

und $(C_6H_5)_3SiK$ setzen sich nach *H. Zimmermann* (Graz) zu $[(C_6H_5)_3Si]_4Ti^{[4]}$ um; die Synthese von Cyclopentadienylsilyl-Titanderivaten gelang auch *M. F. Lappert* (Brighton). Nach ^{57}Fe -Mössbauer- und IR-Spektren sind die Verbindungen $(SiH_3)_nFeH_{2-n}(CO)_4$ ($n = 1, 2$) *cis*-oktaedrisch aufgebaut; auch andere SiH_3 -Verbindungen wie $H_3SiCo(CO)_4$ und $H_3SiMn(CO)_5$ wurden von *B. J. Aylett* (London) dargestellt und untersucht. *F. Glockling* (Durham) benutzte die Reaktion von PtH - mit HSi -Gruppen, die mit ca. 20 kcal/mol exotherm abläuft, zur Synthese neuer $SiPt$ -Verbindungen. H_2 , HCl , CH_3I und H_2O spalten die $SiPt$ -Bindung bereits unter milden Bedingungen.

Physikalisch-chemische Messungen

Schließlich wurde auch ein breites Spektrum physikalisch-chemischer Untersuchungen dargelegt, das von der Bestimmung der Struktur neuer käfigartiger Disilylmethylene mit Hilfe der Kernresonanz- und Massenspektrometrie [*W. J. Owen* (Barry)] bis zu quantenchemischen Rechnungen an Benzyl-, Aryl- und Alkenylsilanen [*J. Nagy* (Budapest)] reichte. *H. Bock* (München) beschäftigte sich mit der Frage, warum Silylketone im Gegensatz zu den farblosen Alkylketonen gelb sind. Aus Ionisierungsenergien, Halbstufen-Reduktionspotentialen, Charge-transfer- und Elektronenanregungsenergien stellte er ein experimentelles MO-Schema zusammen, aus dem hervorgeht, daß die erniedrigte Anregungsenergie des langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges auf eine Anhebung des Sauerstoff- n -Elektronenpaares durch den starken induktiven Effekt der R_3Si -Gruppe und eine gleichzeitige Absenkung des π^* -Niveaus durch eine Elektronenrückgabe ($O=C$) $\pi \rightarrow Si$ zurückgeht. Dipolmomentmessungen und $p_{\pi d\pi}$ -Anteile korrelierten *S. Ferenczi-Gresz* (Budapest) bei Organo-oxysilanen und *V. Vaisarova* (Prag) bei Phenylhalogensilanen. Wechselwirkungen zwischen Protonendonoren vom Typ $-CH$, $-NH$ oder $-OH$ und SiO - oder SiN -Verbindungen wies *M. Jakoubkova* (Prag) IR-spektroskopisch nach, und über die Zuordnung der IR-Spektren von Siloxanen und Alkoxyilanen berichtete *A. Marchand* (Bordeaux). Einen vereinfachten, universellen Kraftkonstantensatz zur Wiedergabe der Schwingungsspektren von Phenyl-Si-Verbindungen präsentierte *F. Höfler* (Münster). Über die Normalkoordinatenanalyse aller Trimethylsilylverbindungen mit maximaler Anzahl von $(CH_3)_3Si$ -Gruppen der Elemente E der 4.-7. Hauptgruppe referierte *H. Bürger* (Braunschweig). Aus seinen Rechnungen ergeben sich neben den SiE -Valenzkraftkonstanten und der Eingrenzung der $SiESi$ -Bindungswinkel auch Korrelationen zwischen C_3Si -Deformationsschwingungen und der Masse des vierten Substituenten.

[4] *E. Hengge* u. *H. Zimmermann*, *Angew. Chem.* 80, 153 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 142 (1968).

Durch Kernresonanzuntersuchungen wies *E. G. Rochow* (Cambridge, Massachusetts) nach, daß Methylpolysilazanketten flexibel sind und ihre Flexibilität durch Verzweigungen erhöht wird; die Drehbarkeit der CH_3 -Gruppe bleibt in diesen Ketten erhalten. *J. Schraml* (Prag) analysierte die 1H -NMR-Spektren einer Vielzahl von Silyl-2,2-dichlorcyclopropanen und kam zu dem Schluß, daß zumindest NMR-spektroskopisch keine π -Bindungen zwischen Cyclopropan- und Si nachgewiesen werden können.

H. Bürger [VB 202]

Polyoxymethylene

Von *H. Cherdron* [*]

Polyoxymethylene sind auf mehreren Wegen darstellbar:

1. Kationische oder anionische Polymerisation von Formaldehyd,
2. Polykondensation von Formaldehyd in wäßriger Lösung (über das instabile Methylenglykol),
3. Kationische Polymerisation von cyclischen Tri- und Tetrameren des Formaldehyds.

Sehr eingehend untersucht sind die Homopolymerisation und die Copolymerisation von Trioxan, die sich durch eine Reihe von Besonderheiten auszeichnen. Kennzeichnend für diese ringöffnenden Polymerisationen sind einige Nebenreaktionen der wachsenden Polyoxymethylenketten wie Kettenübertragung, Transacetalisierung und Hydridwanderung. Sie bestimmen nicht nur die Art der Endgruppen und das Molekulargewicht, sondern sind auch für die chemische und molekulare Einheitlichkeit der entstehenden Polyoxymethylene verantwortlich.

Infolge ihres weitgehend einheitlichen Molekülaufbaues kristallisieren Polyoxymethylene sehr leicht, wobei zwei Kristallmodifikationen beobachtet werden: eine orthorhombische und eine hexagonale. Die orthorhombische lagert sich oberhalb 80 °C irreversibel in die hexagonale um. Zahlreiche physikalische Eigenschaften resultieren aus diesem hochkristallinen Zustand, so die Unlöslichkeit von Polyoxymethylene in organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur, der hohe Elastizitätsmodul und die gute Kombination von Härte und Steifigkeit.

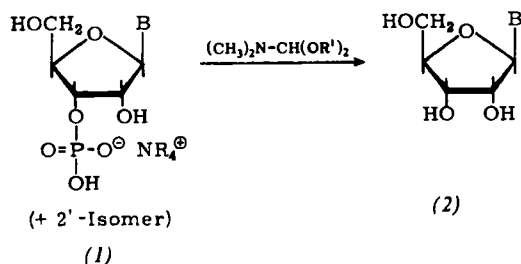
[GDCh-Ortsverband Südbaden, am 25. April 1969 in Freiburg] [VB 203]

[*] *Dr. H. Cherdron*

Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main), Postfach 800320

RUNDSCHAU

Zur Dephosphorylierung von Ribonucleosid-2'- oder -3'-phosphaten empfehlen *J. Žemlička* und *S. Chládek* eine neue Methode. Das Nucleotid wird zunächst in das Tetra-n-butylammoniumsalz (1) übergeführt, das getrocknet und mit

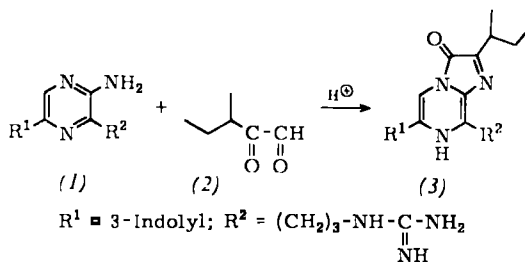


$R = n-C_4H_9$

$R' = CH_3, (CH_3)_3C-CH_2$

Dimethylformamid-dimethyl- oder -dineopentylacetal in DMF erhitzt wird. Aus der im Vakuum getrockneten Mischung kann das Nucleotid (2) z. B. papierchromatographisch in sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Wenn die genannten Acetale z. B. durch Triäthylamin und Methanol ersetzt wurden, sank die Ausbeute erheblich. / *Tetrahedron Letters* 1969, 715 / -Kr. [Rd 36]

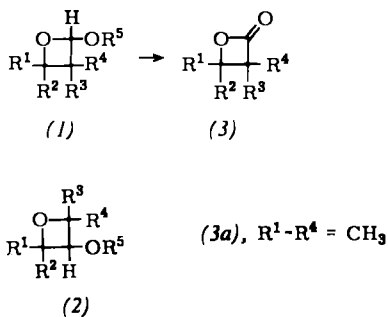
Einen neuen Weg zur Synthese von Cypridina-Luciferin und dessen Analogen beschreiben *S. Inoue*, *S. Sugiura*, *H. Kakoi* und *T. Goto*. α -Keto-aldehyde lassen sich unter milden Bedingungen mit 2-Aminopyrazinen in verdünnter HCl zu Dihydroimidazopyrazinon-Derivaten kondensieren. Eine Lösung von Ätioluciferin-dihydrobromid (1) und racem. 1-Formyl-2-methyl-1-butanon liefert in siedendem wäßrigem Methanol in Gegenwart von etwas HBr in 70-proz. Ausbeute racemisches Luciferin-dihydrobromid (3), $Fp = 252-253^\circ C$



(gereinigt ca. 30%). Die Biolumineszenz-Aktivität entspricht der des natürlichen Luciferins. Die Synthese ist auch auf 2-Aminopyridine übertragbar. 2-Aminopyridin und Phenylglyoxal liefern in guter Ausbeute 2-Phenylimidazo[1,2-a]pyridin-3-ol. / *Tetrahedron Letters* 1969, 1609 / -Ma.

[Rd 33]

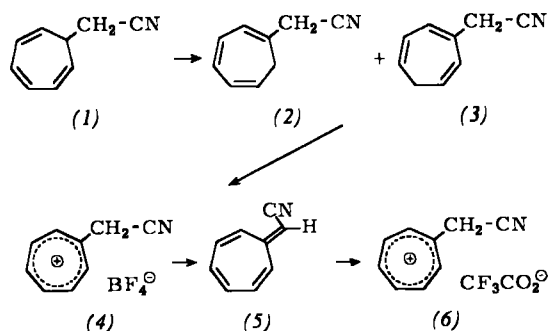
Eine neue β -Lacton-Synthese gibt S. H. Schroeter an. Die Reaktion photoangeregter Carbonylverbindungen R^1R^2CO mit Vinyl- oder Enoläthern $R^3R^4C=CH-O-R^5$ liefert ein Gemisch von 2- und 3-Alkoxyoxetanen (1) und (2), wobei das Verhältnis weitgehend von den Substituenten R^3-R^5 abhängt. In Gegenwart eines Überschusses von Carbonylverbindung nimmt die Menge von (1) mit der Bestrahlung



dauer ab, da es mit der photoangeregten Carbonylverbindung zum β -Lacton (3) reagiert. Beispielsweise geben 2-Methoxy-, 2-Äthoxy-, 2-n-Propoxy- oder 2-n-Butoxy-3,3,4,4-tetramethyloxetan mit Aceton Tetramethyl- β -propiolacton (3a), Fp = 131 °C. In einstufiger Reaktion erhält man (3a) z.B. durch Bestrahlen von Methyl- oder n-Propyl- β , β -dimethylvinyläther (0.2 mol) und Aceton (1 mol) in Acetonitril mit einem 450W-Hg-Brenner in 37-proz. Ausbeute, daneben 29% (1)-(2)-Gemisch im Verhältnis 1:1. Die β -Lacton-Bildung ist allgemeiner Natur. Sie verläuft wahrscheinlich über eine Dehydrierung an C-2 und eine Zersetzung des entstandenen Dialkoxy-Radikals in ein Alkyl-Radikal und das β -Lacton / *Tetrahedron Letters* 1969, 1591 / -Ma.

[Rd 34]

Die Synthese von 8-Cyanheptafulven (5) gelang M. Oda und Y. Kitahara aus 7-Cyanmethylcycloheptatrien (1), das durch Erhitzen auf 140–150 °C zu (2) und (3) isomerisiert wurde. Diese Mischung ließ sich mit Triphenylmethylfluoroborat in das Tropyliumfluoroborat (4) überführen, mäßig stabile,

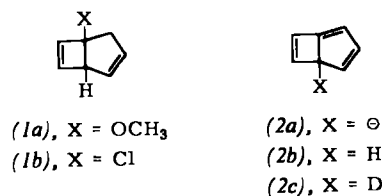


farblose, hygroskopische Kristalle vom Fp = 108–109 °C (Zers.). Aus (4) konnte (5) mit Triäthylamin in CH_2Cl_2 als rote Flüssigkeit freigesetzt werden. In Trifluoressigsäure liegt laut NMR-Spektrum die protonierte Form (6) vor. (5) reagiert mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 1-Cyanazulen-2,3-dicarbonsäuredimethylester, Fp = 175 bis 176 °C. / *Chem. Commun.* 1969, 352 / -Kr. [Rd 37]

Das Fluoreszenzspektrum von Östron, das von A. Weinreb und A. Werner diskutiert wird, fällt dadurch auf, daß es zwei starke Emissionsbanden bei 310 und 430 nm zeigt. Die Fluoreszenz frisch hergestellter Lösungen in Äthanol ist unabhängig von Konzentration und Anregungswellenlänge. Nach dem ersten Befund kann die längerwellige Bande keine Excimerenfluoreszenz sein; der zweite Befund macht es unwahrscheinlich, daß Verunreinigungen vorliegen. Der Vergleich mit verwandten Steroiden, die nur einen der beiden Chromophore des Östrons (aromatischer Ring und Carbonylgruppe) enthalten, legt eine Zuordnung der kurzwelligen Bande zum aromatischen Ring und der langwelligen zur Carbonylgruppe nahe. Dabei muß im Östron eine Energiewandlung zum aromatischen Ring zur Carbonylgruppe stattfinden; die Vermutung wird gestützt durch die bemerkenswert geringe Fluoreszenzquantenausbeute von Östron. / *Chem. Physics Letters* 3, 231 (1969). / -Hz. [Rd 29]

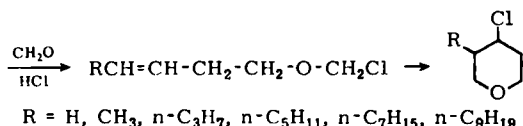
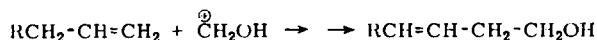
Die ^{19}F -NMR-Spektren 3-substituierter 2-Chlor-1,1,2-trifluor-cyclobutane untersuchte R. R. Ernst. Diese Verbindungen lagen als *cis-trans*-Isomerenpaare vor; jedes Isomere kann in zwei Konformationen vorkommen, je nachdem, ob der Substituent in 3-Stellung die axiale oder die äquatoriale Position einnimmt. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der ^{19}F -Resonanzen ließen sich alle Linien der Isomeren zuordnen. Die F-F-Kopplungskonstanten wurden auf ihre Abhängigkeit vom Diederwinkel zwischen den beiden benachbarten C-F-Bindungen untersucht: sie sind in der Nähe von 0° und 180° negativ und für Winkel um 90° positiv. Die Analyse der Spektren wurde dadurch vereinfacht, daß H-F-Kopplungen durch Einstrahlen eines starken Rauschspektrums im Bereich der Protonenresonanzen unterdrückt wurden. / *Molecular Physics* 16, 241 (1969) / -Hz. [Rd 28]

Der Nachweis des Cyclobutadienocyclopentadienid-Ions (2a), eines antiaromatischen Moleküls, gelang R. Breslow, W. Washburn und R. G. Bergman. Sie stellten zunächst aus (1a) und BCl_3 bei -75 °C das Chlordien (1b) her, das beim Stehen mit $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ in THF HCl absplattete. Das erhaltene (2b)



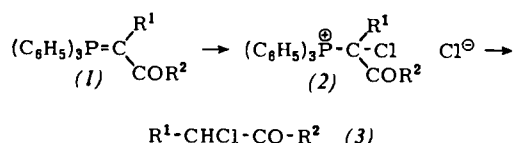
dimerisiert sofort. Setzt man (1b) in Gegenwart von $\text{C}_4\text{H}_9\text{OD}$ mit $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ um, bildet sich das Dimere in 40% Ausbeute; 65% davon enthielten 2.0 Atome D pro Molekül Dimeres. Die 60% des wiedergewonnenen (1b) waren deuteriumfrei; am Dimeren findet kein H/D-Austausch statt. Ein Zusatz von $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ liefert ein Produkt, das zu 100% aus Molekülen mit 2.0 Atomen D pro Molekül Dimeres besteht. Das NMR-Spektrum des Dimeren ist mit der Vorstellung im Einklang, daß es aus (2c) entsteht. Die Vorhersage der HMO-Theorie, daß (2b) und (2c) leicht in das Anion (2a) übergehen, scheint damit bestätigt zu sein. / *J. Amer. chem. Soc.* 91, 196 (1969) / -Kr. [Rd 35]

Eine neue Tetrahydropyran-Synthese beschreibt P. R. Stapp. α -Olefine kondensieren sich mit Paraformaldehyd und Halogenwasserstoff in nichtwässrigem Medium zu 3-Alkyl-4-halogen-tetrahydropyranen. Die besten Ausbeuten werden bei -60 bis -70°C und mit HCl erzielt (50–80%). Trioxan



reagiert unter gleichen Bedingungen nicht. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich unter Beteiligung von Carbonium-Ionen über Homoallylalkohole, die mit Formaldehyd und Säure cyclisieren. / J. org. Chemistry 34, 479 (1969) / -Ma. [Rd 32]

Eine neue Methode zur Synthese unsymmetrischer α -Chlor-ketone geben E. Zbiral und M. Rasberger an. β -Oxoalkylenphosphorane (1), die aus Alkylenphosphoranen und Säurechlorid bequem zugänglich sind, reagieren mit der äquivalenten Menge C₆H₅JCl₂ in Benzol bei Raumtemperatur unter Bildung der Phosphoniumchloride (2) (Ausb. 70–95%).



Diese zerfallen mit verdünnter Na₂CO₃-Lösung bei 0 – 25°C in (C₆H₅)₃PO und die α -Chlorketone (3) (50–90%). Bemerkenswert ist die Abspaltung des C-Gerüsts vom positiven P unter sehr milden Bedingungen. / Tetrahedron 25, 1871 (1969) / -Ma. [Rd 31]

Ungewöhnlich große Stokes-Verschiebungen und Fluoreszenz-abklingzeiten fanden G. Briegleb, J. Trencsényi und W. Herre bei der Charge-transfer-Fluoreszenz der Donor-Acceptor-Ionenpaare von N-Methylpyridiniumsalzen mit den Anionen Br⁻, J⁻, N₃⁻, SCN⁻ und 1,2,3,4,5-Pentakis(methoxycarbonyl)-cyclopentadienid. Die Stokes-Verschiebungen, d.h. der Abstand der Maxima von Absorptions- und Fluoreszenzbanden, betragen 11000–20000 cm⁻¹, die Abklingdauern 10⁻⁴ bis

10⁻⁵ sec. Die Erklärung ist folgende: im Grundzustand werden Donor D und Acceptor A durch starke elektrostatische Kräfte zusammengehalten, im angeregten Zustand handelt es sich um ein relativ locker gebundenes Radikalpaar D[•]..A[•]; die Gleichgewichtsabstände D[•]..A[•] im Grundzustand und D[•]..A[•] sind stark voneinander verschieden. Da die Bindungskräfte im angeregten Zustand relativ schwach sind, können die Kernkoordinaten während der Lebensdauer des angeregten Zustandes ihre Gleichgewichtswerte annehmen. Ist die Gleichgewichtskonfiguration im angeregten Zustand hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften ungünstig für den Elektronenübergang zum Grundzustand, so resultiert eine ungewöhnlich große Fluoreszenzabklingdauer. / Chem. Physics Letters 3, 146 (1969) / -Hz. [Rd 24]

Die dielektrischen Eigenschaften schwach polarer Flüssigkeiten verfolgte F. I. Mopsik in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Es zeigte sich, daß die nach Clausius-Mosotti berechnete Polarisierung

$$[(\epsilon-1)/(\epsilon+2)] \cdot (M/\rho) = P$$

(ϵ Dielektrizitätskonstante, M Molgewicht, ρ Dichte) linear mit steigender Dichte fällt, wobei die Steigung von der Temperatur unabhängig ist. Aus der Temperaturabhängigkeit von P bei konstanter Dichte läßt sich das Dipolmoment der untersuchten Substanz ermitteln. Für CCl₄ und CS₂ wurde erwartungsgemäß $\mu = 0$ gefunden, für n-Hexan $\mu = 0.085$ D, für Isopentan $\mu = 0.105 \pm 0.004$ D, für Toluol $\mu = 0.332 \pm 0.006$ D; bei Dipolmomenten dieser Größe beginnen die Schwierigkeiten der Methode, da die Steigung der P- ρ -Geraden temperaturabhängig wird. / J. chem. Physics 50, 2559 (1969) / -Hz. [Rd 30]

Die Produkte des Ladungsaustausches beim Zusammenstoß von H⁺, H₂⁺ und He⁺ mit H₂, N₂, O₂, CO₂, H₂O, NH₃ und CH₄ untersuchte D. W. Koopman. Die geladenen Produkte mit nicht zu großer kinetischer Energie wurden durch elektrische Felder aus dem Stoßraum abgesaugt und in einem vereinfachten Massenspektrometer analysiert. Ungeladene und schnelle geladene Produkte wurden dabei nicht erfaßt. Bei allen Target-Gasen überwiegen nach Stößen mit He⁺ Spaltprodukte, während mit H₂⁺ und H⁺ nur Umladung stattfindet. Die Ergebnisse werden an Hand der Potentialkurven der beteiligten Moleküle und Molekülionen in Grund- und angeregten Zuständen diskutiert. Bei den mehratomigen Molekülen erhält man Informationen über die energetische Lage von Zuständen, von denen aus Dissoziation eintreten kann. / Physic. Rev. (2) 178, 161 (1969) / -Hz. [Rd 27]

LITERATUR

Anorganische Chemie. Von F. A. Cotton und G. Wilkinson. Übers. a. d. Amer. von H. P. Fritz. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Interscience Publishers, New York-London 1968. 2., verb. Aufl., XIV, 1066 S., 292 Abb., 145 Tab., Kunststoffeinband DM 69.—.

Die begeisterte Aufnahme, welche der deutschen Übersetzung des Buches „Advanced Inorganic Chemistry“ von Cotton und Wilkinson zuteil wurde, wird nun durch die Tatsache bestätigt, daß nach knapp eineinhalb Jahren die zweite Auflage notwendig geworden ist. Da es sich um die neue Auflage einer Übersetzung handelt, sind größere Veränderungen nicht erfolgt. Das Buch hat denselben Umfang wie die erste Auflage, und die Seiten sind im allgemeinen wortgleich und typengleich gesetzt. Es wurde jedoch die Gelegenheit wahr-

genommen, einige sinnstörende Druckfehler, welche in der ersten Auflage vorhanden waren, auszumergen und darüber hinaus einige Ergänzungen der Literaturangaben vorzunehmen.

Daß dabei einiges übersehen wurde, liegt in der Natur der Sache. Ich weise auf das sogenannte γ -Zinn hin, dessen Existenz widerlegt wurde, oder auf die gelegentliche Nichtbeachtung der Richtlinien der Nomenklaturkommission. So wird im Periodensystem das Element 103 mit dem Symbol Lw wiedergegeben, während das von der IUPAC schon vor drei Jahren empfohlene Symbol Lr lautet. Auch sollte der Name „Zirkon“ dem Mineral vorbehalten bleiben und das Element „Zirkonium“ genannt werden. Im strukturchemischen Teil mag der Leser zu falschen Schlußfolgerungen ver-