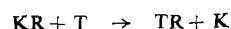


dung der jodidkatalysierten Reaktion zwischen Ce<sup>IV</sup> und As<sup>III</sup> (A und B).

Derartige Titrationen, bei denen ein Katalysator die Reaktion am Endpunkt auslöst, wurden auf fällungsmaßanalytische<sup>[3]</sup> und chelatometrische<sup>[3,4]</sup> Bestimmungen angewendet. Der große Stoffumsatz am Endpunkt kann visuell oder auch instrumentell, z. B. potentiometrisch<sup>[5]</sup> oder thermometrisch<sup>[6]</sup>, indiziert werden. Weiterhin läßt sich das von der Chelatometrie her bekannte Substitutionsprinzip für solche Titrationen heranziehen<sup>[7]</sup>: Der Katalysator wird in

„gebremster“ inaktiver Form als KR zusammen mit A und B der zu titrierenden Probelösung zugesetzt und nach Überschreiten des Endpunkts durch den Titranten T deblockiert.

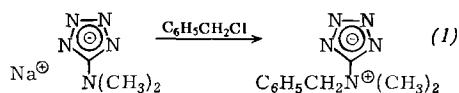


Hierdurch wird gleichzeitig die Indikatorreaktion gestartet.

[GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 15. Mai 1970  
in Freiburg] [VB 253]

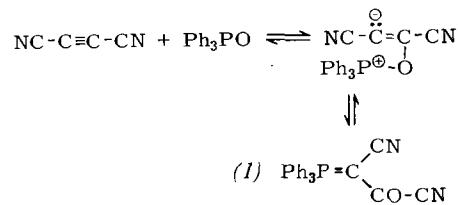
## RUNDSCHAU

**5-Tetrazolyl-ylide** untersuchten *L. Huff, D. M. Forkey, D. W. Moore und R. A. Henry*. Bei der Umsetzung von 5-Dimethylaminotetrazol mit Benzylchlorid in wäßrig/äthanolischer Natronlauge entstand neben den erwarteten 1- und 2-Benzylderivaten auch das wasserlösliche Ylid (I), Fp =



205 °C, 29% Ausbeute. Analog ließ sich das Äthylderivat erhalten. Die Struktur wurde durch das NMR-Spektrum gestützt. Eine Suspension von (I) in wasserfreiem Äthanol ist bei Raumtemperatur wochenlang haltbar. / J. Org. Chem. 35, 2074 (1970) / —Kr. [Rd 245]

**Umgekehrte Wittig-Reaktionen** untersuchte *E. Ciganek*. Während sich bei der Wittig-Reaktion eine P—O-Bindung bildet, wird sie bei der umgekehrten Wittig-Reaktion gespalten. So reagieren Dicyanacetylen und Triphenylphosphinoxid in Benzol bei 160 °C in 78% Ausbeute zum Phosphoran (I). Beim Erhitzen auf 300 °C zerfällt es wieder in die Ausgangsverbindungen. Andere Acetylene geben diese Re-



aktion nicht. Mit Triphehylarsinoxid dagegen lassen sich u.a. auch Methyl-propiolat, Dimethyl-acetylendicarboxylat und Hexafluor-2-butin zu analogen Verbindungen umsetzen. / J. Org. Chem. 35, 1725 (1970) / —Kr. [Rd 246]

**Die Darstellung von Selenaheptathiocen, S<sub>7</sub>Se**, gelang *R. Cooper und J. V. Culka* durch Kondensation von S<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>Se. Beide Reaktionspartner, in CS<sub>2</sub> gelöst, wurden getrennt sehr langsam in wasserfreien, auf 15 °C gekühlten Diäthyläther eingetropft. Nach Abziehen eines Teils des Lösungsmittels und Abkühlen kristallisierte S<sub>7</sub>Se in gelben Nadeln aus. Bei höheren Temperaturen disproportioniert die Verbindung zu selenreicherem achtatomigen Molekülen, wie sich massenspektroskopisch nachweisen ließ. Sehr starke Massenlinien werden von S<sub>8</sub> und S<sub>2</sub> verursacht. / J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1857 (1970) / —Kr. [Rd 242]

## LITERATUR

**Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie**, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften unter der Direktion von Margot Becke-Goehring. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. [\*].

**System-Nr. 6: Chlor. Ergänzungsband, Teil B, 2.** Schluß der Verbindungen. Nachweis und Bestimmung. Hauptredakteur: Hans Karl Kugler. 1969. IV, XIX, 308 S., 40 Abb., Ln. DM 376.—.

Der vorliegende Ergänzungsband beschreibt die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, Stickstoff und Fluor. Die Literatur ist bis Ende 1966 vollständig ausgewertet und bis 1968 weitgehend berücksichtigt. Die Lieferung schließt die Monographie des Elements Chlor ab. Sie ist jedoch auch unabhängig von den früheren Teilen benutzbar, soweit es sich um das bearbeitete Sachgebiet handelt. Ein auf den neuesten Stand gebrachtes Sammelwerk über den behandelten Gegenstand ist gerade deshalb von großem Wert, weil im zurückliegenden Jahrzehnt auf der Suche nach starken Oxidationsmitteln für Raketentreibstoffe die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff, Stickstoff und Fluor Mittelpunkt einer intensiven Forschung waren.

Von den erst kürzlich bekannt gewordenen Chlor-Sauerstoff-Verbindungen sei nur das Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwähnt. Fortgeschrittene Techniken erlauben mehr und mehr auch eingehende Untersuchungen an unbeständigen Radikalen, von denen hier

[\*] Vgl. Angew. Chem. 79, 105 (1967).

CIClO, ClO, ClOO und ClO<sub>4</sub> genannt seien. 106 Seiten sind den Sauerstoffsäuren des Chlors gewidmet, ohne daß jedoch auf diesem Gebiet prinzipiell Neues hervorzuheben wäre. Ähnliches gilt für eine Reihe lange bekannter Chlor-Stickstoff-Verbindungen wie NCl<sub>3</sub> oder Nitrosyl- und Nitrylchlorid. Zahlreich sind dagegen die neuen Befunde bei den entsprechenden Perchloraten oder beim Dichlorfluoramin, NCl<sub>2</sub>F, und Chlordifluoramin, NClF<sub>2</sub> (S. 588: Druckfehler in der Überschrift!).

Von den brandneuen Verbindungen aus dem Kapitel Chlor und Fluor sei auf das aus den Elementen beim Erhitzen unter Anwendung eines großen Fluorüberschusses zugängliche ClF<sub>5</sub> sowie auf die Difluorochlorate(I) und Tetrafluorochlorate(III) hingewiesen.

Auch die Klasse der Chlor-Sauerstoff-Fluor-Verbindungen ist um einige neue Vertreter bereichert worden. Es sind jetzt die Verbindungen ClOF, ClO<sub>2</sub>F, (ClO<sub>2</sub>F)<sub>n</sub>, ClO<sub>3</sub>F und ClO<sub>4</sub>F bekannt.

Ein abschließendes Kapitel vermittelt einen Überblick über die Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Chlor und seine Verbindungen sowie für die Chlorisotopen.

**System-Nr. 47: Blei. Teil C, Lieferung 1:** Technische Darstellung von Blei, Verbindungen des Bleis (Blei und Edelgase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor). Hauptredakteur: G. Hantke. 1969, IV, XXII, 346 S., 69 Abb., Ln. DM 421.—.

Lieferung 1 beschreibt zunächst auf 46 Seiten die Metallurgie des Bleis. Einer kurzen Übersicht über die Rohstoffe folgt