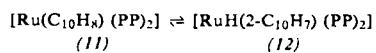


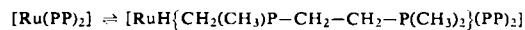
Sein Dipolmoment (6,0 D) und seine spektroskopischen Eigenschaften lassen sich mit einer Formulierung als Hydrido-2-naphthyl-Komplex, *cis*-[RuH(2-C₁₀H₇)(PP)₂], vereinbaren, während seine chemischen Reaktionen größtenteils so ablaufen, wie man sie für den Ru(0)-naphthalin-Komplex [Ru(C₁₀H₈)(PP)₂] erwarten würde.

Die „Hydrid“-Formulierung wird durch die IR-Absorption bei 1802 cm⁻¹ (Ru-H-Valenzschwingung) veranlaßt, die in [RuC₁₀D₈(PP)₂] nach 1291 cm⁻¹ verschoben wird, sowie durch eine NMR-Absorption bei $\tau = 18,6$. Reaktion mit DCl liefert hauptsächlich D₂ und C₁₀H₈, doch erhält man auch 24 % HD und 28 % 2-C₁₀H₇D. Es wird daher auf ein tautomeres Gleichgewicht geschlossen:



(12) ist die Hauptkomponente in Lösung und liegt in fester Phase vor, während (11) chemisch reaktionsfähiger ist. In (11) benutzt das Naphthalin nur zwei Elektronen für die Bindung an Ruthen. (11) unterscheidet sich somit von den gewöhnlichen Aromaten-Komplexen, in denen der Kohlenwasserstoff sechs Bindungselektronen liefert. Ähnliche Komplexe wurden auch mit Benzol, Phenanthren und Anthracen sowie mit Osmium(II) dargestellt.

Die thermische Zersetzung von [RuC₁₀H₈(PP)₂] und von [RuC₁₀D₈(PP)₂] ergibt das gleiche Produkt, [Ru(PP)₂]. Dieses besitzt eine „Hydrid“-Bande bei 1791 cm⁻¹. Tracer-Untersuchungen mit Deuteriodiphosphinen sowie seine chemischen Reaktionen zeigen, daß dieser Komplex gleichfalls tautomer ist:



Bestimmung kleiner Mengen Eisen und Chrom in Saphiren und Rubin, die als Maser verwendet werden

R. C. Chirnside, H. J. Cluley, R. J. Powell und P. M. C. Proffitt, Wembley (England)

Bei synthetischen Saphir- und Rubin-Kristallen, die als Maser verwendet werden sollen, ist die Kenntnis der Menge und Verteilung paramagnetischer Ionen erforderlich. Spezielle analytische Probleme werden durch die extreme Härte und die chemische Beständigkeit der Probenmaterialien verursacht.

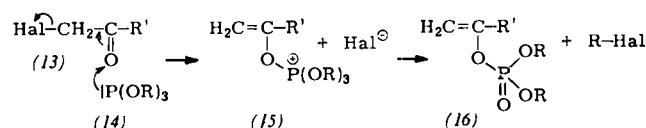
Zur Bestimmung von 0,002 bis 0,2 % Eisen in Saphir und Rubin und von 0,01 bis 0,5 % Chrom in Rubin wurden chemische und spektrographische Methoden entwickelt. Die Verfahren lassen sich auf geringe Probemengen (> 20 mg) anwenden, so daß man zur Prüfung der Homogenität Proben aus verschiedenen Bezirken eines Kristalls analysieren kann. Bei der spektrographischen Methode wird die gemahlene Probe mit Graphit-Pulver vermischt, das Kobaltoxyd als internen Standard enthält. Zur Bestimmung von Eisen und Chrom wird die Probe im Gleichstrombogen völlig verbrannt. Eine Standardisierung erreicht man durch Vergleich mit synthetischen Gemischen.

Bei der chemischen Bestimmungsmethode für Chrom wird die gemahlene Probe in einer Natriumcarbonat-borat-Schmelze aufgeschlossen und Chrom mit Diphenylcarbazid spektralphotometrisch bestimmt. Einen ähnlichen Aufschluß verwendet man auch für Eisen, das spektralphotometrisch mit Bathophenanthrolin bestimmt wird. Bei dieser Bestimmung ist es wichtig, die verwendeten Reagenzien weitgehend zu reinigen, um möglichst niedrige Blindwerte zu erzielen. Für Routineanalysen ist die spektrographische Methode wegen ihrer Schnelligkeit und Einfachheit vorzuziehen. Hingegen ist die höhere Genauigkeit der chemischen Methoden, z.B. für die Untersuchung verschiedener Bezirke eines Rubin-Kristalls auf geringe Variationen im Chrom-Gehalt, vorteilhaft.

Der Mechanismus der Perkow-Reaktion

V. M. Clark und A. J. Kirby, Cambridge (England)

Die Perkow-Reaktion besteht in der Darstellung eines Enol-phosphat-Esters (16) aus einem Trialkylphosphit (14) und einer α -Halogencarbonyl-Verbindung (13). Bei dieser Reaktion kann der Primärangriff von (14) auf (13) an einer von vier möglichen Positionen erfolgen, nämlich am Halogen, am α -Kohlenstoff-Atom, am Carbonyl-Kohlenstoffatom oder am Carbonyl-Sauerstoffatom.



Ein Angriff am Halogen läßt sich ausschließen, da es nicht gelang, eine Zwischenstufe (Halogenphosphonium-Kation oder Enolat-Anion) abzufangen. Der direkte Ersatz des Halogenid-Ions durch Angriff am α -Kohlenstoffatom ist gleichfalls auszuschließen, da 2-Keto-phosphonium-Kationen (als Perchlorate) dargestellt werden können, die sich unter den Bedingungen der Perkow-Reaktion nicht umlagern. Es ließ sich zeigen, daß bei (13) = Chloraceton in Methanol zuerst das Carbonyl-Kohlenstoffatom angegriffen wird: hierbei entsteht das Enolphosphat (16) als Konkurrenzprodukt. Durch Änderung von R wurde gezeigt, daß die beiden Produkte nicht aus der gleichen Zwischenstufe entstehen, denn das Produktverhältnis ist gegen Änderungen von R unempfindlich.

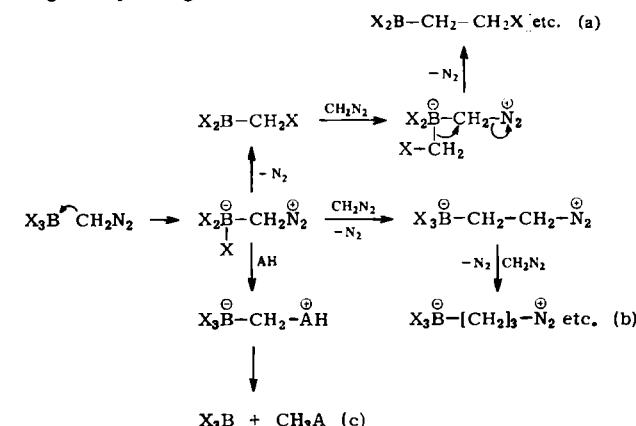
Es wird daher angenommen, daß bei der Perkow-Reaktion ein geschwindigkeitsbestimmender, nucleophiler Primärangriff des Phosphors am Sauerstoff eintritt, mit dem ein synchroner Ersatz des Halogenid-Ions verbunden ist. Dieses Ion verursacht dann die schnelle Dealkylierung der Enolphosphonium-Zwischenstufe (15) unter Bildung des Endprodukts (16).

Alle bekannten Fakten, darunter auch die Stereochemie der Produkte [4], lassen sich durch diese Annahme erklären.

Polymerisation von Diazomethan

A. G. Davies, D. G. Hare, O. R. Khan und J. Sikora, London (England)

Bor-Verbindungen katalysieren die Umwandlung von Diazomethan in Stickstoff und Polymethylen auf zwei Wegen. Der erste Mechanismus besteht in der mehrfachen Einschiebung von Methylen zwischen Bor und eine daran gebundene Gruppe durch nucleophile 1,2-Umlagerung (Gl. a). Unter geeigneten Bedingungen kann man die Produkte einer Mono- und einer Oligomethylierung erhalten.



[4] F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews 61, 607 (1961).