

Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6]^{2-}$ in fester Hexamanganato(VII)-mangan(IV)-säure $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mn}(\text{MnO}_4)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1).

(bei -120°C); $Z = 16$; $d_{\text{ber.}} = 2,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde aus 1457 Filmdaten bestimmt und bis $R = 0,092$ verfeinert. Über das Verhalten wäßriger Permangansäure-Lösungen beim Einengen unter verschiedenen Bedingungen soll später berichtet werden. Die Frage nach der Existenz einer reinen „festen Permangansäure“ bleibt weiterhin offen. Allerdings lassen die bisherigen Befunde, das Verhalten von Mn_2O_7 gegenüber Wasser sowie kristallchemische Überlegungen an der Stabilität einer festen Phase im System $\text{Mn}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ (als Hydrat $\text{Mn}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder, wie früher postuliert, als HMnO_4 oder als $\text{H}_3\text{O}^+ \text{MnO}_4^-$)^[3] zweifeln.

Eingegangen am 30. April 1974 [Z 65]

[1] B. Krebs u. K.-D. Hassc, Z. Naturforsch. 28b, 218 (1972). In dieser Arbeit (Anfang 3. Absatz) muß es 0,5 M statt 0,5 mM heißen und (Ende 3. Absatz) -180°C statt -18°C .

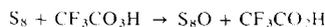
[2] O. Glemser u. H. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem. 271, 293 (1953)

[3] N. A. Frigerio, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6200 (1969).

Cyclooctaschwefeloxid aus Cyclooctaschwefel^[1]

Von Ralf Steudel und Jörg Latte^[*]

Cyclooctaschwefelmonoxid wurde zuerst als ein Produkt der Umsetzung von Thionylchlorid mit „Rohsulfan“ H_2S_8 isoliert^[2]. Wir haben nun gefunden, daß sich Cyclooctaschwefel mit Trifluorperessigsäure (Molverhältnis 1:1) in einfacher Weise direkt oxidieren läßt:



Das so mit ca. 45% Ausbeute erhältliche S_8O ist in Farbe, Kristallform, Zersetzungspunkt, Löslichkeit, Zusammensetzung und IR-Spektrum^[3] mit dem aus SOCl_2 und H_2S_8 dargestellten Produkt identisch. Der neue, ergiebigere Syntheseweg erfordert wesentlich weniger Zeit und experimentellen Aufwand.

Arbeitsvorschrift:

3,76 g (14,7 mmol) S_8 werden in 800 ml CH_2Cl_2 durch Erhitzen am Rückfluß gelöst. Die homogene Lösung wird langsam auf 0°C abgekühlt und mit einem schwarzen Tuch vor Licht geschützt. Unter Rühren tropft man innerhalb 1 h eine – durch Suspendieren von 1 g (14,7 mmol) 50proz. H_2O_2 in 50 ml CH_2Cl_2 von 0°C und rasches Hinzufügen von 5 ml (36 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid frisch bereitete – Lösung von Trifluorperessigsäure zu. Das intensiv gelbe Reaktionsgemisch wird im Vakuum bei 20°C Badtemperatur auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingengt, wobei bereits ein Niederschlag ausfällt. Zur weiteren Kristallisation wird auf -20°C abgekühlt. Der Niederschlag wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 1,8 g fast reines S_8O , das sich durch Umkristallisieren aus CS_2 analysenrein isolieren läßt.

Eingegangen am 3. Mai 1974 [Z 67]

[*] Prof. Dr. R. Steudel und Dipl.-Chem. J. Latte
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[1] 23. Mitteilung über Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen. Als 22. Mitteilung gilt: H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 933 (1973). 21. Mitteilung: [3].

[2] R. Steudel u. M. Rebsch, Angew. Chem. 84, 344 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 302 (1972); R. Steudel, P. Lugger, H. Bradacek u. M. Rebsch, ibid. 85, 452 (1973) bzw. 12, 423 (1973).

[3] R. Steudel u. M. Rebsch, J. Mol. Spectrosc., 51, 334 (1974).

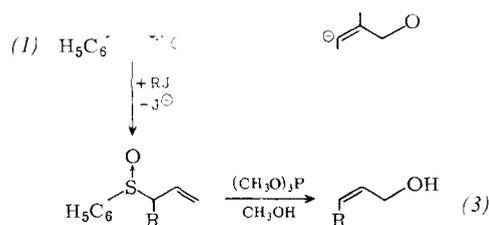
RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Allylsulfoxide – nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese – sind das Thema eines Berichts von D. A. Evans und G. C. Andrews. In den Allylsulfoxiden ist die chemische Reaktivität „umgepolt“. Beispielsweise kann das sulfoxid-

stabilisierte Carbanion (1), das aus dem Allylsulfoxid mit Organolithium-Verbindungen zu erhalten ist, als Äquivalent des Carbanions (2) angesehen werden. Ionen vom Typ (1)



lassen sich u. a. zu offenkettigen und cyclischen Allylalkoholen (3) umsetzen und regioselektiv alkylieren. Anwendungsmöglichkeiten zur Synthese cyclischer Verbindungen zeichnen sich ab. [Allylic Sulfoxides: Useful Intermediates in Organic Synthesis. *Accounts Chem. Res.* 7, 147–155 (1974); 43 Zitate] [Rd 719 -L]

Über die höheren Oxidationsstufen von Eisen, Kobalt und Nickel berichten *W. Levason* und *C. A. McAuliffe* zusammenfassend. In der Übersicht tauchen bei Eisen die (formalen) Oxidationsstufen 4 bis 6, bei Kobalt 3 (eingeschränkt) bis 5 und bei Nickel 3 und 4 auf. Länger bekannt sind nur einige Halogenide, Oxide und Oxoverbindungen mit diesen Oxidationsstufen; in neuerer Zeit findet man aber immer mehr Komplexe, in denen die höheren Oxidationsstufen durch Koordination, insbesondere mit Schwefel-, Phosphor- und Arsen-Donorliganden, stabilisiert sind. In einem Kapitel über „Oxidationsstufen und Bindung“ wird auf die Schwierigkeit hingewiesen, Aussagen über die wirkliche Elektronenverteilung in solchen Verbindungen zu machen. [Higher Oxidation State Chemistry of Iron, Cobalt, and Nickel. *Coord. Chem. Rev.* 12, 151–184 (1974); 398 Zitate]

[Rd 716 -H]

Inwieweit tritt Perchlorat in Lösung als Komplexligand auf? Dieser Frage geht *L. Johansson* in einer Übersicht nach. Kinetisch labil hydratisierte Metall-Ionen assoziieren nicht nennenswert mit Perchlorat; wenn man Perchlorate bei Gleichgewichtsuntersuchungen an starken Komplexen solcher Metall-Ionen zur Herstellung konstanter Ionenstärke verwendet, sind daher entsprechende Korrekturen unwichtig. Dagegen bildet z. B. Tl^+ mit ClO_4^- einen stärkeren Komplex als mit F^- ; ebenso entstehen mit kinetisch trägen Komplex-Ionen, z. B. Kobaltaminen, relativ stabile Perchloratkomplexe. Es gibt keinen Hinweis auf einen einfachen Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte eines Ions und seiner Affinität zum Perchlorat-Ion. [The Role of the Perchlorate Ion as Ligand in Solution. *Coord. Chem. Rev.* 12, 241–261 (1974); 88 Zitate]

[Rd 718 -H]

NEUE BÜCHER

Einführung in die metallorganische Chemie. Von *G. E. Coates*, *M. L. H. Green*, *P. Powell* und *K. Wade*. Übersetzt von *H. P. Becker*, *T. N. Mitchell* und *W. P. Neumann*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1972. 1. Aufl., XII, 266 S., 55 Abb., 18 Tab., geb. DM 29,70.

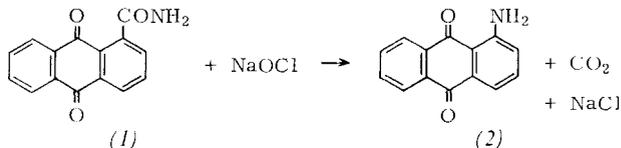
Unter den Lehrbüchern der Organometall-Chemie nimmt der „große Coates“ zweifellos eine führende Stellung ein. Während die 2. Auflage (1960) noch in einem Band die wichtigsten Ergebnisse auf diesem Gebiet zusammenfassen konnte, mußte die 3. Auflage (1967) – trotz teilweise sehr gedrängter Darstellung – bereits als zweibändiges Werk (mit einem Umfang von ca. 950 Seiten) vorgelegt werden. Die kritische Größe für ein studentisches Lehrbuch war damit ganz sicher überschritten.

Eine für den Unterricht sehr viel besser geeignete, kürzere Fassung ist in englischer Sprache 1968 erschienen. Jetzt liegt erfreulicherweise auch eine deutsche Übersetzung vor. Sie enthält eine recht ausführliche Literaturübersicht, die vor allem auch neuerschienene Monographien und Reviews berücksichtigt.

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

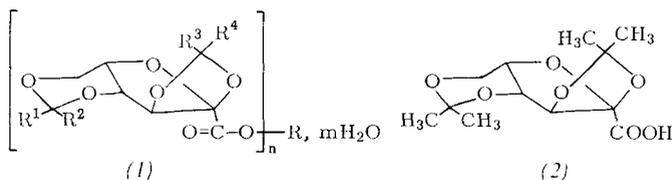
1-Aminoanthrachinon (2) wird aus Anthrachinon-1-carbonsäureamid (1) durch Hofmann-Reaktion mit Alkalimetallhypochlorit bei 60–70°C in Ausbeuten bis 94% erhalten. Die



Reaktion ist auch auf chlorierte und bromierte Anthrachinone übertragbar. [DOS 2222857; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 212 -G]

Neue Wachstumsregulatoren für Pflanzen sind Derivate der L-Sorbose der allgemeinen Formel (1), insbesondere die Säure



$n = 1, 2; m = 0, 1; R = H, \text{Metall-Ion, (subst.) Ammonium-Ion oder Rest eines (subst.) aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols}; R^1-R^4 = H, \text{Alkyl, Aryl}$

(2) sowie deren Salze und Ester. Sie wirken bevorzugt im Nachauflauf als Wuchshemmer, z. B. für Gräser, Zierpflanzen und Gehölze, können aber auch als Mittel zur Blütebeeinflussung und als Herbizide eingesetzt werden. [DOS 2339239; F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel (Schweiz)]

[PR 205 -S]