

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 Salpetrigsäure-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.

| Salpetrigsäure-ester<br>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]

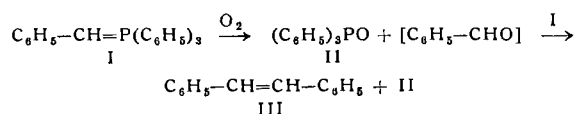
<sup>1)</sup> E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959, S. 80 u. 124; Vitis 1, 309 [1958]. — <sup>2)</sup> Thermostat und Temperatur-Regelvorrichtung Fa. Rubarth u. Co. Hannover; Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle, lichtelektrischer Verstärker und Tintenschreiber Fa. Siemens, Wernerwerk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

## Autoxydation<sup>o</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 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-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 Fp 200 °C.

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

Eingegangen am 9. November 1959 [Z 849]

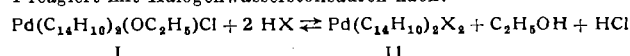
<sup>1)</sup> G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; G. Wittig u. W. Haag, ebenda 88, 1654 [1955]. — <sup>2)</sup> F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

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

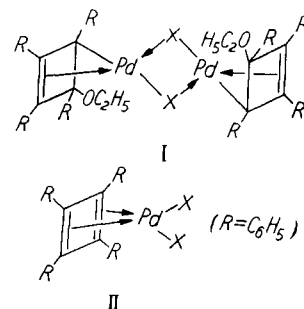
Von Prof. Dr. L. MALATESTA, Dr. G. SANTARELLA, Dr. L. VALLARINO und Dr. F. ZINGALES

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

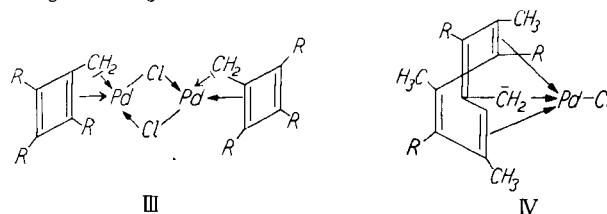


Da man durch Hydrolyse der Verbindungen I und II ein Dimeres des Diphenylacetylen erhält, nehmen wir an, daß II ein Cyclobutadien-Derivat des Palladiumchlorids ist, während die Verbindung I eine ähnliche Alkoxy-Verbindung sein dürfte. Diese

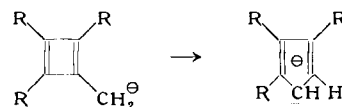


Strukturen entsprechen den Strukturvorschlägen von Chitt und Mitarbeitern<sup>1)</sup> für die aus  $Pt(II)$ - und  $Pd(II)$ -Halogeniden mit chelat-bildenden Diolefinen entstandenen Derivate.

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 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. Chitt, L. M. Vallarino u. L. Venanzi, 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 bekanntgewordenen Reaktionsgemisch mehrere Erklärungen vorgeschlagen worden sind. Eine erste übersichtliche und klare Vorstellung<sup>1)</sup> 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 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