

gefüßt 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 Salpetrissäure-ester.

Das Verfahren kann zur Bestimmung des Methanol-Gehaltes von Weinen, Brantweinen 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.

Salpetrissäure-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 Salpetrissäure-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]

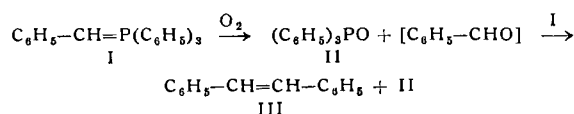
¹⁾ E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959, S. 80 u. 124; Vitis 1, 309 [1958]. — ²⁾ Thermostat und Temperatur-Regelvorrichtung Fa. Rubarth u. Co. Hannover; Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle, lichtelektrischer Verstärker und Tintenschreiber Fa. Siemens, Wernerwerk für Meßtechnik, Karlsruhe;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

Autoxydation^o von Triphenylphosphin-methylenen

Von Dr. H. J. BESTMANN

Institut für organische Chemie der T. H. München

Bei der Autoxydation von Triphenylphosphin-benzylen (I)¹⁾ erhält man in 55-proz. Ausbeute Stilben (III, 35 % trans- und 20 % cis-Form) sowie Triphenylphosphinoxid (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-Reaktion¹⁾ mit noch nicht oxydiertem I ein:



Analog entsteht aus dem Triphenylphosphin-cinnamylen (aus Triphenyl-cinnamylphosphoniumbromid gewonnen²⁾) 1.6-Diphenyl-hexatrien vom Fp 200 °C.

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

Eingegangen am 9. November 1959 [Z 849]

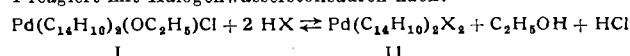
¹⁾ G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; G. Wittig u. W. Haag, ebenda 88, 1654 [1955]. — ²⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

Reaktionen von Palladium(II)-Halogeniden mit Acetylenen

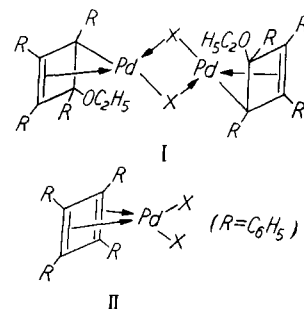
Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. G. SANTARELLA, Dr. L. VALLARINO und Dr. F. ZINGALES

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 $Pd(C_{14}H_{10})_2(OC_2H_5)Cl$ (I). I reagiert mit Halogenwasserstoffsäuren nach:

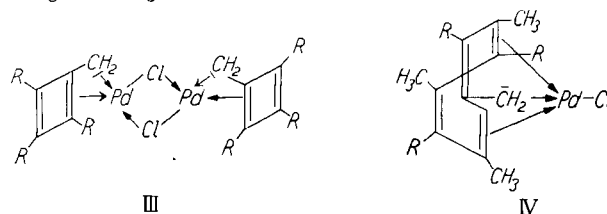


Da man durch Hydrolyse der Verbindungen I und II ein Dimeres des Diphenylacetylen erhält, nehmen wir an, daß II ein Cyclobutadien-Derivat des Palladiumchlorids ist, während die Verbindung I eine ähnliche Alkoxy-Verbindung sein dürfte. Diese

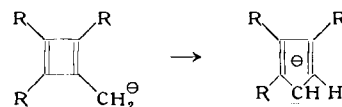


Strukturen entsprechen den Strukturvorschlägen von Chitt und Mitarbeitern¹⁾ für die aus $Pt(II)$ - und $Pd(II)$ -Halogeniden mit chelat-bildenden Diolefinen entstandenen Derivate.

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 Molekulargewichte schlagen wir folgende Strukturen vor:



Ähnliche Palladium-Verbindungen haben Hüttel und Kratzer²⁾ 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]

¹⁾ J. Chitt, L. M. Vallarino u. L. Venanzi, J. chem. Soc. [London] 1957, 2496, 3493. — ²⁾ 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 bekanntgewordenen Reaktionsgemisch mehrere Erklärungen vorgeschlagen worden sind. Eine erste übersichtliche und klare Vorstellung¹⁾ wurde aus den Untersuchungen des Verhaltens von SO_2 , S_2Cl_2 , $S(OR)_2$ und $S_2(OR)_2$ gegenüber wäßrigen Lösungen von H_2S , Sulfid 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 — „thio-schwefelige Säure“ — sollten dann mit SO_3^{2-} bzw. $S_2O_3^{2-}$ Polythionate entstehen. Spätere Versuche mit radioaktivem Schwefel²⁾ 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 schwefeliger Säure und elementarem Schwefel schließlich gab Veranlassung zur Aufstellung einer weiteren Hypothese³⁾, 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 schwefeliger 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 sicher 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 Analysenverfahrens⁴⁾, 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 entstanden. Dies würde für ein Zwischenprodukt mit wenig Schwefel-Atomen im Molekül sprechen.

Eingegangen am 17. November 1959 [Z 854]

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

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

N-(Trifluoracetyl)-imidazol

Von Doz. Dr. H. A. STAA B 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 Imidazolium-Salz der Trifluoressigsäure ausfällt. I entsteht in guter Ausbeute auch unmittelbar aus Trifluoressigsäure mit N,N'-Carbonyl-diimidazol.

I (Kp 137–138 °C, ν_{CO} 1782 cm^{-1}) wird bei Zimmertemperatur durch Wasser in außerordentlich heftiger, stark exothermer Reaktion hydrolysiert. Es reagiert glatt mit Amino- und Hydroxygruppen bei Zimmertemperatur zu den entspr. Trifluoracetyl-Derivaten, z. B. mit Anilin zu Trifluoressigsäure-anilid (83 %), mit p-Amino-benzoesäure zu p-Trifluor-acetamino-benzoesäure (76 %) und mit Cyclohexanol zu Trifluoressigsäure-cyclohexylester (Kp 148–149 °C, 67 %).

Eingegangen am 27. November 1959 [Z 856]

Versamlungsberichte

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 reiner Metalle (Seite 44)
- Wasserähnliche Lösungsmittel (Seite 44)
- Halbleiter und Verbindungen der Halbmetalle (Seite 45)
- Ternäre Oxyde und Sulfide (Seite 45)
- Verschiedene Mittelungen (Seite 45), Biochemie (Seite 46)
- Reaktionen bei höchstem Druck (Seite 48)

Aus den Vorträgen:

Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen

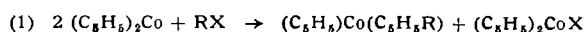
G. WILKINSON, London: Aspekte der Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung in Metall-carbonylen, -cyaniden und Komplexen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

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

serstoff-Atome und über die Art der Fe-H-Bindung bisher keine sicheren Informationen bekannt. Messungen der magnetischen Kernresonanz bei hoher Auflösung lieferten nur eine Proton-Resonanzlinie, d. h. die beiden Protonen müssen gleichartig gebunden sein. Messung der Linienbreite am festen $Fe(CO)_5H_2$ ergab einen Proton-Proton-Abstand von $1,88 \pm 0,05$ Å. 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 $(C_5H_5)_2ReH$ 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-Ausschluß 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 Cyano-hydride ließen sich von Rh, Pd und Pt erhalten; das Ion $[HRh(CN)_5]^{3-}$ erwies sich unter Luftabschluß als besonders stabil.

Cyclopentadienyl - cyclopentadien - Komplexe des Typs $(C_5H_5)_2Me(C_5H_4)$ (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



(R = z. B. CCl_3 , CF_3 ; X = z. B. Cl, J)

*) 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 I, 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.