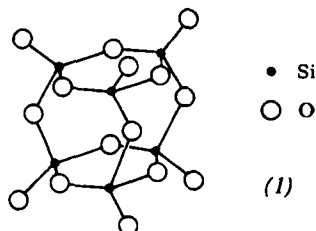


Ein neuartiges Silicium-Sauerstoff-Anion fand Yu. L. Smolin in  $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2)_3]_3\text{Si}_6\text{O}_{15}$ , 26  $\text{H}_2\text{O}$ , einem der wenigen Silicate, das bei Raumtemperatur aus wäßriger Lösung kristallisiert. Die hexagonalen Kristalle (Raumgruppe  $\text{P}6_3$ ,  $a = 17.37 \pm 0.01$ ,  $c = 15.18 \pm 0.01$  Å,  $Z = 6$ ) enthalten als wichtigste Bestandteile das  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ -Kation und das



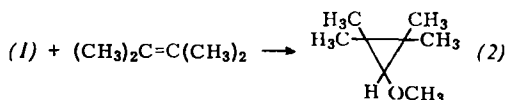
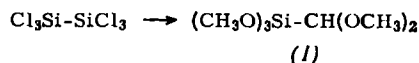
neuartige Anion  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$  (1). Bindungswinkel und -längen liegen innerhalb der üblichen Grenzen. Kation und Anion sind durch Wasserstoffbrücken verbunden. / Chem. Commun. 1969, 395 / -Kr. [Rd 39]

Das ESR-Spektrum von NO, das an Linde-Molekularsieb 4A adsorbiert ist, untersuchten B. M. Hoffman und N. J. Nelson. Je nach der Vorerhitzungstemperatur des Molekularsiefs findet man zwei Typen von Spektren: nach Aktivierung bei ca. 300 °C zeigen sich zwei Signale, nach Aktivierung bei ca. 500 °C drei; bei dazwischenliegenden Ausheiztemperaturen sind beide Spektren überlagert. Bei 300 °C befindet sich NO in einer axialsymmetrischen Umgebung; beim stärker erhitzten Sieb kann man durch Vergleich mit den ESR-Spektren von Molekülen, die als substituierte NO-Radikale aufgefaßt werden können, eine Einfachbindung zwischen NO und



Oberfläche ausschließen. Die Adsorptionsmodelle (1) und (2) werden den Befunden beim hochoerhitzten Sieb gerecht. / J. chem. Physics 50, 2598 (1969) / -Hz. [Rd 44]

Die Bildung von Methoxycarben  $\text{H}(\text{CH}_3\text{O})\text{C}$ : bei der Thermolyse (125 °C) von (Dimethoxymethyl)trimethoxysilan (1) beobachteten W. H. Atwell, D. R. Weyenberg und J. G. Uhlmann. (1) wurde in 20-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von Hexachlordisilan mit Orthoameisensäuremethylester neben Bis(trimethoxysilyl)methoxymethan und Tetramethoxysilan erhalten. Die Thermolyse von (1) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten gab fast quantitativ 3-Methoxy-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (2), die Zersetzung von (1)

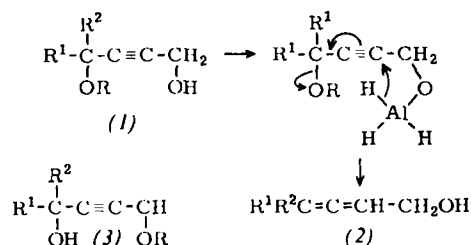


in Cyclohexen 7-Methoxynorcaran (48%). In *trans*-2-Buten bzw. *cis*-2-Buten wurden 1-Methoxy-*trans*-2,3-dimethylcyclopropan bzw. *exo/endo*-1-Methoxy-*cis*-2,3-dimethylcyclopropan (66 bzw. 75%) gebildet. Die Reaktionen sprechen für die intermediäre Bildung von Methoxycarben. Derart erzeugtes Methoxycarben reagiert ferner mit Methanol, Vinylsilanen usw. / J. Amer. chem. Soc. 91, 2025 (1969) / -Ma. [Rd 47]

Die Oxidation von Schwefelhexafluorid mit Sauerstoff untersuchten B. Siegel und P. Breisacher. Sie leiteten die Reaktion des sehr inerten  $\text{SF}_6$  durch die Explosion elektrisch erhitzter Platin- oder Kupferdrähte ein. Bei der Reaktion von  $\approx 9.7 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{SF}_6$ , bei der sich nur 1.13%  $\text{SF}_6$  umsetzten (Bedingungen: 220–230 Torr  $\text{SF}_6$ , ungefähr gleicher  $\text{O}_2$ -Partialdruck, 60 Torr Ar, 0.1 mg Pt verdampft), entstanden  $\text{SOF}_4$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SO}_2$  im Verhältnis 53:33:12:1.4.  $\text{SF}_4$  reagiert dagegen unter den gleichen Bedingungen sehr schnell mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{SOF}_2$  (Hauptprodukt),  $\text{SOF}_4$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SF}_6$ . Auch die Oxidation von  $\text{SF}_5\text{Cl}$  ist schnell gegenüber der von  $\text{SF}_6$ . Das Hauptprodukt ist  $\text{SOF}_2$ . / J. inorg. nuclear Chem. 31, 675 (1969) / -Kr. [Rd 40]

Die Molekülgeometrie von Tricarbonyl-cyclobutadien-eisen,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4)$ , bestimmten H. Oberhammer und H. A. Brune durch Elektronenbeugung in der Dampfphase. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von NMR-Messungen in kristallin-flüssigen Lösungen wurde eine quadratische Struktur für den Cyclobutadienring gefunden. Die wichtigsten geometrischen Parameter sind:  $\text{C}_{\text{Ring}}\text{---C}_{\text{Ring}} = 1.440$  Å;  $\text{Fe---C}_{\text{Ring}} = 2.053$  Å;  $\text{Fe---C}_{\text{Carb.}} = 1.780$  Å;  $\text{C}_{\text{Carb.}}\text{---O} = 1.148$  Å;  $\text{C}_{\text{Carb.}}\text{---Fe---C}_{\text{Carb.}} = 98.1^\circ$ . Die Wasserstoffatome des Cyclobutadienrings sind um  $8.6^\circ$  zum Eisen hin geknickt. Die Stellung der Carbonylgruppen relativ zum Cyclobutadienring konnte nicht ermittelt werden; vieles spricht für eine freie Rotation. / Z. Naturforsch. 24a, 607 (1969) / -Hz. [Rd 43]

Eine neue Synthese von Allenalkoholen (2) besteht nach J. S. Cowie, P. D. Landor und S. R. Landor in der Eliminierung des Tetrahydropyran-yloxy-Restes aus Monotetrahydropyran-yloxy-Derivaten (1) von 2-Butin-1,4-diol durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ . (1) sind aus 2-Propin-1-olen und Dihydropyran und anschließende Umsetzung mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  und  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gas leicht zugänglich. Beispiele: 4-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-2-heptin-1-ol (1a)  $\rightarrow$  2,3-Heptadien-1-ol (2a),



- (a), R = Tetrahydropyran-2-yl,  $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$   
(b), R = Tetrahydropyran-2-yl,  $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

95% Ausbeute; (1b)  $\rightarrow$  (2b), 75%. Die Synthese eignet sich auch für terminale Allenalkohole. Hierbei geht man von substituierten 2-Butin-1,4-diolen mit geschützter primärer OH-Gruppe aus (3). / Chem. Commun. 1969, 541 / -Ma. [Rd 48]

Eine neue Methode zur Gewinnung eisenarmer Titanverbindungen aus Ilmenit geben P. T. Joseph und P. M. Mathew an. Im Laboratoriumsmaßstab oxidierten sie das Eisen<sup>II</sup> des Ilmenits oberhalb 1000 °C mit Luft zu Eisen<sup>III</sup>. Nach Vermischen des Produktes mit Kohle und einem Katalysator (z. B. Jod) wurde die Mischung unter Luftabschluß auf 700 °C erhitzt. Die abgekühlte, pulverisierte Masse lieferte beim Erhitzen mit  $\text{NH}_4\text{F}$  auf 500 °C eisenfreies  $\text{TiF}_4$ . Beim Chlorieren in Gegenwart von wenig NaCl und Jod destillierte  $\text{TiCl}_4$  bei 200–250 °C ab. Es enthielt weniger als 0.1% Eisen. Der Halogenierungsrückstand besteht aus Eisencarbid. / Chem. Commun. 1969, 374 / -Kr. [Rd 38]