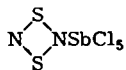
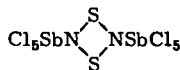


gefaltet, in (2) planar. Mit S_2N_2 reagiert (1) in CH_2Cl_2 zum bekannten $S_4N_4SbCl_5$ mit achteckrigem S_4N_4 -Ring sowie zu $(S_4N_4SbCl_5)_x$.



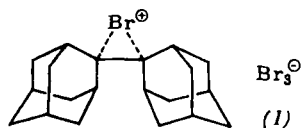
(1)



(2)

S_2N_2 setzt sich in CH_2Cl_2 mit BCl_3 zu $S_4N_4BCl_3$, $S_2N_2(BCl_3)_2$ und $(S_2N_2BCl_3)_x$ um. Das (2) entsprechende Diaddukt geht bei $0^\circ C$ in das Monoaddukt über, das bei $-78^\circ C$ erneut BCl_3 zum Diaddukt anlagern kann. Aus $N_2S_2BCl_3$ vermag $SbCl_5$ unter Verdrängung von BCl_3 $N_2S_2(SbCl_5)_2$ (2) zu bilden. BF_3 und N_2S_2 reagieren nur zu $S_4N_4BF_3$. / Inorg. Chem. 8, 1389, 1392 (1969) / —Kr. [Rd 85]

Die Isolierung der stabilisierten Bromoniumverbindung (1) gelang J. Strating, J. H. Wieringa und H. Wynberg. (1), eine einigermaßen stabile gelbe Substanz, fällt beim Behandeln von Biadamantanylidin mit Brom in CCl_4 aus und konnte bisher wegen seiner Unlöslichkeit noch nicht umkristallisiert werden. Beim Erwärmen der Suspension mit KJ-Lösung auf



(1)

$40^\circ C$ werden Brom und der Kohlenwasserstoff wieder freigesetzt. Daraus, aus der Summenformel und der Tatsache, daß kein Bromsubstitutionsprodukt vorliegt (Massen- und IR-Spektrum), schließen die Autoren auf die Bromoniumstruktur. / Chem. Commun. 1969, 907 / —Kr. [Rd 88]

Die IR-Spektren von CO in Zeolithen untersuchten P. J. Fenelon und H. E. Rubalcava. Unterschiede der Spektren mit reinem $^{12}C^{16}O$ und mit einem Gemisch von $^{12}C^{16}O$ und $^{13}C^{16}O$ lassen schließen, daß CO in Na-Zeolithen relativ frei in den Hohlräumen rotieren kann (Hohlraumdurchmesser im Na-Zeolith 11.4 Å, effektiver Durchmesser des rotierenden

CO-Moleküls etwa 4.5 Å). Das Spektrum entspricht etwa dem von CO-Gas bei ca. 50 atm. In Ca-Zeolithen, in denen wesentlich stärkere Adsorptionskräfte auftreten, ähnelt das Spektrum dem von flüssigem CO. Es läßt sich unter Annahme eines relativ hohen Behinderungspotentials für die Rotation deuten. / J. chem. Physics 51, 961 (1969) / —Hz. [Rd 107]

Trimethylzinn-isothiocyanat ist nach R. A. Forder und G. M. Sheldrick aus Zickzack-Ketten mit linearen $S \cdots Sn-N-C-S$ -Einheiten aufgebaut, die sich entlang der z-Achse der orthorhombischen Elementarzelle ($a = 13.20$, $b = 10.28$, $c = 12.01$ alle ± 0.01 Å; $Z = 8$; $d_{per.} = 1.82$ g/cm 3) erstrecken und am S-Atom mit $97 \pm 2^\circ$ abgewinkelt sind. Die C_3Sn -Einheit ist nahezu planar mit $d_{SnC} = 2.13 \pm 0.03$ Å. Die Atomabstände betragen $S \cdots Sn$ 3.13 ± 0.02 , SnN 2.15 ± 0.06 , NC 1.15 ± 0.07 und CS 1.64 ± 0.07 Å; die inneren Abstände der NCS-Gruppe liegen zwischen denen in $HN=C=S$ und $CH_3S-C \equiv N$ und legen eine Mesomerie $=S \cdots Sn-N=C-S \cdots Sn-N= \leftrightarrow -S-Sn-N \equiv C-S-Sn-N \equiv$ nahe, die keine NSn -($p \rightarrow d$) π -Bindungsanteile zur Interpretation der Stereochemie erfordert. / Chem. Commun. 1969, 1125 / —HB [Rd 104]

Die Leitfähigkeit wäßriger Elektrolytlösungen in Stoßwellen untersuchten S. D. Hamann und M. Linton. Die molare Leitfähigkeit von KCl ändert sich in Stoßwellen bis 140 kbar nicht wesentlich; der Temperaturprung sollte zwar die Beweglichkeiten von K^+ und Cl^- erhöhen, doch hebt die gleichzeitige Zunahme der Dichte diesen Effekt wieder auf. Die Leitfähigkeiten von KOH und HCl hingegen steigen auf ein Mehrfaches des Ausgangswertes, was bedeutet, daß die Extrabeweglichkeiten von H_3O^+ und OH^- unter den Stoßwellenbedingungen um den Faktor 3–6 anwachsen. Das Ionenprodukt von Wasser wird bei einem Stoßwellendruck von 133 kbar zu $0.09 \cdot 10^{-6}$ mol 2 g $^{-2}$ abgeschätzt. Eine vorsichtige Extrapolation läßt die Vermutung zu, daß Wasser bei 200 kbar fast vollständig dissoziiert ist und ähnliche Eigenschaften wie eine Salzsäure hat. Einen Hinweis darauf liefert auch eine Diskontinuität in der Kompressibilitätskurve von Wasser in der Gegend 150–200 kbar. / Trans. Faraday Soc. 65, 2186 (1969) / —Hz. [Rd 108]

LITERATUR

Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue. Von W. Kirmse. Band 7 der „Chemischen Taschenbücher“, herausgeg. von W. Foerst und H. Grünewald. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., 260 S., 4 Abb., 26 Tab., geh. DM 18.—.

Einer der Schwerpunkte, auf die sich die Forschung der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten zentriert hat, ist der Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte, der zugleich den präparativen Arbeiten neue Impulse gibt. Im Buch von W. Kirmse über Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue wird die innige Durchdringung von Theorie und Praxis evident. Der Autor, Sachkenner und erfolgreicher Forscher auf dem umrissenen Gebiet, hat seine Aufgabe im Lapidarstil, den das Taschenbuch erfordert, gemeistert.

Nach einer Einführung in die Theorie der Partikeln mit zweibändigem Kohlenstoff und nach Behandlung ihres Reaktionsvermögens in der Gasphase, in der die Carbene mit Sicherheit nachgewiesen sind, wendet sich der Verfasser ihren Umsetzungen in Lösung zu. Hier ist mit großer Wahrscheinlichkeit mit dem Auftreten der Carbene zu rechnen, sofern man sie aus Diazoverbindungen durch Photolyse oder Thermolyse erzeugt. Ihre charakteristische Reaktionsweise wird an einer großen Zahl von Beispielen knapp und klar dargelegt und damit auch die kritische Basis zur Problematik, ob Carbene oder Carbenoide, gewonnen, die für die Beurteilung der Reaktionsmechanismen bei andersartig, insbesondere metallorganisch bereiteten Carbenoiden bedeutungsvoll ist. Das weitere Kapitel über intramolekulare Reaktionen bereitet

den Leser auf die Rolle von Carbenen und Carbenoiden für präparative Zielsetzungen insofern vor, als man erkennt, daß sie den Zugang zu Ringgebilden außergewöhnlicher Struktur eröffnen, die sonst kaum herstellbar sein dürften. — Im präparativen Teil stehen die Synthesen von Cyclopropanderivaten im Vordergrund, die ihrerseits zu interessanten Abwandlungen — sei es im Entstehungsprozeß, sei es danach — befähigt sind. Das Schlußkapitel handelt von den Carbenanalogen; hier faszinieren die Arbeiten über die Reaktivität des gasförmigen Kohlenstoffs und von Nitrenen, die in mehrfacher Hinsicht der Chemie der Carbene entsprechen.

Die Kunst des Weglassens, die nicht jedermann gefallen wird, findet hier in sich ihre Berechtigung. Das Wesentliche (Literatur bis einschließlich 1968) hat der Autor klar herausgearbeitet. Das Buch kann, wenn man über einige Druckfehler hinwegsieht, allen Wissenschaftlern, insbesondere den organisch und metallorganisch versierten Chemikern, bestens empfohlen werden.

G. Wittig [NB 827]

Quantitative Problems in the Biochemical Sciences. Von R. Montgomery und C. A. Swenson. W. H. Freeman & Company, San Francisco 1969. 1. Aufl., XIII, 308 S., 51 Abb., 33 Tab., geb. 24s.

Die Biochemie ist schon lange keine deskriptive und qualitative Wissenschaft mehr, die der exakte Chemiker mit einiger Skepsis betrachtet. Im Gegenteil ist sie in der Anwendung physikalisch-chemischer Gedankengänge und Aussagen auf