehn Sektionshauptvorträgen, etwa 340 Seiten, Preis etwa DM 26.—. Vorbestellungen erbeten an den Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

serstoff-Atome und über die Art der Fe—H-Bindung bisher keine sicheren Informationen bekannt. Messungen der magnetischen Kernresonanz bei hoher Auflösung liefern nur eine Protonen-Resonanzlinie, d. h. die beiden Protonen müssen gleichartig gebunden sein. Messung der Linienbreite am festen  $Fe(CO)_4H_2$  ergab einen Proton-Proton-Abstand von  $1,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Ein Modell, das sowohl die Ergebnisse der Elektronenbeugungsmessungen als auch die Gleichwertigkeit der H-Atome berücksichtigt, besitzt zwei Paare von jeweils gleichartigen CO-Gruppen; die H-Atome liegen gegenüber dem einen dieser Paare. Wegen der Verschiedenheit der beiden Paare von CO-Gruppen kann das Molekül etwas von der tetraedrischen Geometrie abweichen. Unter Zugrundelegung dieses Modells errechnet sich aus dem gemessenen H—H-Abstand ein Fe—H-Abstand von 1,1 Å. Die H-Atome sind demnach mit Sicherheit direkt an das Metall gebunden; der Abstand ist von der gleichen Größenordnung, wenn nicht sogar kleiner, wie der Radius des Fe-Atoms.

Wie erstmals am  $(C_6H_5)_2ReH$  gefunden, ist die chemische Verschiebung der Kernresonanzlinie von Protonen, die direkt an ein Übergangsmetall gebunden sind, außerordentlich hoch. Diese Tatsache gestattete die Identifizierung des  $[HCo(CN)_5]^{3-}$ -Ions. Es bildet sich beim Lösen von  $Co^{2+}$  und  $CN^-$  bzw. von  $K_3[Co_2(CN)_10]$  unter Sauerstoff-Ausschuß in Wasser, allerdings nur zu etwa 3 %. Das Ion entsteht ferner bei Reduktion der grünen Kobalt(II)-Cyanid-Lösungen mit Natrium-Amalgam in nahezu quantitativer Ausbeute. Bei dieser Reaktion entsteht demnach kein Co(I). Ebenso hat sich das sog. Rhenid-Ion als ein Hydrido-Komplex erwiesen, denn es zeigt in alkalischer Lösung eine stark verschobene Proton-Resonanzlinie und muß demnach als  $[HRe(OH)(H_2O)_3]^-$  formuliert werden. Präparativ läßt sich  $K_3[HCo(CN)_5]$  durch Hydrierung von  $K_3[Co_2(CN)_10]$  darstellen. Ähnliche Cyanohydride ließen sich von Rh, Pd und Pt erhalten; das Ion  $[HRh(CN)_5]^{3-}$  erwies sich unter Luftsabschluß als besonders stabil.

Cyclopentadienyl - cyclopentadien - Komplexe des Typs  $(C_5H_5)Me(C_5H_5)$  (Me = Rh, Co) entstehen durch Reduktion der entsprechenden Di-cyclopentadienyl-Verbindung  $(C_5H_5)_2Me$  mit  $NaBH_4$ . Bei Verwendung von  $LiAlD_4$  erhält man die deuterierten Verbindungen. Ring-substituierte Analoga können aus Di-cyclopentadienyl-cobalt und organischen Halogeniden erhalten werden (Gl. 1). Aus den IR-Spektren und den Proton-Resonanzspektren

