

den Reaktionen von Tetrabenzyltitan mit Tribenzylaluminium^[5] sowie eines Neopentyltantalderivats mit Neopentyltitanium^[6] beobachtet.

Arbeitsvorschrift:

Zur Suspension von 2.20 g (6.4 mmol) WCl_4 ^[7] in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man 10.3 ml einer 1.25 M Lösung von Bis(trimethylsilylmethyl)magnesium (13 mmol) in Diethylether. Nach 12 h Rühren wird die Lösung eingengt und der feste Rückstand 24 h im Vakuum auf 70–100°C erhitzt. Extraktion mit Petroläther (Kp 40–60°C) ergibt eine braunrote Lösung, die filtriert, auf ca. 1 ml konzentriert und auf –70°C gekühlt wird. Es bildet sich ein rotbrauner, polykristalliner, glasiger Festkörper,

der sich bei 140–150°C/10^{–3} Torr sublimieren läßt: $\text{C}_{24}\text{H}_{62}\text{Si}_6\text{W}_2$, Ausbeute 0.5 g.

Eingegangen am 24. März 1976 [Z 464]

- [1] W. Mowat u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1120.
- [2] F. Huq, W. Mowat, A. C. Skapski u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 1477.
- [3] Die Verbindung wurde auch von M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. Extine u. B. R. Stults synthetisiert, persönliche Mitteilung.
- [4] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, M. J. Hill, M. Yagupsky u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 533.
- [5] P. Pino, G. Consiglio u. H. J. Ringger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 509.
- [6] R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 96, 6796 (1974); L. J. Guggenberger u. R. R. Schrock, ibid. 97, 2935 (1975).
- [7] Dargestellt durch Umsetzung von WCl_6 mit der stöchiometrischen Menge $\text{W}(\text{CO})_6$ in siedendem Chlorbenzol.

RUNDSCHAU

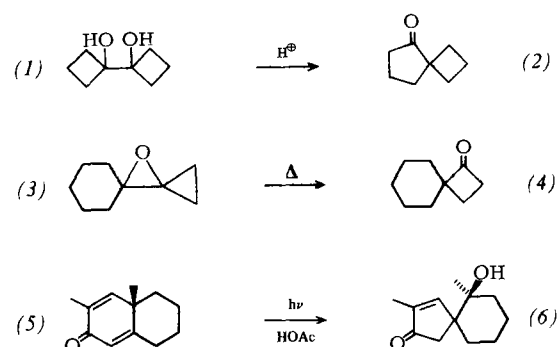
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über den Einfluß der Isotopensubstitution auf die Diffusion in Flüssigkeiten berichten R. Mills und K. R. Harris. Wenn man die Isotopenzusammensetzung eines diffundierenden Moleküls ändert und die daraus resultierende Änderung seiner Beweglichkeit mißt, kann man den Einfluß der Masse auf die Diffusionsgeschwindigkeit erfassen. Die Diffusionsgeschwindigkeit hängt von Faktoren wie Masse, Form und Wechselwirkungspotentialen ab. Wenn die diffundierenden Moleküle verschieden sind, wird der Einfluß der Masse gewöhnlich überdeckt. Die meisten Selbstdiffusionsdaten lassen sich mit der klassischen Theorie erklären. Bei der Diffusion von Tracern spielt die Massenänderung kaum eine Rolle. [The Effect of Isotopic Substitution on Diffusion in Liquids. Chem. Soc. Rev. 5, 215–231 (1976); 52 Zitate]

[Rd 881 –F]

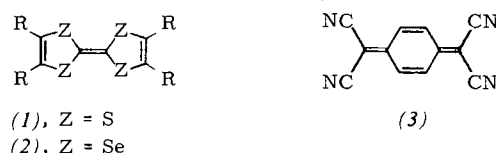
Über die Synthese von Spiroverbindungen mit Kohlenstoffgerüst durch Umlagerungen gibt A. P. Krapcho einen Überblick. Die sauer katalysierten Reaktionen umfassen u. a. Pinakolumlagerungen [(1) → (2)]; Beispiele für thermische Umlagerungen finden sich u. a. bei Oxiranan [(3) → (4)] und Alkenen.



Spiroverbindungen lassen sich auch durch photochemische Anregung cyclischer kreuz-konjugierter Dienone und anderer Verbindungen gewinnen [(5) → (6)], ebenso durch Reduktions-, Solvolys- und Eliminierungsreaktionen. [Synthesis of Carbocyclic Spiro Compounds via Rearrangement Routes. Synthesis 1976, 425–444; 184 Zitate]

[Rd 885 –M]

Die Synthese von Tetrathiafulvalenen (1) und Tetraselenafulvalenen (2) behandeln M. Narita und C. U. Pittman, Jr. in einer Übersicht. Zu (1) führen u. a. die Entprotonierung von 1,3-Dithiolylium-Ionen und die Entschwefelung von 2-Thioxo-1,3-dithiolen mit P^{III}-Verbindungen. Analog sind die Verbindungen (2) aus 2-Selenoxo-1,3-diselenolen zu erhalten. (1)



und (2) interessieren vor allem, weil sie mit Tetracyanochinodimethan (3) und anderen Elektronenacceptoren Charge-Transfer-Komplexe bilden, die sich bei Raumtemperatur in elektrischer und optischer Hinsicht wie eindimensionale Metalle verhalten. [Preparation of Tetrathiafulvalenes (TTF) and their Selenium Analogs – Tetraselenafulvalenes (TSeF). Synthesis 1976, 489–514; 91 Zitate]

[Rd 886 –M]

Mit Reaktionen an Einkristalloberflächen befaßt sich G. A. Somorjai. Katalytische und andere Reaktionen an festen Oberflächen können nur dann verstanden werden, wenn man die Elementarschritte der chemischen Reaktionen an festen Oberflächen kennt. Bewährt hat sich die Kombination von Untersuchungen der Oberflächenstruktur und -zusammensetzung mit der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Reaktionsweges. Für die beschriebenen Studien werden frisch gesplattene Metall-Einkristalle verwendet. Ihre Oberfläche wird vor und nach der Reaktion untersucht. Das Gas oder Gasgemisch wird in Form eines Molekularstrahls zugeführt, dessen Streuung und Zusammensetzung sich verfolgen lassen. [Reactions on Single-Crystal Surfaces. Acc. Chem. Res. 9, 248–256 (1976); 42 Zitate]

[Rd 888 –L]