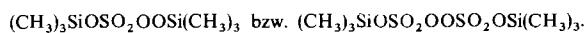


Sauerstoff enthalten (entsprechend z. B. $x=2$, $n=3$). Die Frage nach der chemischen Einheitlichkeit dieser Peroxosilicate erfordert weitere Untersuchungen.

3. Aus Bis(trimethylsilyl)peroxid und SO_3 im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 (CH_2Cl_2 , -30 bis -20°C) entstehen die bei 20°C instabilen, sehr reaktionsfähigen Peroxoschwefelsäuretrimethylsilylester

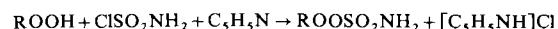


Mit Di-n-butylperoxid bildet SO_3 hingegen lediglich Addukte^[1].

4. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{S}_2\text{O}_8$ setzen sich mit SO_3 in CH_2Cl_2 (Molverhältnis 1:2) in heterogener Reaktion quantitativ zu den Monoperoxotetrasulfaten $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{14}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{S}_4\text{O}_{14}$ um. Wird diese Reaktion im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, so entstehen statt der erwarteten Monoperoxotrisulfate $\text{M}_2\text{S}_3\text{O}_{11}$ äquimolare Gemische der Monoperoxotetrasulfate mit nicht umgesetztem Peroxodisulfat^[2]. Mit $^{35}\text{SO}_3$ durchgeführte Versuche zeigen, daß die Bildung von $\text{S}_4\text{O}_{14}^{2-}$ aus $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und SO_3 nicht ausschließlich über eine Anlagerung von SO_3 -Molekülen

an endständige oxidische Sauerstoffatome des Peroxodisulfat-Anions erfolgt, sondern daß ein Teil des SO_3 in die S—OO-Bindungen des $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ eingeschoben wird^[3].

5. Alkyl-amidosulfonyl-peroxide als Vertreter einer neuen Verbindungsklasse werden nach



in Diäthyläther bei -40°C erhalten. Sie zersetzen sich oberhalb -10°C rasch unter Heterolyse der O—O-Bindung. Bisher wurden die folgenden Zerfallsprodukte isoliert: a) $\text{R}=\text{n-Propyl}$: Amidoschwefelsäure, Propanal, Propionsäure-n-propylester und -isopropylester; b) $\text{R}=\text{n-Butyl}$: Amidoschwefelsäure, Butanal, Isobutanal, Butteräsäure-n-butylester; c) $\text{R}=\text{tert.-Butyl}$: Aceton, Essigsäure-tert.-butylester.

[GDCh-Ortsverband Düsseldorf, am 8. März 1971] [VB 300]

[1] B. Bressel u. A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 182 (1970).

[2] B. Bressel u. A. Blaschette, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 162 (1970).

[3] A. Blaschette u. B. Bressel, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 174 (1970).

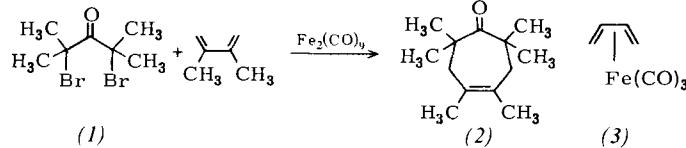
RUNDSCHAU

Die Synthese siebengliedriger carbocyclischer Ketone und tropoide Verbindungen gelang R. Noyori, S. Makino und H. Takaya durch Enthalogenierung von α, α' -Dibromketonen mit Carbonyleisen-Verbindungen in Gegenwart von 1,3-Dienen. Beispielsweise liefert Erhitzen von 2,4-Dibrom-2,4-dimethylpentan-3-on (1), $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 2,3-Dimethylbutadien in wasserfreiem Benzol (60°C , 40 Std., N_2) 2,4,5,7,7-Hexamethyl-4-cycloheptenon (2) in 71% Ausbeute. Butadien, Isopren oder Cyclopentadien geben

darin, daß die Rotationsstrukturen der Gasspektren unterdrückt werden und andererseits die zwischenmolekularen Wechselwirkungen ausgeschlossen sind, die in reinen eingefrorenen Gasen die charakteristischen Frequenzen verschieben. Das Verfahren ist für qualitative und quantitative Analysen geeignet. Nachweisgrenzen von $0.05 \mu\text{mol}$ pro cm^2 mit eingefroremem Gemisch belegter Fläche sind nicht ungewöhnlich. / Spectrochim. Acta 27A, 547 (1971) / -Hz.

[Rd 370]

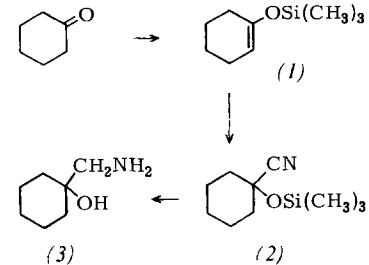
β -Aminalkohole wie (3) stellten W. E. Parham und C. S. Roosevelt aus Ketonen wie Cyclohexanon auf einem neuen Wege dar. An den Trimethylsilylather (1) des entsprechenden Enols addierten sie wasserfreie HCN zum Cyanid (2),



analoge Addukte. Anstelle von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird vorteilhaft der Butadien-Tricarbonyleisen-Komplex (3) verwendet. Aus sek. Bromiden und offenkettigen 1,3-Dienen erhalten 4-Cycloheptenone lassen sich in tropoide Verbindungen umwandeln. Der Mechanismus der Ringbildungsreaktion ist noch ungeklärt. / J. Amer. Chem. Soc. 93, 1272 (1971) / -Ma.

[Rd 360]

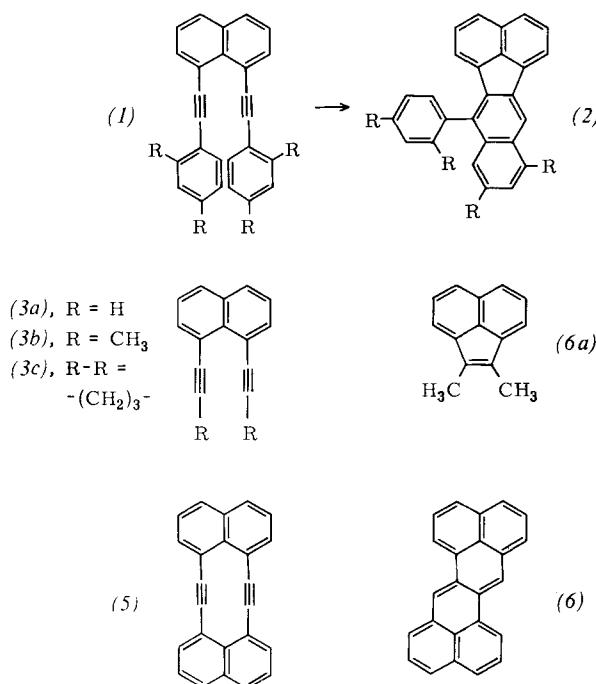
Für die IR-Analyse von Gasgemischen empfiehlt M. M. Rochkind eine Abwandlung der bekannten Matrix-Isolationsmethode, von ihm Pseudo-Matrix-Isolation (PMI) genannt. Dabei wird das Gas, mit Stickstoff auf etwa 1:100 verdünnt, in Portionen von 0.1–0.5 mmol auf einer mit flüssigem Wasserstoff gekühlten IR-durchlässigen Unterlage eingefroren. Der Vorzug der Methode gegenüber bekannten IR-Analysenverfahren für Gase besteht



das durch Reduktion der Cyangruppe und Hydrolyse der Trimethylsilylgruppe den β -Aminoalkohol (3) ergab. Die Methode eignet sich besonders für sterisch gehinderte Ketone, z. B. 1,2,3,4,4a,9a-Hexahydro-9-fluorenon. / Tetrahedron Lett. 1971, 923 / -Kr.

[Rd 366]

Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen parallelen Dreifachbindungen studierten H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen am Beispiel der 1,8-Bis(aryläthynyl)naphthaline (1), der 1,8-Bis(1-alkinyl)naphthaline (3) und des Tetrahydro-dinaphthocyclodencs (5). Aus den Spektren von (1) und (3a) läßt sich keine stärkere Wechselwirkung



der Dreifachbindungen entnehmen; die Reaktionen von (1) und (3a), so z.B. die Isomerisierung zu (2) bzw. die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator zu (4a), sind aber weitgehend durch diese Bindungen bestimmt. (3c) ist bedeutend reaktionsfähiger als (3b), weil bei (3c) die Dreifachbindungen einander nicht mehr ausweichen können. – Bei Versuchen zur Synthese von (2) durch Kupp-

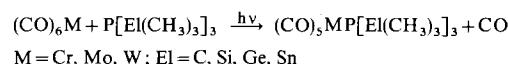
lung von 1-Äthynyl-8-jodnaphthalin als Kupferacetylid entstand stattdessen Dibenzonaphthacen (6). / Chem. Ber. 104, 1170, 1182, 1191 (1971) / -Kr.

[Rd 365]

Die Reaktion von Triallylchrom(III) und Tetraallyldichrom(II) mit 2-Butin untersuchten R. P. A. Sneeden und H. H. Zeiss. Tetraallylchrom(III) katalysiert bekanntlich die Polymerisation von Olefinen. Die Autoren setzten beide Chromverbindungen unter den gleichen Bedingungen mit 2-Butin um und erhielten jeweils die gleichen vier Produkte in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. (1,2-, 3,4-Tetramethyl-, Pentamethyl- sowie Hexamethylbenzol neben Spuren 1,2,3,5-Tetramethylbenzol.) Nur an der Bildung des Hexamethylbenzols sind keine Allylgruppen beteiligt, die den Chromverbindungen entstammen müssen. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist noch nicht gesichert. / J. Organometal. Chem. 28, 259 (1971) / -Ee.

[Rd 368]

Organoelementphosphan-pentacarbonyl-chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe synthetisierten H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeijer und U. Niederreuther durch UV-Bestrahlung von THF-Lösungen der Hexacarbonylmetall-Verbindungen in Gegenwart der substituierten Phosphane:



Nur die Komplexe mit M=Mo, El=Si und M=W, El=Si konnten dabei nicht in hochreiner Form isoliert werden. Die neuen Verbindungen sind gelb, gegen Luft und Wasser beständig und auch thermisch bemerkenswert stabil. Ihre IR-, UV-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren werden eingehend diskutiert. / Chem. Ber. 104, 993 (1971) / -Kr.

[Rd 364]

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.^[1].

System Nr. 49: Niob. Teil A.

Geschichtliches. Vorkommen. Das Element. Hauptredakteur: Herbert Lehl. 1969. IV, XVI, 356 S. mit 76 Abb., Ln. DM 426.—.

Im einleitenden Kapitel des Teils A ist die spannende Geschichte der Entdeckung des Niobs und der Namengebung des Elements dargestellt. Letztere fand ihren Abschluß erst mit einer Entscheidung der IUPAC in

[1] Vgl. Angew. Chem. 83, 182 (1971).

Amsterdam im Jahre 1949. Einem kurzen Absatz über die physiologische Wirkung des Niobs (mit der wenig klaren Angabe, es sei anzunehmen, daß metallisches Niob ähnlich giftig wie Vanadin ist. Danach sind Versuche beschrieben, die eine Giftwirkung des Niobs nicht erkennen ließen) und seiner Verbindungen folgt ein Kapitel über die technische Aufbereitung der Rohstoffe. Besondere technische Schwierigkeiten bereitet die Trennung der Elemente Niob und Tantal.

Der Rest des Bandes beschreibt auf nahezu 330 Seiten die Herstellung sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Elements, das durch Reduktion der Oxide, Halogenide und Oxidhalogenide oder durch elektrolytische Verfahren gewonnen wird. Allein der Umfang, den die Beschreibung einnimmt, läßt die zunehmende Bedeutung des Niobs als Werkstoff erkennen. Die Ver-