

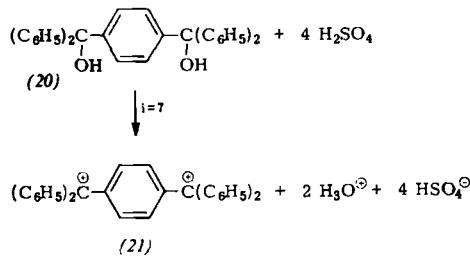
stets; sein Anteil nimmt in der Reihe prim. < sek. < tert. Nitrite zu.

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

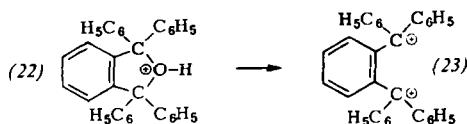
H. Hart, T. Sulzberg, Ching-Yong Wu und R. R. Rafos, East Lansing, Mich. (USA)

Der kryoskopische i -Faktor von α,α,α' -Tetraphenyl- p -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 pK_{R2+} für die Bildung des Mono- bzw. Dicarbonium-Ions zu $-8,1$ bzw. $-10,5$ ergeben. Eine analoge Untersuchung am m-Isomeren ergab $pK_{R+} = -7,9$ und $pK_{R2+} = -9,9$. Überraschend ist, daß der zweite pK -Wert um 4 Einheiten größer ist als der von Diphenylcarbinol (-14), obwohl (21) doppelt geladen ist.

pK_{R2+} des analogen ortho-Dicarbonium-Ions beträgt $-16,6$. In diesem Falle handelt es sich bei dem Monocarbonium-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 pK_{R2+} -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)

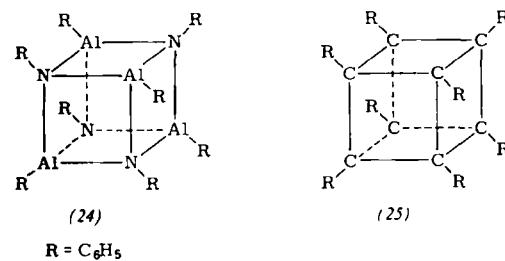
In der Resonanzabsorption von γ -Strahlen in Festkörpern (Mössbauer-Effekt) besitzt man ein neues Verfahren zur Aufklärung der Molekülsymmetrie, des Bindungstyps und der Festkörpereigenschaften geeigneter Absorber. Die Mössbauer-Spektren von zwölf metallorganischen Verbindungen wurden bei 20, 78 und 298 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ K) und daß die optischen Schwingungen nur einen geringen Beitrag zur Verminderung 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), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, [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).