

Da die vier sp^3 -Hybridbahnen mit acht Elektronen besetzt werden können, ist anzunehmen, daß diese Elemente imstande sind, drei Liganden zu koordinieren, wenn jeder Ligand ein freies Elektronenpaar beiträgt. Die Koordinationszahl 3 sollte bei diesen Elementen in den angegebenen Valenzzuständen dominieren.

Entsprechende Verbindungen lassen sich aber auch auf andere Weise beschreiben.

Die elektrostatische Beschreibung hat sich bei Halogeniden und Oxiden als sehr nützlich erwiesen, ebenso auch *V. M. Goldschmidts* Kugelpackungs-Prinzip bei vielen einfachen Strukturen.

Wenn nur eine kleine Energiedifferenz zwischen zwei möglichen Strukturen einer Verbindung besteht, wobei einmal gerichtete Valenzen bestimend sein sollen, zum anderen Mal geometrische und elektrostatische Betrachtungen, so könnte

man erwarten, daß sowohl eine Niedertemperatur- als auch eine Hochtemperaturmodifikation möglich wären.

In diesem Zusammenhang wurden die Strukturen von Zn^0Sb^0 , Cd^0Sb^0 , $InCl$, $HGeCl_3$, GeF_2 , $CsGeCl_3$, $Ge^{\text{II}}Te$, $Pilocarpinum$ -trichlorogermanat(II), $CsSnCl_3$, $AsCl_3$, 3 $CsCl$, 2 $AsCl_3$, $SbCl_3$, H_2SeO_3 , $KHSeO_3$, $KBrO_3$, HJO_3 und einiger anderer Verbindungen untersucht. Die vorhergesagte Koordinationszahl (3) wurde in allen Fällen bestätigt, und mehrfach wurde eine Tieftemperatur- wie auch eine Hochtemperaturmodifikation gefunden (z.B. $CsGeCl_3$, $CsSnCl_3$).

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 4. Juni 1968] [VB 162]

[*] Prof. Dr. S. E. Rasmussen
Department of Inorganic Chemistry
Aarhus University
Aarhus (Dänemark)

RUNDSCHEAUF

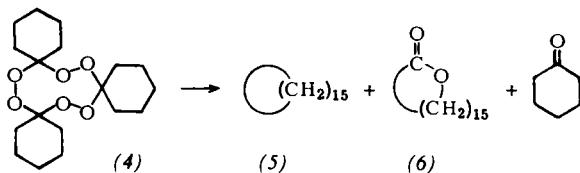
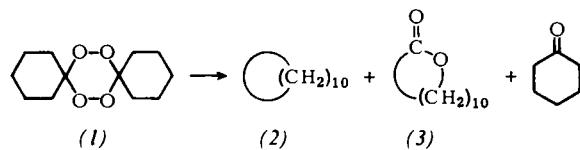
Die direkte Beobachtung der Torsionsschwingung von C_2H_6 , CH_3CD_3 und C_2D_6 im IR-Spektrum gelang *S. Weiss* und *G. E. Leroi* durch Verwendung großer Schichtdicken (10 m) und hoher Gasdrücke (3–7 atm). Die an sich verbotene Schwingung wird unter diesen Bedingungen durch Coriolis-Wechselwirkung mit anderen Schwingungen IR-aktiv. Die Torsions-Grundfrequenzen liegen für C_2H_6 , CH_3CD_3 und C_2D_6 bei 289, 253 bzw. 208 cm^{-1} , die 1. Oberschwingung von CH_3CD_3 bei 482 cm^{-1} . Bei den beiden symmetrischeren Molekülen besteht keine Möglichkeit für diese Oberschwingung, durch Coriolis-Wechselwirkung aktiv zu werden, und sie wird auch nicht beobachtet. Aus den gemessenen Frequenzen erhält man als zur Zeit wahrscheinlich zuverlässigsten Wert für die Höhe der Torsions-Potentialschwelle im Äthan $2928 \pm 25 \text{ cal/mol.}$ / *J. chem. Physics* 48, 962 (1968) / –Hz. [Rd 861]

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten lässt sich automatisch registrieren mit Hilfe von Anordnungen, die *T. Smith* und *H. Schlein* angeben. In den beiden beschriebenen Geräten wird die Druckdifferenz zwischen Blasen gemessen, die aus zwei Röhren von verschiedenem Radius (Beispiel 0,14 und 0,015 cm) in die Flüssigkeit gedrückt werden. Bei der einfachen Variante werden die durch das nicht gleichzeitige Austreten der Blasen (1/sec oder langsamer) aus den Röhren am Differenzdruckmesser auftretenden Schwankungen durch elektronische Dämpfung gemittelt und auf einen Schreiber gegeben: Man erzielt damit eine Genauigkeit von 2% in der Oberflächenspannung. Beim aufwendigeren Gerät werden die (in elektrische Spannungen umgewandelten) Druckspitzen beim Ausdrücken von Blasen aus den beiden Röhren miteinander verglichen; hier liegt der Meßfehler unter 0,3%. Die Geräte können auch ungeeicht verwendet werden; die Meßgenauigkeit ist dann durch die Unsicherheit in den Radien der Röhren und der Druckdifferenz bestimmt. / *Rev. sci. Instruments* 39, 302 (1968) / –Hz. [Rd 862]

Die Synthese von Alkyljodiden auf einem neuen Weg gelang *D. D. Tanner* und *G. C. Gidley*. Aus tert.-Butylhypochlorit und HgJ_2 in CCl_4 erhielten sie eine purpurrote Lösung, die formal als tert.-Butylhypojodit angesehen werden kann. Frische und gealterte Lösungen gaben mit Kohlenwasserstoffen beim Belichten präparativ brauchbare Ausbeuten an Alkyljodiden. Beispiele: Neopentan → Neopentyljodid (28% Ausbeute), Cyclohexan → Cyclohexyljodid (71%), Toluol → Benzyljodid (34%). Tertiärer Wasserstoff wird nicht durch Jod ersetzt. Die Reaktion soll über das Radikal $(CH_3)_3COJOC(CH_3)_3$ verlaufen. / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 808 (1968) / –Kr. [Rd 875]

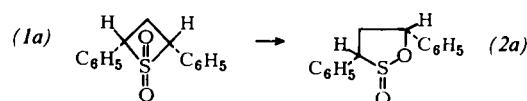
Eine neue allgemeine Synthese makrocyclischer Verbindungen beschreiben *P. R. Story*, *D. D. Denson*, *C. E. Bishop*, *B. C. Clark jr.* und *J.-C. Farine* am Beispiel von (1), dessen Photo-

lyse (2) (14% Ausbeute), (3) (10%) und Cyclohexanon ($\approx 20\%$) liefert. Die Thermolyse ergibt 44% (2) und 23% (3) neben 21% Cyclohexanon. Das Ausgangsmaterial kann aus Cyclohexanon und H_2O_2 gewonnen werden. Aus dem trimeren Cyclohexanonperoxid (4) entstehen (5), (6) und



Cyclohexanon in 15, 25 bzw. 20% Ausbeute bei der Photolyse und 16, < 1 und 15% bei der Thermolyse. Weitere Beispiele: Dimeres Cycloheptanonperoxid → Cyclododecan, 13-Tridecalacton und Cycloheptanon; dimeres Cyclododecanperoxid → Cyclodocosan, 23-Tricosalacton und Cyclododecan. Bei der Thermolyse muß die Explosionsgefahr berücksichtigt werden. / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 817 (1968) / –Kr. [Rd 876]

cis- und *trans*-2,4-Diphenylthietan-S,S-dioxid (1a), (1b) lagern sich stereospezifisch in *cis*- bzw. *trans*-3,5-Diphenyl-1,2-oxathiolan-S-oxid (2a), (2b) um, wie *R. M. Dodson*, *P. D. Hammen* und *R. A. Davis* fanden, wenn die Verbindungen mit tert.-Butanol und C_2H_5MgBr (1:1) in Äther behandelt werden. Die Struktur von (2a), $F_p = 121,5\text{--}122,5^\circ\text{C}$ (70%



Ausbeute), und (2b), $F_p = 73\text{--}74,5^\circ\text{C}$, folgt aus dem NMR-Spektrum. (2a) wurde außerdem aus 3-Mercapto-1,3-diphenyl-1-propanol synthetisiert. / *Chem. Commun.* 1968, 9 / –Kr. [Rd 877]

Wolframhexahydrid·3 Dimethylphenylphosphin, eine farblose, an der Luft beständige, kristalline Verbindung, erhielten *J. R. Moss* und *B. L. Shaw* durch Reduktion von *trans*-WCl₄ [$P(CH_3)_2C_6H_5$]₂ (aus *cis*-W(CO)₄[$P(CH_3)_2C_6H_5$]₂ und Cl₂) mit NaBH₄ in CH_3OH . Der bei 110–112 °C unter Zersetzung schmelzende Komplex löst sich leicht in organischen Lö-

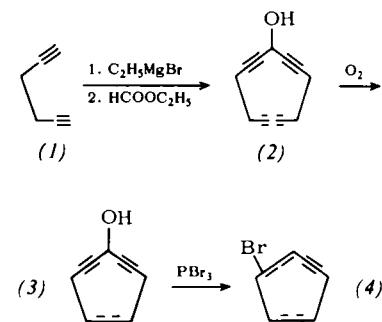
sungsmitteln. Die chemische Verschiebung des WH_6 -Wasserstoffs beträgt $\tau = 11,94$ (Quartett mit $\text{J}^1\text{H}^3\text{P} = 36,9$ und $\text{J}^1\text{H}^{183}\text{W} = 27,8$ Hz); die WH-Valenzschwingungen liegen bei $1731\text{--}1834\text{ cm}^{-1}$. $\text{WH}_6\cdot 3\text{ PR}_3$ entspricht strukturell wahrscheinlich den analogen Re-Verbindungen ReH_2^- und $\text{ReH}_7\cdot 2\text{ PR}_3$. / Chem. Commun. 1968, 632 / -HB. [Rd 892]

Das Dipolmoment von o-Dimethoxybenzol nimmt mit steigender Temperatur zu; an der reinen Flüssigkeit und an Lösungen in Benzol, Dekalin und Paraffinöl finden L. M. DiBello, H. M. McDevitt und D. M. Roberti zwischen -20 und $+165\text{ }^\circ\text{C}$ Werte des Dipolmomentes von $1,24$ bis $1,64$ D. Bei Lösungen in Dekalin und Paraffinöl werden bei etwa $90\text{ }^\circ\text{C}$ konstante Werte von $1,64$ bzw. $1,58$ D erreicht; unter der Annahme völlig freier Rotation der Methoxygruppen berechnet man $1,93$ D. Die Differenz wird dadurch erklärt, daß sterisch besonders gehinderte Konformere auch bei hoher Temperatur nicht ihren vollen Beitrag zum Dipolmoment leisten. Die Dipolmomente von *m*- und *p*-Dimethoxybenzol sind in Dekalin von 20 bis $130\text{ }^\circ\text{C}$ konstant. / J. physic. Chem. 72, 1405 (1968) / -Hz. [Rd 887]

Benetzungs- und Adhäsionsverhalten von flüssigem Indium auf festem Aluminium untersuchten R. G. Aldrich und D. V. Keller jr. Eine polykristalline Al-Oberfläche wurde durch Aufdampfen hergestellt und auf sie ein Tropfen flüssiges Indium durch Ausdrücken aus einem Reservoir aufgesetzt. Die Grenzflächenspannung von Indium auf Aluminium bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-10} Torr beträgt 658 ($\pm 10\%$) dyn/cm; der relativ große Fehler spiegelt möglicherweise nur den Unterschied der Grenzflächenspannungen an verschiedenen kristallographischen Flächen wider. Der Einfluß von H_2 , N_2 und O_2 bei Drucken bis 1 Torr wurde ebenfalls studiert: Die Grenzflächenspannung änderte sich unter H_2 und N_2 nicht, nahm jedoch bei Gegenwart von O_2 stark ab, und der Tropfen zerfloß. Die Festigkeit der Grenzfläche Metall-Metall nach dem Erstarren des Indiums war stets größer als die Zugfestigkeit von In selbst, außer wenn vor dem Aufsetzen des In-Tropfens H_2 oder N_2 anwesend waren. / J. physic. Chem. 72, 1092 (1968) / -Hz. [Rd 890]

Die Atomanordnung im glasigen Selen untersuchten R. Kappow, T. A. Rowe und B. L. Averbach mit Hilfe der Röntgenbeugung. Durch Vergleich mit den Atomlagen in hexagonalem und monoklinem Selen sollte festgestellt werden, von welchem der beiden Gitter man ausgehen müßte, um mit möglichst kleinen Störungen der Atomlagen die im glasigen Selen gefundenen Atomabstände zu erhalten. Dabei zeigte sich, daß im glasigen Selen vorwiegend leicht deformierte Se_8 -Ringe (die in ungestörter Anordnung monoklines Selen bilden) vorliegen müssen, dazwischen einige Ringe, die so weit geöffnet sind, daß sie einen Bezirk mit einer dem hexagonalen Selen verwandten Kettenstruktur bilden. / Physic. Rev. [2] 168, 1068 (1968) / -Hz. [Rd 891]

1-Bromcyclotrideca-1,2-dien-4,8,10-triin (4), ein hochungesättigtes cyclisches Allen, synthetisierten C. C. Leznoff und F. Sondheimer aus 1,5-Hexadiin (1) über die Zwischenstufen (2) und (3). Bemerkenswerterweise schließt sich der Ring aus



für derartige Reaktionen recht konzentrierter Lösung in 80% Ausbeute. (3) liefert mit PBr_3 in Tetrahydrofuran die kristalline Verbindung (4), die bei etwa $65\text{ }^\circ\text{C}$ explodiert und sich bereits bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ im Dunkeln langsam zersetzt. / J. Amer. chem. Soc. 90, 731 (1968) / -Kr. [Rd 869]

LITERATUR

Toxikologie-Fibel für Ärzte, Apotheker, Naturwissenschaftler, Juristen und Studierende. Von W. Wirth, G. Hecht und Chr. Gloxhuber. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967. 1. Aufl., XIV, 394 S., 17 Abb., geb. DM 36.-.

Das Buch ist keine „Fibel“, sondern die Erweiterung der vor 16 Jahren zum letzten Mal von Wirth und Hecht herausgegebenen Föhnerschen „Medizinischen Toxikologie“. Im Kapitel „Allgemeine Toxikologie“ (S. 1–46) ist wie früher Allgemeines über Giftbegriff, Giftnachweis usw. und allgemeine Therapie von Vergiftungen zusammengestellt. Neu aufgenommen wurde die MAK-Wert-Tabelle von 1966. In der „speziellen Toxikologie“ werden wie früher die Stoffe nach ihrer chemischen Konstitution abgehandelt. Unter „anorganischen Verbindungen“ (S. 47–129) werden besprochen: Vergiftungen durch Nichtmetalle, Metalle und radioaktive Stoffe, unter „organischen Verbindungen“ (S. 130–246) solche durch: CO , CO_2 , aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren usw. bis zu aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen. Im folgenden Abschnitt „Giftpflanzen und Pflanzengifte“ (S. 247–323) wird auch die Toxizität der Alkaloide, ätherischen Öle und Vitamine besprochen und im Abschnitt „Tiergifte und Gifttiere“ die der Hormone und biogenen Amine (S. 324–342).

Bei jedem Stoff werden u.a. chemische Eigenschaften, Strukturformel, Anwendung, Möglichkeiten zu akuten und chronischen Vergiftungen sowie Vergiftungssymptome angegeben. Etwa mögliche spezifische Behandlungen werden am Schluß

angeführt. Überall finden sich Hinweise auf die Originalliteratur.

Man sollte die zitierte Originalliteratur häufig zu Rate ziehen, zumal man dann bisweilen zu einer etwas anderen Beurteilung der Toxizität mancher Stoffe kommt als die Autoren. Unnötig erscheint dem Rezensenten die Behandlung so unwichtiger Pflanzen wie Kath (S. 258), Cycaspalme (S. 290), *Eupatorium urticaefolium* (S. 308), *Blighia sapida* (S. 309) und Seerosen (S. 341) oder auch von Seegurken (S. 342) usw. Auf sie wird im sonst so sparsamen Register sogar durch mehrere Wörter verwiesen. Für eine Neuauflage würde der Rezensent empfehlen, zumindest im Register Sammelbegriffe einzuführen wie Fleckenwasser (hier findet sich erstaunlicherweise nur das obsolete Fleckenwasser „Puran“), Lackverdünner, Entkalkungsmittel usw., denn solche Begriffe sucht der Praktiker, um zu erfahren, was denn die Mittel im allgemeinen enthalten. Wegen der Häufigkeit von Vergiftungen mit Löse- und Reinigungsmitteln unbekannter Zusammensetzung sollte in einer Neuauflage auf die Möglichkeiten zur Diagnose solcher Vergiftungen mit Drägerröhrchen in der Exhalationsluft hingewiesen werden, unter Anführung der einzelnen Drägerröhrchen, was jetzt nur im Zusammenhang mit MAK- und MIK-Werten geschieht.

Die Aufnahme der MAK-Wert-Tabelle in ein Lehrbuch über Vergiftungen ist nicht falsch, man hätte aber auch die „Präambel“ zur MAK-Wert-Tabelle im vollen Wortlaut bringen sollen, damit die MAK-Werte richtig gebraucht werden.