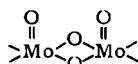


wirkung erwarten. Von Interesse ist auch, in welchem Ausmaß die Bindung der terminalen Mo—O-Bindungen gegenüberliegenden Liganden durch den „*trans*-Effekt“^[4] gelockert ist – ein Effekt, der vermutlich bei biologischen Redox-Prozessen, an denen Mo^V-Komplexe beteiligt sind, eine Rolle spielt^[5]. Die IR- und Raman-Spektren der Anionen der Salze (1) bis (3) stimmen trotz der unterschiedlichen Zusammensetzung weitgehend überein. Abbildung 1 gibt als Beispiel das Schwingungsspektrum von (2) wieder.

Die Banden bei 940 – 980 cm⁻¹ zeigen an, daß nur eines der Sauerstoffatome endständig an das Molybdänatom gebunden ist^[1]. Die breite Bande bei 750 cm⁻¹ ist nur durch Molybdän-Sauerstoff-Brückenbindungen zu erklären^[3, 6]. Danach liegen in allen Verbindungen mehrkernige, über Sauerstoffatome verbrückte Komplex-Anionen vor. Wie Ba{[MoO(C₂O₄)₂H₂O]₂O₂}^[7], L-Cysteinato-Komplexe von Mo^{VI}^[8] und verdünnte wäßrige Mo^V-Lösungen^[9] enthalten die Salze (1) bis (3) somit sehr wahrscheinlich die zweikernige Dioxo-di- μ -oxo-dimolybdat(v)-Gruppe,



deren restliche Koordinationsstellen durch F⁻- oder H₂O-Liganden besetzt sind.

Magnetische Untersuchungen ergaben für (1) ein effektives magnetisches Moment von 0.58 μ_B ; (2) und (3) sind diamagnetisch. Dieses Verhalten ist durch Molybdän-Molybdän-Wechselwirkungen zu erklären, wobei Diamagnetismus durch

Paarung der beiden d-Elektronen unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung erreicht werden kann^[7, 10]. Auch die hohe Intensität der Bande bei 200 cm⁻¹ in den Raman-Spektren ist auf Metall-Metall-Wechselwirkungen zurückzuführen^[11]. Strukturuntersuchungen sind im Gange: (1) kristallisiert orthorhombisch mit a = 13.60, b = 7.53, c = 11.55 Å; Z = 8. (2) kristallisiert monoklin mit a = 9.33, b = 13.94, c = 7.96 Å; β = 113.3°; Z = 8.

Eingegangen am 19. Februar,
in veränderter Form am 8. März 1974 [Z 46]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52195-83-2 / (2): 52195-84-3 / (3): 52195-86-5.

- [1] P. C. H. Mitchell, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 103 (1966); D. Grandjean u. R. Weiss, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3054.
- [2] R. Matthes, G. Müller u. H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 389, 177 (1972); A. Beuter u. W. Sawodny, Angew. Chem. 84, 1099 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1020 (1972).
- [3] R. Matthes u. G. Müller, Naturwissenschaften 60, 550 (1973).
- [4] W. R. Scheidt, Inorg. Chem. 12, 1758 (1973); H. Rieskamp u. R. Matthes, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 205 (1973).
- [5] Vgl.: A. Kay u. P. C. H. Mitchell, J. C. S. Dalton 1973, 1388; zit. Lit.
- [6] R. M. Wing u. K. P. Callahan, Inorg. Chem. 8, 971 (1969).
- [7] F. A. Cotton u. S. M. Morehouse, Inorg. Chem. 4, 1377 (1965).
- [8] J. R. Knox u. C. K. Prout, Acta Crystallogr. B 25, 1857 (1969); M. G. B. Drew u. A. Kay, J. Chem. Soc. A 1971, 1846.
- [9] M. Ardon u. P. Pernich, Inorg. Chem. 12, 2484 (1973).
- [10] D. H. Brown, P. G. Perkins u. J. J. Stewart, J. C. S. Dalton 1972, 1105.
- [11] J. San Filippo u. H. J. Sniadoch, Inorg. Chem. 12, 2326 (1973).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Stoffwechsel und Funktion von Alkaloiden in Pflanzen berichtet T. Robinson. Alkalioide sind keineswegs inerte Endprodukte des Stoffwechsels, sondern werden mit z. T. erheblicher Geschwindigkeit ab- und aufgebaut. Die Abbauprodukte und die Abbauwege sind in den meisten Fällen nicht bekannt. Für die gängige Vorstellung, daß die Alkalioide eine Schutzfunktion ausüben, gibt es bisher erst sehr wenige Beweise. [Metabolism and Function of Alkaloids in Plants. Science 184, 430–435 (1974); 61 Zitate]

[Rd 713 -L]

Basenkatalysierte C—C-Additionsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, bei denen Alkalimetalle und Organoalkalimetall-Verbindungen, vereinzelt auch K-tert.-Butanolat, als Katalysatoren dienen, behandelt – unter Ausschluß von Additionsreaktionen, die zu Makromolekülen führen – H. Pines in einem Überblick. Die Oligomerisierung einfacher Olefine durch Alkalimetall in Gegenwart eines Promotors wie Anthracen gelang erstmals 1956. Besprochen werden die Dimerisierung von Propen, Isopren, Styrol, Dihydronaphthalin, die Reaktion von Propen mit Butenen sowie die Olefinäthylierung mit Äthylen. Es können zwei oder mehr Moleküle eines Kohlenwasserstoffs, mit oder ohne Hydrideliminierung, unter Bildung von

C—C-Bindungen miteinander reagieren. Intramolekulare Cyclisierungen offenkettiger und cyclischer Alkene und Alkine (z. B. 1,3,8,10-Cyclododecatetraen \rightarrow Biphenylen durch K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol bei Raumtemperatur) verlaufen ebenfalls unter Katalyse starker Basen. Alkylenarene mit benzylischem Wasserstoff reagieren unter Verlängerung der Alkylgruppe. Konjugierte Diene liefern Alkenylarene. Promotoren sind entbehrlich, wenn die Substrate leicht Alkalimetallverbindungen geben. [Base-Catalyzed Carbon-Carbon Addition Reactions of Hydrocarbons. Synthesis 1974, 309–327; 48 Zitate]

[Rd 714 -M]

Synthese und präparative Verwendung von Metallderivaten primärer und sekundärer Arsane, Stibane und Bismuthane behandeln zusammenfassend G. O. Doak und L. D. Freedman. Die Reaktion dieser Arsenide, Stibide und Bismuthide mit organischen Halogenverbindungen ist eine wichtige Herstellungs methode für tertiäre Arsane, Stibane und Bismuthane. Diese Metallderivate eignen sich auch zur Synthese von Verbindungen mit kovalenten Bindungen zwischen Arsen oder Antimon und Si, Ge, Sn oder Pb. Behandelt werden u. a. die Spaltung von Triarylarsanen, Triarylstibanen, Diarsanen und Bis(diarylarsen)-oxiden mit Alkalimetallen. Die Metallderivate werden aus sekundären Arsanen und Stibanen mit Organolithium-Verbindungen oder Alkalimetallen dargestellt; analog reagieren primäre Arsane mit Na, K oder Organolithium-Reagens. Ferner werden Umsetzungen von Halogenarsanen, -stibanen und -bismuthanen mit Alkalimetall sowie solche von den Alkalimetallarseniden M₃As und (M₂As)₂ oder den Alkalimetallsti-

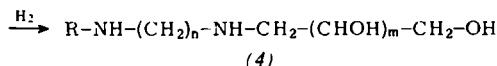
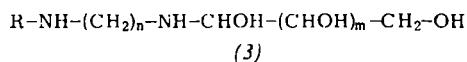
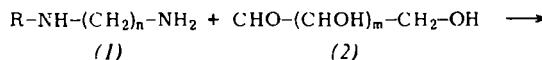
biden M_3Sb und $(M_2Sb)_2$ mit Alkylhalogeniden besprochen. [Syntheses and Reactions of Arsenides, Stibides, and Bismuthides. *Synthesis* 1974, 328–338; 79 Zitate]

[Rd 715 · M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

***N*-Alkyl-*N'*-polyhydroxyalkyl-alkylendiamine** (4) eignen sich als textilweichmachende Zusätze für Waschmittel sowie als Rohstoffe für Tensid-Synthesen. Sie lassen sich durch Umsetzung von *N*-Alkyl-alkylendiaminen (1), z. B. *N*-Octyl-trime-

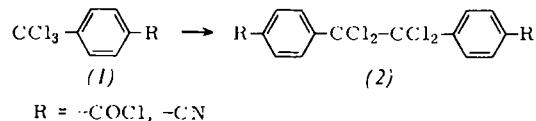


R = Alkyl (C_8 – C_{24}); n = ganze Zahl von 2–6; m = 3 oder 4

thyleniamin, mit Aldosen (2), wie Glucose, Mannose und Arabinose, und anschließende katalytische Hydrierung der Reaktionsprodukte (3) erhalten. [DOS 2226869; Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf]

[PR 200 –D]

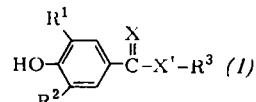
Derivate der 4,4'-Tetrachloräthylendibenzoesäure (2) werden durch reduktive Kupplung der 4-Trichlormethylbenzoësäure-Derivate (1) in Gegenwart katalytischer Mengen von Cu-Pulver oder Cu-Ionen erhalten, wobei zur Bindung des abzuspaltenen Chlors chlorierbare Substanzen wie Aceton oder Olefine und gegebenenfalls HCl-Acceptoren zugesetzt werden. Die



Derivate (2), vorzugsweise das Säurechlorid und das Säurenitril, eignen sich als Ausgangsmaterialien für Polymere, z. B. Polyester oder Polyamide. [DOS 2208398; Dynamit Nobel AG, Troisdorf]

[PR 203 –D]

3,5-Dialkyl-4-hydroxy-(thio)-benzoësäureester (1) besitzen morphogenetisch hormonalmimetische Wirkung und eignen sich zur Insekten-, insbesondere zur Mückenbekämpfung.



X, X' = O oder S; R¹, R² = Alkyl (C_3 – C_6), verzweigt; R³ = Alkyl, Alkenyl, Arylalkyl, Aryl

[DOS 2339137; Chevron Research Co., San Francisco, Calif. (USA)]

[PR 207 –S]

NEUE BÜCHER

Metal- π -Complexes. Vol. II. Complexes with Mono-Olefinic Ligands. Von Max Herberhold. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York. Part 1: General Survey, 1972; 1. Aufl., XV, 643 S., 206 Abb., 85 Tab., geb. ca. DM 295. Part 2: Specific Aspects, 1974; 1. Aufl., XVI, 508 S., 106 Abb., 51 Tab., geb. ca. DM 250.—

Kaum ein Gebiet hat sich in den letzten 20 Jahren so sprunghaft entwickelt wie die Chemie der Übergangsmetall- π -Komplexe. Der Kenntnisstand auf dem Gebiet der π -Komplexe mit monoolefinischen Liganden wurde bislang nicht zusammenfassend dargestellt. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß jetzt beide Teile einer Monographie über dieses Thema vorliegen.

Im ersten Teil werden nach einer Einführung in die Historie die allgemeinen Darstellungsmethoden erörtert. In zwei umfangreichen Kapiteln wird dann die Chemie der Übergangsmetall-Olefin-Komplexe beschrieben, und zwar von Komplexen

a) mit Olefinen ohne funktionelle Gruppen (die Unterteilung erfolgt hier nach den Metallen), b) mit Olefinen, die funktionelle Gruppen tragen (Unterteilungsprinzip ist hier die funktionelle Gruppe).

Im zweiten Teil werden spektroskopische Untersuchungen, Röntgen-Strukturen, Stabilität der Olefin-Komplexe, die Theorie der Metall-Olefin-Bindung und die Anwendung dieser Verbindungen in industriellen Prozessen besprochen.

Der erste Teil berücksichtigt die Literatur umfassend bis 1968; in einem Appendix wurden 210 Arbeiten aus den Jah-

ren 1969 und 1970 aufgenommen, was zugleich eine Vorstellung vom jährlichen Zuwachs auf diesem Gebiet gibt. In den zweiten Teil ist die Literatur bis 1970 eingearbeitet, 239 Zitate aus Arbeiten bis Mitte 1972 finden sich im Appendix.

Teil 1 ist breit angelegt. Physikalische Eigenschaften und chemische Reaktivität werden ausführlich besprochen. Zahlreiche Tabellen und zusammenfassende Formelschemata vermitteln eine gute Übersicht. Der Leser kann sich relativ schnell zurechtfinden. Der Gesamteindruck reflektiert die langjährige Erfahrung des Autors auf dem referierten Gebiet und seine Liebe zum Detail.

Über die gewählte Anordnung des Stoffes und das Einteilungsprinzip kann man geteilter Meinung sein. Nach Ansicht des Rezessenten hätte eine an den Anfang gestellte Besprechung der Theorie der Metall-Olefin-Bindung oft das Verständnis systematischer Zusammenhänge erleichtert. Der auf Seite 15 bis 19 gegebene kurze Hinweis auf die historische Entwicklung der Bindungsvorstellungen hätte sich als Anknüpfungspunkt angeboten. Die getrennte Behandlung der π -Komplexe von reinen Olefinen und von Olefinen mit funktionellen Gruppen erschwert es dem Leser etwas, Beziehungen zwischen der Struktur der Olefine und den Eigenschaften der Komplexe, insbesondere in Abhängigkeit vom Metall, aufzuspüren. Darüber hinaus sind dadurch Überschneidungen unvermeidbar (vgl. z. B. Seite 88 bis 90 sowie 335 und 336). Hier helfen jedoch das vorzügliche Sachregister und das Autorenregister.

Für den Fachmann stellt besonders dieser erste Teil eine wahre Fundgrube dar. Mit Vergnügen findet man eine Menge interes-