

tur im Vakuum ab. Aus dem dunkelgrünen Rückstand erhält man durch Sublimation bei 90–110 °C im Hochvakuum 4,80 g (78 %) blaugrünes (2).

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 805]

[\*] Dr. Akihisa Miyake und Dipl.-Chem. Hisao Kondo  
Basic Research Laboratories, Toyo Rayon Co., Ltd.  
Teibiro, Kamakura (Japan)

[1] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955).

der Elementarzelle wird für die beiden Wassermoleküle *cis*-Position angenommen.

Eingegangen am 10. Juni 1968 [Z 818]

[\*] Dr. A. Ludi und Prof. Dr. P. Schindler  
Institut für anorganische, analytische und  
physikalische Chemie der Universität  
CH-3000 Bern, Freiestraße 3 (Schweiz)

[\*\*] Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] R. West u. H. Y. Niu, J. Amer. chem. Soc. 85, 2589 (1963).

[2] H. L. Schläfer u. G. Giemann: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967, S. 86.

## Elementarzellen und Absorptionsspektren der kubischen Quadratate von Kobalt und Nickel<sup>[\*\*]</sup>

Von A. Ludi und P. Schindler [\*]

Durch Umsetzung zweiwertiger Metallionen mit Kaliumquadrat (Quadratat Q = Anion  $C_4O_4^{2-}$  der Quadratsäure, 1,2-Dihydroxycyclobutendion) erhielten West et al.<sup>[1]</sup> aus wässriger Lösung Salze der Zusammensetzung  $MQ \cdot 2H_2O$  ( $M = Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ). Je nach Fällungstemperatur und Überschuß an Kaliumquadrat fanden wir drei röntgenographisch wohl unterscheidbare Verbindungen. Die reine kubische, der analytischen Zusammensetzung  $MQ \cdot 2H_2O$  entsprechende Modifikation entsteht, wenn 0,5 M Metallsalzlösung mit dem dreifachen Überschuß an 0,5 M Kaliumquadrat in der Siedehitze gefällt und der Niederschlag in der Mutterlauge noch während drei Stunden am Rückfluß erhitzt wird. Das isolierte und über KOH im Vakuum getrocknete Dihydrat zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität; der Verlust der beiden Wassermoleküle wird thermogravimetrisch erst zwischen 200 und 260 °C beobachtet.

Die Indizierung der Guinier-Aufnahme (interner Standard: KCl) ergibt eine kubisch-primitive Elementarzelle mit drei Formeleinheiten  $MC_4O_4 \cdot 2 H_2O$ .

	a (Å)	$d_{4}^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$d_{r\delta}$ (g/cm <sup>3</sup> )
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	8,16	1,87	1,90
$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	8,06	1,93	1,97

Die Reflexionsspektren der pulverisierten Substanzen zeigen das für oktaedrisch koordinierte Kobalt- und Nickelverbindungen typische Bild mit Absorptionsmaxima (in cm<sup>-1</sup>; Sch = Schulter) bei:

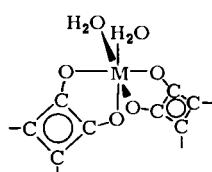
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$ : 7800, 11400 Sch, 16000 Sch, 19600, 21500 Sch;

$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$ : 8600, 13300, 15200, 21500 Sch, 25300.

Die mit diesen Bandenlagen berechneten Werte für Ligandenfeldparameter Dq und Racah-Parameter B sind nachstehend zusammengestellt (in Klammern zum Vergleich die entsprechenden Werte der Hexaquokomplexe<sup>[2]</sup>):

	Dq (cm <sup>-1</sup> )	B (cm <sup>-1</sup> )
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	890 (930)	860 (970)
$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	860 (850)	850 (940)

Das Metallion ist an zwei Wassermoleküle und chelatartig an zwei Quadratationen gebunden; wegen Größe und Symmetrie

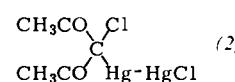
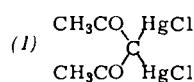


## 3,3-Bis(chloroquecksilber)pentan-2,4-dion, ein ungewöhnliches Acetylaceton-Derivat

Von F. Bonati und G. Minghetti [\*]

Quecksilber(II)-acetylacetonat<sup>[1]</sup>, dessen Struktur noch nicht ganz geklärt ist, löst sich überraschenderweise nicht in den üblichen Lösungsmitteln. Beim Versuch, es nach<sup>[1]</sup> herzustellen [Zutropfen von 5,14 ml Acetylaceton zu einer gesättigten wässrigen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (6 g in 100 ml)], erhielten wir eine chlorhaltige, farblose, kristalline Verbindung (2,0 g,  $F_p \approx 152^\circ C$ ). Sie wurde von der sauer gewordenen Lösung abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in dem sie schwerlöslich ist.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, in Hexadeuterioaceton gemessen, enthält nur ein Signal bei  $\tau = 7,10$ ; im IR-Spektrum wurden C=O-, Hg-Cl- und zwei Hg-C-Valenzschwingungen bei 1690 (sst, breit), 343 (s), 521 (s) und 566 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die Verbindung ist in Aceton oder Acetonitril kein Elektrolyt; sie reagiert mit Eisen unter Quecksilberabscheidung und verbraucht in Chloroform ein mol Brom. Das Molekulargewicht in Aceton beträgt 228. (Die Verbindung ist in anderen Lösungsmitteln unlöslich; sie greift Stahl an, und die Lösung wird sofort rot.) Alle diese Angaben sind mit Formel (1) vereinbar.



Formel (2) würde nur eine Hg-C-Valenzschwingung und eine Hg-Cl-Schwingung bei niedrigerer Wellenzahl erfordern; diese wurde für  $Hg_2Cl_2$  bei 260, für  $C_6H_5HgCl$  bei 331 und für  $HgCl_2$  bei 375 cm<sup>-1</sup> gefunden. Quecksilberorganische Derivate mit Hg-Hg-Bindung sind nicht bekannt.

Quecksilber(II)-bromid, -cyanid und -acetat sowie Quecksilber(I)-chlorid reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht mit Acetylaceton.

Eingegangen am 14. Juni 1968 [Z 803]

[\*] Prof. Lib. Doc. Dr. F. Bonati und Dr. G. Minghetti  
Istituto di Chimica Generale dell'Università  
I-20133 Milano, Via Venezian 21

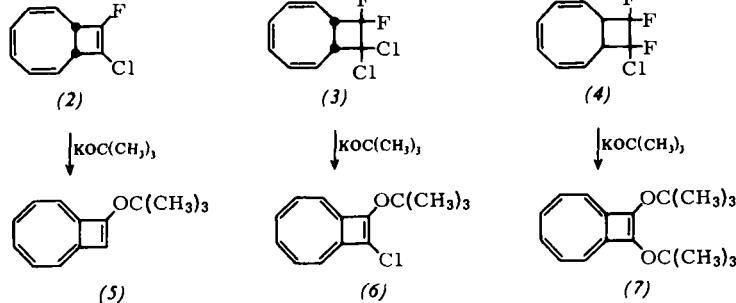
[1] S. Tanatar u. E. Kurowsky, J. russ. physik.-chem. Ges. 40, 580 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 1096. Weitere Literaturangaben: J. P. Fackler jr., Progr. inorg. Chem. 7, 388 (1966).

## Die elektrolytische Entschwefelung von 2-Mercaptocarbonsäuren und ihrer Disulfide

Von P. Rambacher und S. Mäke [\*]

Die elektrolytische Reduktion von Cystin an verzinkten Elektroden oder an Kupfer<sup>[1]</sup> führt in praktisch quantitativer Ausbeute zu Cystein; Schwefelwasserstoff wird dabei nicht entwickelt. Versucht man dagegen Isocystin [2,2'-Dithiodi-(3-aminopropionsäure)] in gleicher Weise zu 3-Amino-2-

mercaptopropionsäure zu reduzieren, so wird die Reduktion gleich zu Beginn von einer Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet, die erst aufhört, wenn der gesamte Schwefel entfernt ist. Auch beim Einsatz von Isocystein beobachtet man analog Schwefelwasserstoffentwicklung. Als weiteres Reduktionsprodukt kann nur  $\beta$ -Alanin in Form der Benzoylverbindung isoliert werden. Dieser reduktive Austausch des Schwefels gegen Wasserstoff findet auch bei anderen 2-Mercaptocarbonsäuren und ihren Derivaten statt. So liefert Thioglykolsäure Essigsäure und 2-Mercaptopropionsäure Propionsäure. Entschwefelungen ähnlicher Art sind nur vom Raney-Nickel bekannt<sup>[2]</sup>.



#### Arbeitsvorschrift:

12 g Isocystin werden in einer Mischung aus 12 ml konz. Salzsäure und 200 ml Wasser gelöst und bei 2 A und 5 V an einer Kupferkathode elektrolytisch reduziert (Stromdichte 6 A/dm<sup>2</sup>). Als Anode dient Graphit in Salzsäure, die durch ein Diaphragma gegen den Kathodenraum abgeschirmt ist. Nach 4 Std. ist die vorübergehende positive SH-Reaktion der Lösung praktisch negativ. In dieser Zeit wird ständig Schwefelwasserstoff entwickelt. Aus der eingeengten Lösung können nach Benzoylierung 7,1 g Benzoyl- $\beta$ -alanin (Fp = 133 °C) isoliert werden.

Analog werden 4 g Isocystein-hydrochlorid behandelt. Nach 2,5 Std. erhält man bei 1 A (Stromdichte 3 A/dm<sup>2</sup>) und Benzoylierung 3 g Benzoyl- $\beta$ -alanin.

Aus 4,6 g (50 mmol) Mercaptoessigsäure entwickeln sich an einer Kupferkathode bei 8 A/dm<sup>2</sup> in 8 Std. 48 mmol Schwefelwasserstoff, die in Cadmiumacetatlösung aufgefangen und jodometrisch bestimmt wurden. In der Kathodenflüssigkeit wurden gaschromatographisch 2 g Essigsäure nachgewiesen. Analog ergaben 5,3 g (50 mmol) 2-Mercaptopropionsäure 47,8 mmol Schwefelwasserstoff und 2,3 g Propionsäure (gaschromatographisch bestimmt).

Eingegangen am 28. Juni 1968 [Z 8201]

[\*] Dr. P. Rambacher und S. Mäke  
Forschungslaboratorium des Werkes  
Pharmazell der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.  
8201 Redenfelden

[1] P. Rambacher, DBP 1024518 (29. Nov. 1955), Aschaffenburger Zellstoffwerke: Chem. Zbl. 1958, 11952.

[2] R. Schröder in W. Foerst: Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie. 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963, Bd. 1, S. 88.

#### Das Bicyclo[6.2.0]decapentaen-System

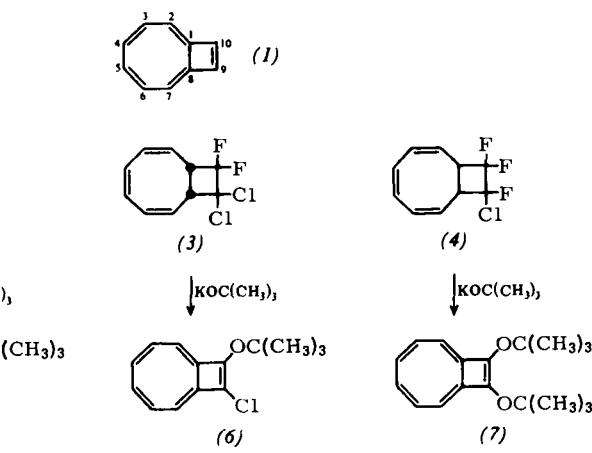
Von G. Schröder und H. Rötteler [\*]

Isomer mit Naphthalin und Azulen ist Bicyclo[6.2.0]deca-1,3,5,7,9-pentaen (1)<sup>[1]</sup>. (1) enthält zehn  $\pi$ -Elektronen und hat unter der Voraussetzung der Planarität nach HMO-Berechnungen pro  $\pi$ -Elektron eine etwas geringere Delokalisationsenergie als benzoide Aromaten vergleichbarer Größe<sup>[2]</sup>.

#### 9-tert.-Butoxy-10-chlorobicyclo[6.2.0]deca-1,3,5,7,9-pentaen (6)

1,5 g Cycloaddukt (3)<sup>[3]</sup>, in etwa 30 ml Pentan gelöst, werden unter Stickstoff langsam in eine eisgekühlte Aufschämmung von überschüssigem Kalium-tert.-butanolat in 30 ml Pentan/Äther gegossen. Dabei färbt sich die Lösung praktisch augenblicklich schmutzig-rot. Anschließend wird

noch 2–3 Std. bei 30–40 °C gerührt. Man setzt Wasser zu und äthert aus. Alle Operationen werden unter Sauerstoffschluss durchgeführt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer verjagt und der tiefrote Rückstand bei ca. –5 °C zuerst an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pentan 90 %/Äther 10 %) und anschließend an Silicagel (Pentan) chromatographiert. Man



erhält reines (6) (50 % Ausbeute), eine bis ca. 25 °C kristalline Verbindung. (6) ist sehr luftempfindlich, thermisch bis 80 °C recht stabil und tiefrot (UV-Spektrum in Äther:  $\lambda_{\text{max}} = 282$  nm (52000), 376 nm (1100) und viele angedeutete Schultern von 400–500 nm). Das Massenspektrum beweist die Summenformel<sup>[4]</sup>; das NMR-Spektrum zeigt ein Verhältnis von sechs Protonen im olefinischen Bereich (Multiplett um  $\tau = 3,9$ ) zu neun aliphatischen Protonen (Singulett bei  $\tau = 8,9$ ).

Die Verbindungen (5) und (7) werden analog dargestellt. Aus 9-Chlor-10-fluorobicyclo[6.2.0]decatetraen (2)<sup>[3]</sup> erhält man in einer Ausbeute von ca. 10 % das sehr luftempfindliche rote 9-tert.-Butoxy-bicyclo[6.2.0]decapentaen (5). [UV-Spektrum in Äther:  $\lambda_{\text{max}} = 277$  nm (28000), 485 nm (350)]. Im NMR-Spektrum von (5) erscheinen die sechs Achtringprotonen als Multiplett um  $\tau = 4,0$ ; das Cyclobutenyiproton absorbiert als Singulett bei  $\tau = 3,1$ , die neun tert.-Butylprotonen als Singulett bei  $\tau = 8,6$ .

Das Cycloaddukt (4)<sup>[5]</sup> ist die Ausgangsverbindung für die Synthese des roten luftempfindlichen 9,10-Di-tert.-butoxybicyclo[6.2.0]decapentaens (7) (ca. 30 % Ausbeute). Das Massenspektrum beweist die Summenformel<sup>[4]</sup>. [UV-Spektrum in Äther:  $\lambda_{\text{max}} \approx 284$  nm (43000), 430 nm (2600)]. Die Resonanzbanden der Achtringprotonen von (7) erscheinen im NMR-Spektrum gegenüber denen von (5) und (6) bei etwas tieferen Feldern: je ein Multiplett um  $\tau = 3,5$  und  $\tau = 3,8$  (2:4); die achtzehn tert.-Butylprotonen absorbieren als Singulett bei  $\tau = 8,5$ .

(5), (6) und (7) lassen sich leicht katalytisch hydrieren (Pd/C in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Man erhält aus (5) ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.2.0]decan-9-on (8) bzw. (9) sowie eine Verbindung, die nach ihrem IR- und NMR-Spektrum 9-tert.-Butoxy-bicyclo[6.2.0]decan (10) zu sein scheint. Die beiden Ketone – es entsteht ganz überwiegend (8) – wurden

