

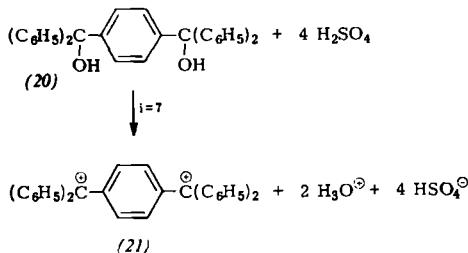
stets; sein Anteil nimmt in der Reihe prim. < sek. < tert. Nitrite zu.

Die Identifizierung der Isomeren auf Grund des NMR-Spektrums scheint bei allen prim. Nitriten nicht zuzutreffen (außer Methylnitrit).

Mechanismus der Ionisation von α,α,α' -Tetraphenylxylylenglykolen

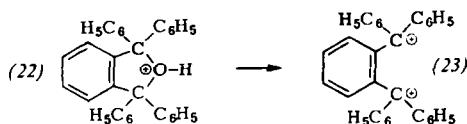
H. Hart, T. Sulzberg, Ching-Yong Wu und R. R. Rafos, East Lansing, Mich. (USA)

Der kryoskopische i-Faktor von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-xylylenglykol (20) in 100-proz. Schwefelsäure beträgt 7. Das Spektrum bleibt in 68- bis 100-proz. wäßriger Schwefelsäure konstant und entspricht dem Dicarbonium-Ion (21).



Die Extinktions/HR-Kurve zeigt zwischen 50 und 68% Schwefelsäure zwei Sprünge, aus denen sich pK_{R^+} und $\text{pK}_{\text{R}^{2+}}$ für die Bildung des Mono- bzw. Dicarbonium-Ions zu -8,1 bzw. -10,5 ergeben. Eine analoge Untersuchung am m-Isomeren ergab $\text{pK}_{\text{R}^+} = -7,9$ und $\text{pK}_{\text{R}^{2+}} = -9,9$. Überraschend ist, daß der zweite pK -Wert um 4 Einheiten größer ist als der von Diphenylcarbinol (-14), obwohl (21) doppelt geladen ist.

$\text{pK}_{\text{R}^{2+}}$ des analogen ortho-Dicarbonium-Ions beträgt -16,6. In diesem Falle handelt es sich bei dem Monocarbonium-Ion jedoch tatsächlich um das farblose Oxonium-Ion (22), und



man kann zeigen, daß die niedrigere Energie von (22) (verglichen mit den Monokationen des m- und p-Isomeren) und nicht eine Instabilität von (23) den $\text{pK}_{\text{R}^{2+}}$ -Wert für die Umwandlung (22) \rightarrow (23) so sehr erniedrigt. Trotzdem entsteht (23) aus Tetraphenylphthalan in 89-proz. Schwefelsäure quantitativ.

Aus den NMR-Spektren geeigneter deuterierter Dicarbonium-Ionen dieses Typs wurden die chemischen Verschiebungen sämtlicher aromatischer Protonen bestimmt. Setzt man diese mit den Ladungsdichten an jeder Position in Beziehung, dann zeigen die „externen“ Ringe die gleichen relativen Elektronendichten ($p > m > o$), wie man sie für das Triphenylmethyl-Kation beobachtet. Der „interne“ Ring der drei Dikationen besitzt einen abnehmenden Anteil an positiver Ladung in der Reihenfolge $o > m > p$.

Mössbauer-Effekt in metallorganischen Verbindungen

R. H. Herber, New Brunswick, N.J. (USA)

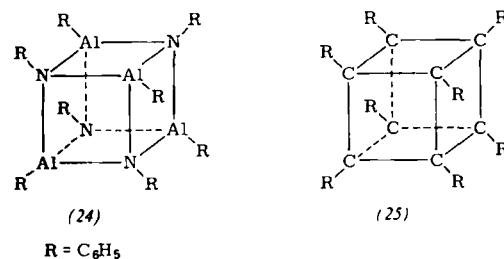
In der Resonanzabsorption von γ -Strahlen in Festkörpern (Mössbauer-Effekt) besitzt man ein neues Verfahren zur Aufklärung der Molekülsymmetrie, des Bindungstyps und der Festkörpereigenschaften geeigneter Absorber. Die Mössbauer-Spektren von zwölf metallorganischen Verbindungen wurden bei 20, 78 und 298 K aufgenommen. Die beiden wesentlichsten Mössbauer-Parameter (Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung) sprechen bei $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für eine trigonale Bipyramide und bei $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ für eine (3.3.3)-Struktur. Die Ergebnisse für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ lassen auf eine li-

neare (3.3.3.3)-Struktur schließen und sind mit einer trigonalen Anordnung der drei Eisenatome, wie sie auf Grund von Röntgenstruktur-Daten angenommen wurde, nicht zu vereinbaren. Bei acht Ferrocen-Derivaten zeigt die Hyperfeinstruktur des Mössbauer-Spektrums, daß die Bindung der Eisenatome durch eine Ringsubstitution nicht beeinflußt wird. Die Temperaturabhängigkeit des Bruchteils an rückstoßfreien Ereignissen im Absorber (df^1/dT) zeigt, daß die Debye-Temperatur Θ niedrig ist (etwa 150 K) und daß die optischen Schwingungen nur einen geringen Beitrag zur Veränderung des rückstoßfreien Anteils liefern. Weitere Ergebnisse an 42 verwandten metallorganischen Verbindungen lassen darauf schließen, daß bei gewissen Bindungsverhältnissen die Isomerieverschiebung als ein additiver Molekülparameter behandelt werden kann. Die Additivität der partiellen Ligand-Isomerieverschiebungen wurde durch Aufnahme der Spektren von zwei Paaren cis-trans-isomerer Verbindungen geprüft, nämlich von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]_2$ und von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{As}(\text{CH}_3)_2)]_2$. Die Isomerieverschiebungen der cis- und der trans-Verbindung sind, wie es die vorgeschlagene Systematik verlangt, innerhalb des experimentellen Fehlers identisch, obwohl die Quadrupolaufspaltung (wie auch die IR-Spektren) erhebliche Unterschiede aufweisen. Naturgemäß kann die Additivität der partiellen Isomerieverschiebungen (δ) eine brauchbare diagnostische Methode zur Aufklärung der Bindungsart in metallorganischen Verbindungen darstellen.

Tetramere Alazine und Borazine

J. Idris Jones und W. S. McDonald, Teddington (England)

Die Chemie der Bor-Stickstoff- und der Aluminium-Stickstoff-Verbindungen unterscheidet sich besonders dadurch, daß bei letzteren π -Bindungen fehlen und daß es nicht gelang, ein Al-Analogon zum Borazol herzustellen. Neue tetramere Alazine des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlN Ar}]$ (24) wurden durch Erhitzen der Addukte von Triphenyl-Aluminium mit Anilin oder m- oder p-substituierten Anilinen in siedendem Benzol



oder Toluol erhalten. Diese kristallinen Verbindungen wurden durch Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektrum charakterisiert. Röntgenaufnahmen an Einkristallen von (24), Ar = C_6H_5 , [8] sicherten die kubische Struktur, die der Okta-phenylcuban-Struktur (25) entspricht, die für das Dimere des Tetraphenyl-cyclobutadiens vorgeschlagen wurde [9].

Im Gegensatz dazu liegen gewisse tetramere Borazine $(\text{RNBX})_4$ als Achtringe in der Wannenform vor.

Stereochemische Untersuchungen an den Vitaminen E und K₁

O. Isler, H. Mayer, J. Metzger, R. Rüegg und P. Schudel, Basel (Schweiz)

Natürliches α -Tocopherol weist die (2R,4'R,8'R)-Konfiguration auf [10]. Die biogenetisch naheliegende Annahme, daß auch bei den anderen natürlichen Tocopherolen die 2R-Konfiguration vorliegt, konnte im Falle von β -, γ -, ϵ - und ζ -

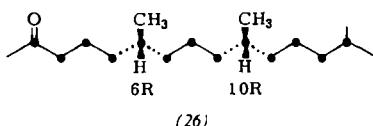
[8] Unter Mitarbeit von T. R. R. McDonald.

[9] H. H. Freedman u. D. R. Petersen, J. Amer. chem. Soc. 84, 2837 (1962).

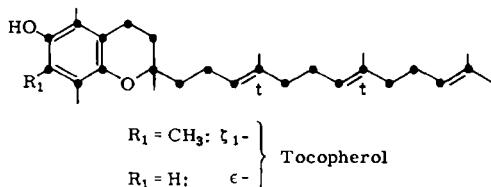
[10] H. Mayer, P. Schudel, R. Rüegg u. O. Isler, Helv. chim. Acta 46, 963 (1963).

Tocopherol mit deren Überführung in 2R- α -Tocopherol (durch Mannich-Reaktion und/oder katalytische Hydrierung) bestätigt werden.

Außerdem gelang die Bestimmung der R-Konfiguration der beiden Asymmetriezentren in Vitamin K₁ aus Luzernemehl durch oxydative Abbau zu dem aus (7R,11R)-Phytol zugänglichen (6R,10R)-C₁₈-Keton (26).



(26)



Die bislang noch unbekannte Stereochemie der aliphatischen Doppelbindungen in natürlichem ϵ - und ζ_1 -Tocopherol konnte durch die Synthese der entsprechenden racemischen all-trans-Verbindungen, ausgehend von Dimethyl- oder Trimethyl-hydrochinon und all-trans-Geranylinalool aufgeklärt werden. Die völlige Identität des spektralen (UV, IR, NMR) sowie des papier- und gaschromatographischen Verhaltens der synthetischen mit den aus Weizenkleie isolierten Verbindungen bewies deren all-trans-Konfiguration.

Die vorliegenden Resultate lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß alle acht in der Natur gefundenen Tocopherole die (2R,4'R,8'R)- bzw. (2R,all-trans)-Konfiguration aufweisen.

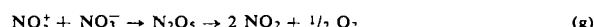
Oxydations-Reduktions-Reaktionen in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel [*]

Joseph Jordan, K. A. Romberger und M. W. Young,
University Park, Pa. (USA)

Es wurden bei 365 °C in geschmolzenem KNO₃ Gleichstrom-Spannungskurven aufgenommen, wobei eine scheibenförmige rotierende Mikro-Indikatorelektrode aus Platin (600 U/m) verwendet wurde. Der Anodenstrom entsprach dem Gesamtstrom.



Die Einzelschritte sind



Reaktion (f) ist das Dissoziationsgleichgewicht der Lux-Floodschen Base NO₃⁻, die O²⁻ bildet. Elektrooxydation des O²⁻ nach Reaktion (h) entspricht der Elektroreduktion des solvatisierten Protons in der konventionellen Säure-Base-Chemie.

Die Lux-Floodsche Base CO₃²⁻, in 5·10⁻³ bis 6·10⁻² molaren Mengen in geschmolzenem KNO₃ gelöst, ergab anodische Strom-Spannungskurven, die an polarographische Kurven



erinnerten und mit den Reaktionsschritten (i) und (k) im Einklang stehen. Der Unterschied zwischen dem Zersetzungss-

[*] Die beschriebenen Untersuchungen wurden von der United States Atomic Energy Commission unterstützt. (Kontrakt AT (30-1)-2133 mit der Pennsylvania State University).

potential des reinen KNO₃ und des 10⁻² Mol pro 1000 g Carbonat enthaltenden KNO₃ betrug 1,00 V.

Unter der Annahme, daß auch hier die Nernstsche Gleichung

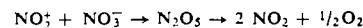
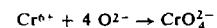
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_2]^{\frac{1}{2}}}{[O^{2-}]}$$

gilt, wurde das Verhältnis der Lux-Floodschen Dissoziationskonstanten berechnet, nämlich

$$K_{\text{CO}_3^2} / K_{\text{NO}_3^-} = 10^{35}$$

Damit wurde erstmals eine quantitative Angabe mitgeteilt, die erlaubt, eine Lux-Floodsche Basenreihe in geschmolzenen Nitraten aufzustellen.

Thermometrische Titrationen ergaben, daß CrCl₃ in einem geschmolzenen LiCl-KCl-Eutektikum bei 400 °C von KNO₃ zu CrO₄²⁻ oxidiert wird. Diese bemerkenswerte Reaktion ist endotherm; das NO₃⁻ wirkt als Lux-Floodsche Base (oxide donor) und das NO₂⁺ als Oxydationsmittel. Für diese Reaktion wurden folgende Gleichungen vorgeschlagen:



Als Bruttoformel ergibt sich:



π -Komplexe von Übergangsmetallen mit Heterocyclen

K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi und W. H. Stubbs,
Glasgow (Großbritannien)

π -Pyrrolyl-mangantricarbonyl (27) [11] wurde auch aus Pyrrolkalium und Manganpentacarbonylbromid gewonnen. Pyrrolkalium gab mit Cyclopentadienyl-eisendicarbonylbromid analog Cyclopentadienyl-pyrrolyl-eisen (28). Ein-kristallaufnahmen ergaben, daß (28) mit Ferrocen isomorph ist und bestätigten somit die Struktur [12]. Das bedeutet aber, daß die Moleküle von (28) wahllos im Kristall verteilt sind, der sich deshalb nicht für eingehendere Untersuchungen eignet.

Mehrere Alkyl-Derivate von (27) und (28) wurden analog dargestellt. Die Fe-Verbindung ist basischer als die Mn-Verbindung; sie bildet ein kristallines Pikrat und reagiert schnell mit CH₃J. Ein reines Reaktionsprodukt wurde noch nicht isoliert; es muß das Cyclopentadienyl-N-methylpyrrolyleisen-Kation (das dem Cyclopentadienylbenzoleisen-Kation entspricht) entstehen. Das N-Methylpyrrolylmangantricarbonyl-Kation wurde aus N-Methylpyrrol, Manganpentacarbonylbromid und AlCl₃ erhalten.

Aziridinium-Ringerweiterung mit Aldehyden und Ketonen

N. J. Leonard, E. F. Kiefer, L. E. Brady und J. V. Paukstelis,
Urbana, Ill. (USA)

Die Einführung einer allgemeinen Methode zur Synthese von Aziridinium-Salzen ([30], X = ClO₄ oder BF₄) durch nucleophilen Angriff von Diazomethan auf ternäre Iminium-Verbindungen (29) [13] erlaubte eine eingehende Untersuchung der Chemie des Aziridinium-Ringsystems. Da z.B. die Solvolyse und die thermische Umlagerung von (30) unter Bildung des stabilen Carbonium-Ions verlaufen, welches durch

[11] K. K. Joshi u. P. L. Pauson, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 326.

[12] O. S. Mills, persönliche Mitteilung.

[13] N. J. Leonard u. K. Jann, J. Amer. chem. Soc. 82, 6418 (1960).