

nenen Spektrum gleichwertig ist. Die Deformation der Null-Linie ist darauf zurückzuführen, daß nicht der ganze Strahlquerschnitt ausgenutzt wird.

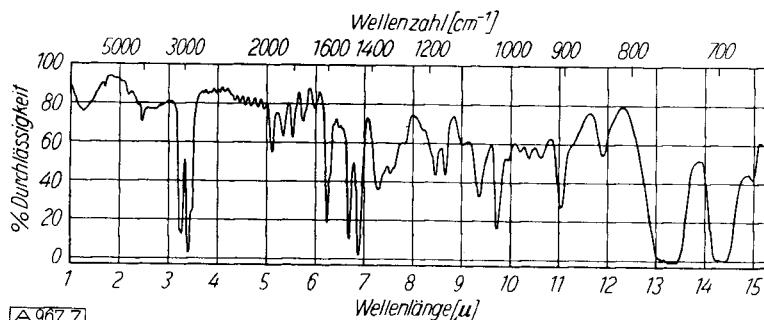


Abb. 7. Spektrum einer $70\text{ }\mu$ starken Polystyrol-Folie. Probenfläche $0,8\text{ mm}^2$, Energieverlust durch 250-fache Vergleichsstrahl-Abschwächung kompensiert

Eine interessante Erscheinung läßt sich an den beiden Polystyrol-Banden bei $13,25$ und $14,25\text{ }\mu$ beobachten. Bei der kleineren Probe wird eine größere Bandentiefe registriert, als bei der in Abb. 6 gezeigten Normalprobe. Dieser Effekt ist so zu erklären, daß sich die Probe durch Absorption von Energie aus dem Meßstrahl erwärmt und nun selbst langwellige Ultrarot-Strahlung aussendet. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz erfolgt diese Emission vor allem auf den Wellenlängen der Absorptionsbanden, so daß eine geringere Tiefe der Absorptionsbanden vorgetäuscht wird²⁾. Bei der kleinen Probe ist die Erwärmung und damit die Eigenemission geringer, da das metallene Halblech die Wärme ableitet. Die Verfälschung der Bandentiefe durch die ther-

²⁾ K. A. Fischer u. G. Brandes, Naturwissenschaften 43, 223 [1956].

mische Emission der Probe wird in Abb. 8 nochmals demonstriert. Die obere Kurve zeigt die Spalten der beiden bereits erwähnten Polystyrol-Banden einer Normalprobe

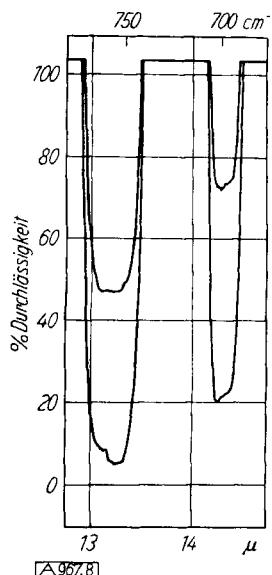


Abb. 8

Ausschnitt aus dem Spektrum einer Polystyrol-Folie. Ordinatenmaßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung 50-fach gedehnt. Untere Kurve: Probe durch Gebläse gekühlt

(Registriermaßstab durch Vergleichsstrahl-Abschwächung auf 2 % Vollausschlag gedehnt). Durch Kühlen der Probe mit Hilfe eines kleinen Gebläses wird die Bandentiefe merklich vergrößert (Abb. 8, untere Kurve).

Dr. H. M. Bolz, Überlingen, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Dr. W. Quadt, Zürich, für seinen Hinweis auf die thermische Emission von Polystyrol-Proben.

Eingegangen am 25. Mai 1959 [A 967]

Zuschriften

Gefahrlose Darstellung von Diazo-essigsäureestern

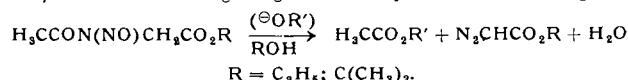
Von Dr. H. REIMLINGER

Organisch-Chemische Abteilung der European Research Associates
Brüssel

Das „klassische Verfahren“ zur präparativen Darstellung des Diazoessigesters durch direkte Diazotierung des Glycinesters im sauren Medium¹⁾ wird heute noch allgemein angewandt, obwohl der Diazoessigester säureempfindlich ist. Durch heftiges Rühren oder Schütteln wird er sofort nach seiner Entstehung in Äther aufgenommen. So kann es zu heftigsten Explosionen führen²⁾, wenn die Konzentration an Diazoessigester in der sauren, wäßrigen Phase zu schnell anwächst oder wenn die organische Phase vor dem Abdampfen des Lösungsmittels nicht neutralisiert wurde.

Wir fanden nun in den N-Nitroso-N-acetyl-glycinestern (I) stabile Ausgangsstoffe für eine gefahrlose Darstellung von Diazoessigestern. Sie werden nach den bekannten Methoden der Nitrosierung³⁾ N-alkylierter Säureamide aus den Acetyl-glycinestern dargestellt. Die Ausbeute bei der Nitrosierung von N-Acetyl-glycinäthylester mit nitrosoen Gasen in Eisessig beträgt 90 % d. Th. Zur Eisessig-Lösung des nitrosierten Produktes wird Eiswasser gegeben, das sich abscheidende orangefarbene Öl in Äther aufgenommen, die Äther-Phase neutralisiert und der flüssige Rückstand nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert; Kp 76,5 °C/11 mm; in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Tropft man unter Rühren und Kühlung auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von N-Nitroso-N-acetyl-glycinäthylester in Äthanol in eine Suspension von $\text{BaO}/\text{Ba}(\text{OH})_2$ im Verhältnis 9:1 in Äther, so ist nach 4 h der Liebermann-Test auf Nitroso-Gruppen negativ. Nach dem Neutralwaschen der Äther-Phase mit Wasser, Trocknen und Abdampfen des Äthers erhält man den Diazoessigäureester als Rückstand; Kp 42 °C/12 mm; Ausbeute an analysenreinem Destillat 65 % d. Th. Zur Charakterisierung wurde der Diazo-essigsäureester mit Acetylen unter Druck in Dioxan umgesetzt, wobei der Pyrazol-(3)-carbonester in 85-proz. Ausbeute erhalten wurde⁴⁾. Diese Darstellung ist gefahrlos in jedem Maßstab möglich.



Der N-Nitroso-N-acetyl-glycin-tert.-butylester konnte selbst im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden. Bei dessen alkalischer Behandlung wurde jedoch der Diazoessigsäure-tert.-butylester mit 80 % Ausbeute, bezogen auf die rohe Nitroso-Verbindung, erhalten.

Verwendet man als Base eine Lösung von KOH in Methanol und gibt diese zur methanolischen Lösung des N-Nitroso-N-acetyl-glycin-äthylesters, so beobachtet man neben der Bildung von Diazoessigsäureäthylester mit 32 % Ausbeute die Bildung von Diazomethan.

Eingegangen am 20. Oktober 1959 [Z 850]

¹⁾ Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] 38, 396 [1888]. — ²⁾ Organic Syntheses, John Wiley and Sons, New York, 36, 25 [1956]; W. Fraenkel, Z. physik. Chem. 60, 203 [1907]; Th. Curtius, J. prakt. Chem. 38, [2] 401, 402 [1888] siehe Fußnoten. — ³⁾ O. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 463 [1876]; R. Huisgen u. J. Reinertshofer, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 [1951]; H. France, I. M. Heilbron u. D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] 1940, 369; E. H. White, J. Amer. chem. Soc. 77, 6008 [1955]. — ⁴⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. 92, 970 [1959].

Gas-chromatographische Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure

Von Dr. F. DRAWERT und G. KUPFER

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung Geilweilerhof,
Abteilung Biochemie und Physiologie,
Siebeldingen über Landau/Pfalz

Während reine Alkohole oder deren Gemische gas-chromatographisch verhältnismäßig einfach zu analysieren sind¹⁾, bereitet die Abtrennung von Alkoholen aus wäßrigen Lösungen erhebliche Schwierigkeiten.

Wir haben einer analytischen Trennsäule im Thermostatenraum eines Gas-chromatographen²⁾ ein Reaktionsgefäß vorgeschaltet, das mit $\text{NaNO}_2/\text{Sterchamol}^3$ (1:1) gefüllt war. Das Alkohol-Gemisch wurde mit 50 % Weinsäure versetzt und durch eine von uns entwickelte Einlaßdichtung in das Reaktionsgefäß injiziert. Die gebildeten Salpetrigsäure-ester werden vom Trägergasstrom (H_2) auf die Säule mitgenommen. Wasser wird durch Einwirkung auf $\text{CaH}_2/\text{Sterchamol}$ (1:1) in einem nachgeschalteten Reaktions-

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]

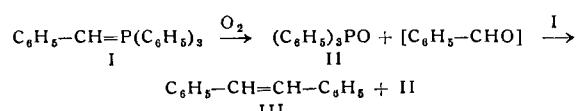
¹⁾ E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959, S. 80 u. 124; Vitis 7, 309 [1958]. — ²⁾ Thermostat und Temperatur-Regeleinrichtung Fa. Rubarth u. Co. Hannover; Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle, lichtelektrischer Verstärker und Tintenschreiber Fa. Siemens, Wernerwerk für Meßtechnik, Karlsruhe; vgl. E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959, S. 41. — ³⁾ Chamottemehl der Sterchamol-Werke Dortmund.

Autoxydation¹⁾ 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 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-Reaktion¹⁾ mit noch nicht oxydiertem I ein:



Analog entsteht aus dem Triphenylphosphin-cinnamylen (aus Triphenyl-cinnamylphosphoniumbromid gewonnen²⁾) 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]

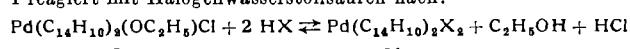
¹⁾ G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; G. Wittig u. W. Haag, ebenda 88, 1654 [1955]. — ²⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

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

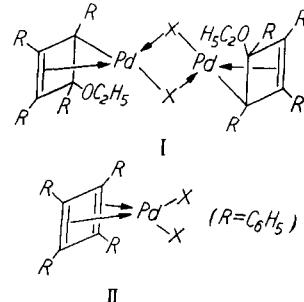
Diphenylacetylen liefert mit neutraler alkoholischer Palladium-chlorid-Lösung Hexaphenylbenzol und eine wenig lösliche diamagnetische Verbindung der Formel $Pd(C_{14}H_{10})_2(OCH_3)_2Cl$ (I). I reagiert mit Halogenwasserstoffsäuren nach:



I

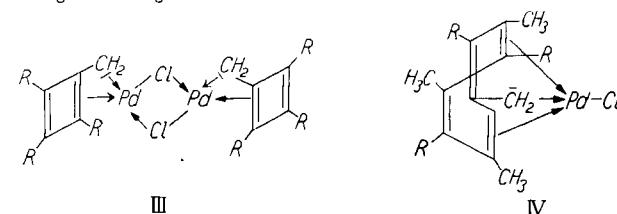
II

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

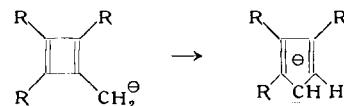


Strukturen entsprechen den Strukturvorschlägen von Chatt und Mitarbeitern¹⁾ für die aus Pt(II)- und Pd(II)-Halogeniden mit chelat-bildenden Diolefinen entstandenen Derivate.

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 Molgewichte schlagen wir folgende Strukturen vor:



Ähnliche Palladium-Verbindungen haben Hütte 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. Chatt, L. M. Vallarino u. L. Veranzo, J. chem. Soc. [London] 1957, 2496, 3493. — ²⁾ R. Hütte 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 bekannten Reaktionsgemisch mehrere Erklärungen vorgeschlagen worden sind. Eine erste übersichtliche und klare Vorstellung¹⁾ 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. $S_2O_3^{2-}$ Polythiosulfate 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