

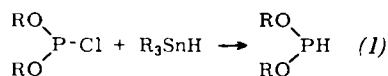
polyeder zweidimensional über Kanten zu Schichten verknüpft^[3, 4]. In den Palladaten^[5] und dem Platinat^[6] – die Struktur der Niccolate ist noch unbekannt – haben die Übergangsmetallatome eine planare Ligandenumgebung. Seitenverknüpfungen der Schwefelrechtecke ergeben wieder Schichten- bzw. Kettenstrukturen. Allgemein läßt der Aufbau dieser Verbindungen eine Einordnung zwischen

den stärker legierungsartigen Sulfiden und den stärker salzartigen Komplexverbindungen der Übergangsmetalle zu. Durch die Ausbildung von Schichten oder Ketten werden die stärker metallischen Struktureinheiten von den ionischen deutlich getrennt.

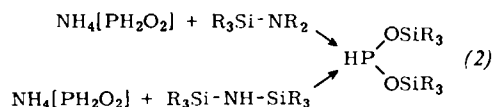
[Vortrag beim Tag der Chemie, am 22. Januar 1971 in Aachen]
[VB 286]

RUNDSCHAU

Ester der unterphosphorigen Säure, die bisher unbekannt waren, konnten von zwei russischen Arbeitsgruppen dargestellt werden. *I. F. Lucenko, M. V. Proskurina* und *A. A. Borisenko* erhielten Alkylester (1) aus den Dialkoxychlorphosphanen mit Trialkylstannan in Äther oder Tetrahydrofuran bei 30°C.



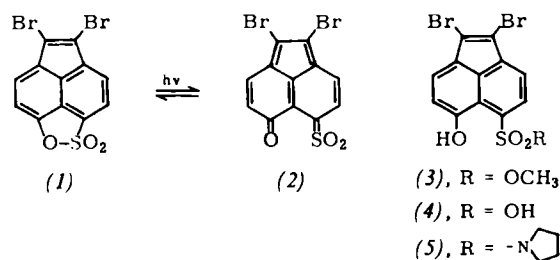
Ester mit kleinem R (Methyl, Äthyl) waren nicht faßbar; sie zersetzten sich zu gelben, polymeren Feststoffen. Ester mit großem R dagegen konnten durch Vakuumdestillation gewonnen werden. Sie sind farblose Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen und dabei unter großer Wärmetönung oxidiert werden. — *M. G. Voronkov* und *L. Z. Martur* konnten Trialkylsilyl ester (2) der unterphosphorigen Säure durch Umsetzung von Ammoniumhypophosphit mit Dialkylamino-trialkylsilan oder Hexaalkyldisilazan bei Temperaturen um 100°C gewinnen. / Doklady



Akad. Nauk SSSR 193, 828 (1970); Zh. Obshch. Khim. 40, 2135 (1970) / -Fa.

[Rd 348]

5,6-Dibromacenaphthyleno[5,5a,6-cd]-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (1), eine Vorstufe des potentiellen Sulfens (2), synthetisierten und untersuchten *S. T. Weintraub* und *B. F. Plummer*. Beim Bestrahlen von (1) in wasserfreiem Methanol (Hanovia-450-W-Lampe, Pyrex-Filter) bei Raumtemperatur wurde der Sulfonsäureester (3) erhalten. Aus (1) und



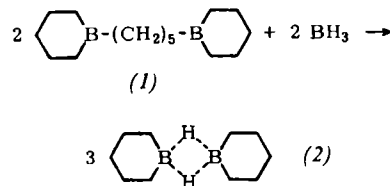
CH₃O⁻/CH₃OH konnte ebenfalls (3) dargestellt werden. Aus einer Lösung von (1) in Methanol, die zwei Wochen im Dunkeln aufbewahrt wurde, konnte nach Auflösen des braunen Niederschlages in Wasser die Säure (4) erhalten werden. Mit Pyrrolidin reagiert (1) sofort unter Purpurfärbung zu (5). Die Autoren deuten diese und weitere Ergebnisse durch die Annahme des Sulfens (2) als Zwischenstufe. / J. Org. Chem. 36, 361 (1971) / -Ee.

[Rd 347]

Tetrakis(pentacarbonylmangan)uran, den ersten Komplex mit Uran-Übergangsmetall-Bindung, stellten *R. L. Bennett, M. I. Bruce* und *F. G. A. Stone* dar. Aus Lösungen von Natriumpentacarbonylmanganat und Urantetrachlorid in THF, die nach 3 Std. Stehen bei Raumtemperatur tiefgefroren waren, konnte in 50% Ausbeute ein orangefarbenes Pulver isoliert werden, das sich als reines U[Mn(CO)₅]₄ erwies. Es ist extrem luftempfindlich und zersetzt sich bei 180°C. / J. Organometal. Chem. 26, 355 (1971) / -Ee.

[Rd 341]

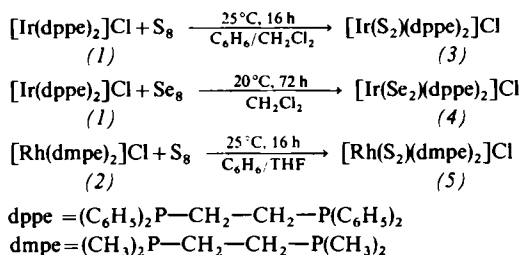
Bis(perhydroborin) (2) und B-Alkyl-perhydroborine erhielten *H. C. Brown* und *E.-I. Negishi* auf einem einfachen neuen Wege. 1,5-Bis(perhydroborin-1-yl)pentan (1) setzt sich mit Boran bei 25°C schnell zum Bis(perhydroborin) (2) um. Das Ausgangsmaterial (1) ist durch Hydroborierung von 1,4-Pentadien mit Boran und anschließende



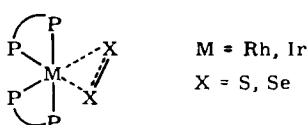
thermische Isomerisierung zu erhalten. (2) reagiert mit Olefinen bei 25°C in ausgezeichneten Ausbeuten zu B-Alkyl-perhydroborinen. Wenn diese Verbindungen nur als Zwischenprodukte benötigt werden, braucht man weder das Bis(perhydroborin) noch die B-Alkyl-perhydroborine zu isolieren. / J. Organometal. Chem. 26, C67 (1971) / -Kr.

[Rd 340]

Der Einbau von S₂- und Se₂-Einheiten in Rhodium- und Iridium-Komplexe gelang A. P. Ginsburg und W. E. Lindsell. Die Komplexe (1) und (2) reagierten unter den angegebenen Bedingungen zu den neuen Verbindungen (3)–(5):



(3) und (4) sind an der Luft beständig, (5) ist hygroskopisch. Aus den NMR- und IR-Spektren ließen sich



Strukturen mit π -gebundenen S₂- oder Se₂-Einheiten ableiten. Entsprechende O₂-Komplexe sind bekannt. / Chem. Commun. 1971, 232 / -Ee.

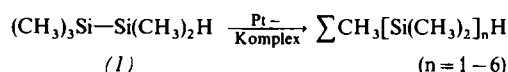
[Rd 344]

Zur einstufigen Herstellung von Nitrilen aus Carbonsäuren geben J. Lücke und R. E. Winkler ein neues Verfahren an. Dabei wird die Säure (1 mol) eine Stunde mit Amidoschwefelsäure (1.5–2 mol) und Harnstoff (1–1.5 mol)

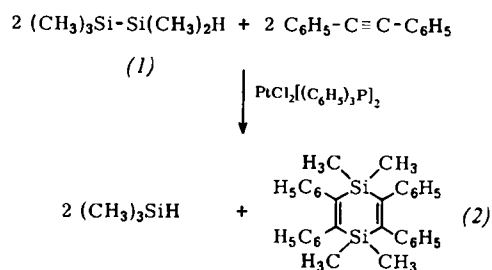
erhitzt. Die Ausbeuten sind gut. Beispielsweise erhält man aus o-Chlorbenzoesäure das Nitril in 85- bis 90-proz. Ausbeute; nur mit Harnstoff beträgt die Ausbeute ca. 50 %, nur mit Amidoschwefelsäure ca. 7 %. / Chimia 25, 94 (1971) / -Ee.

[Rd 339]

Hinweise auf eine „silylenoide“ Spezies fanden K. Yamamoto, H. Okinoshima und M. Kumada bei der durch trans-PtCl₂[(C₆H₅)₃P]₂ katalysierten Disproportionierung von Pentamethyldisilan (1). Das dabei durch α -Eliminierung entstehende „Dimethylsilylen“ schiebt sich in Si—H-Bindungen ein, so daß man zu Homologen von (1) gelangt.



Eine Stütze für diese Vorstellungen gibt die Reaktion von (1) mit Tolan in Gegenwart des Platin-Komplexes, bei



der das Disilacyclohexadien-Derivat (2) isoliert werden konnte. / J. Organometal. Chem. 27, C 31 (1971) / -Kr.

[Rd 343]

LITERATUR

Festkörperdosimetrie ionisierender Strahlung. Von M. Frank u. W. Stolz. Verlag Chemie, Weinheim 1969. 1. Aufl., 283 S., 97 Abb., 28 Tab., geb. DM 48.—.

Ionisierende Strahlen können in Festkörpern zahlreiche physikalische und chemische Veränderungen hervorrufen, aus deren Art und Umfang sich Rückschlüsse auf die vom Festkörper absorbierte Strahlungsenergie ziehen lassen. Damit hat man die Möglichkeit, allgemeine Dosisbestimmungen in Feldern ionisierender Strahlen durchzuführen.

Die in den letzten 20 Jahren vor allem in der Festkörperphysik untersuchten Phänomene führten zu einer Fülle von Veröffentlichungen über diese Fragen. Als erste deutschsprachige Monographie liegt nun das Buch von Frank und Stolz vor. In ihm werden nach einer Einführung in die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Dosimetrie zunächst die Methoden der integrierenden Festkörperdosimetrie behandelt. Hierzu gehören die Dosimetrie mit Hilfe der Thermolumineszenz, der Radiophotolumineszenz, der Exoelektronenemission, des Lumines-

zenzabbaus, der Verfärbung von Kristallen und Platten sowie mit Hilfe von Festkörperspurdetektoren (solid state track detectors). Daran anschließend werden die Methoden der Szintillationsdosimetrie und die der Dosimetrie durch strahleninduzierte Leitfähigkeitsänderungen behandelt. Neben einer Beschreibung der jeder Methode zugrunde liegenden physikalischen Effekte und dem dazu gehörenden mathematischen Gerüst werden experimentelle Einzelheiten der Meßmethoden sowie praktische Anwendungen gebracht. Wegen der raschen Weiterentwicklung wäre dem Buch schon jetzt eine baldige erweiterte Neuauflage zu wünschen. Dies betrifft vor allem die recht kurzen Kapitel über die Dosimetrie mit Hilfe der Exoelektronenemission und Festkörperspurdetektoren, über die kurze Zeit nach Erscheinen des Buches viele Veröffentlichungen erschienen.

Die Autoren möchten, wie sie im Vorwort schreiben, alle diejenigen ansprechen, die sich mit Fragen der Dosismessung im Strahlenschutz, in der Strahlentherapie und Radiobiologie sowie bei Bestrahlungen an Beschleunigern, Reaktoren und anderen Bestrahlungsanlagen beschäftigen.