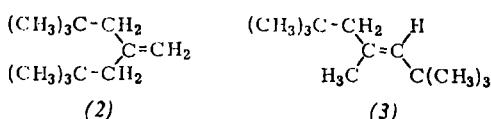
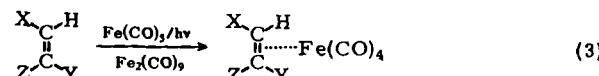


Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und tert.-Butylbromid erhält man photochemisch Isobutylen, das dabei überwiegend in die Trimeren (2) und (3) übergeht.



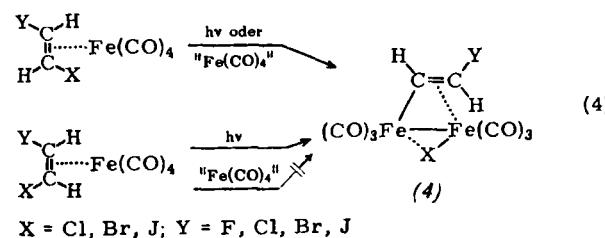
Belichtung von Bromotricarbonyl-2-methallyl-eisen oder Tricarbonyl(trimethylenmethyl)eisen in tert.-Butylbromid und Isobutylen ergibt praktisch ausschließlich (2) und (3).

Halogenäthylen liefern nach Gl. (3) die entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe.



$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; \text{Y} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}; \text{Z} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$

Nach IR-Untersuchungen sind die olefinischen Liganden in den trigonal-bipyramidalen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen normalerweise äquatorial angeordnet, scheinen jedoch in den *trans*-1,2-Dihalogenäthylen-Komplexen axiale Positionen einzunehmen. In diesen Verbindungen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung besonders reaktiv (vgl. z. B. Schema (4)).



Mit Alkoholen bildet (4) Tetracarbonyleisen-Komplexe der Acrylsäureester, in Essigsäure entsteht Tetracarbonyl-2-buten-1,4-dion-1,4-dyleisen. Beide Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über einen instabilen Acetylenkomplex.

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dipl.-Chem. F.-W. Grevels und J. C. Hogan, Ph. D.
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
 Abt. Strahlenchemie
 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

Quantitative Bestimmung von Verunreinigungen in Borcarbid durch Neutronenaktivierungsanalyse

Von W. Gückel (Vortr.) und H.-J. Born [*]

Bei Verwendung von Borcarbid in der Reaktortechnologie sollen Art und Menge der enthaltenen Verunreinigungen genau bekannt sein. Chemische Methoden der Spurenanalyse und spektralanalytische Methoden sind wegen der großen chemischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit des Borcarbids kaum durchführbar. Die Aktivierungsanalyse dagegen bietet den Vorteil eines zerstörungsfreien und empfindlichen Verfahrens. Allerdings bereitet der große Einfangquerschnitt des Bors für thermische Neutronen erhebliche Schwierigkeiten bei der Aktivierung und der quantitativen Auswertung.

Die erste von drei näher untersuchten Aktivierungsmethoden benutzt nur Kernreaktionen, die durch schnelle Neutronen ausgelöst werden. Dadurch wird die durch thermische Neutronen und Resonanzneutronen hervorgerufene inhomogene Aktivierung der Probe vermieden. Weil dabei meist kurzlebige Nuklide entstehen, wurden diese Untersuchungen an der schnellen Rohrpost des Forschungsreaktors München

durchgeführt. Die auf diese Weise erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten erwiesen sich leider als verhältnismäßig gering.

Bei der zweiten Methode werden praktisch nur die Oberflächen der Proben durch thermische Neutronen und Resonanzneutronen aktiviert. Selbstabsorptionseffekte werden durch einen Korrekturfaktor kompensiert. Mit dieser Methode konnten gute Empfindlichkeiten erreicht werden. Sie hat allerdings den Nachteil, daß dabei aus der Beschaffenheit der Oberflächenschicht auf die ganze Probe geschlossen werden muß.

Die dritte Methode vermeidet die inhomogene Aktivierung durch thermische Neutronen durch Bestrahlung hinter einem Cadmiumfilter. Die durch Resonanzneutronen ausgelösten (n,γ) -Aktivierungen sind in kleinen Proben praktisch homogen. Auf diese Weise erfaßt man die Verunreinigungen im gesamten Volumen der Probe, die Nachweisempfindlichkeiten sind aber geringer als bei der Oberflächenaktivierung.

Der Spurengehalt (ppm-Bereich) an Na, Al, Si, Sc, V, Mn, Cr, Fe, Co und As wurde quantitativ bestimmt. In einigen durch mehrfaches Zonenschmelzen gereinigten Borcarbidproben ließen sich noch geringste Mengen (ppb-Bereich) von Na, Sc, Mn und Co nachweisen.

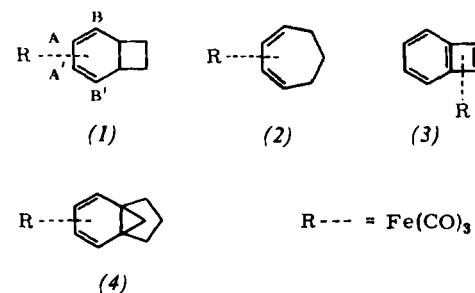
[*] W. Gückel und Prof. Dr. H.-J. Born

Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
 8046 Garching bei München

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Olefin-Tricarbonyleisen-Komplexen

Von H. Günther (Vortr.) und R. Wenzl [*]

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tricarbonyleisen-Komplexe von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (1), 1,3-Cycloheptadien (2), Benzo-cyclobutadien (3) und Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien (4) sind analysiert worden. Die Protonen im ungesättig-



ten Teil der Verbindungen geben zu Spektren vom AA'BB'-Typ Anlaß, die durch weitreichende Kopplungen mit Protonen an gesättigten C-Atomen gestört sind, sich jedoch ohne Schwierigkeiten berechnen lassen (Tabelle).

Tabelle. τ -Werte (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) der olefinischen Protonen in (1)-(4)

	$\tau_{\text{A},\text{A}'}$	$\tau_{\text{B},\text{B}'}$	J_{AB}	$\text{J}_{\text{A'B}'}$	$\text{J}_{\text{AA}'}$	$\text{J}_{\text{BB}'}$
(1)	5.06	6.92	6.59	1.62	4.23	0.20
(2)	5.25	7.34	7.61	1.13	4.83	0.44
(3)	5.51	6.62	6.77	1.50	4.06	~0
(4)	3.42 [a]	3.56 [a]	8.61	0.68	6.77	1.57

[a] Zuordnung nicht gesichert.

In den Diensystemen von (1) und (2) nehmen die vicinalen Kopplungskonstanten gegenüber den vergleichbaren Werten in den freien Olefinen ab. Für J_{AB} läßt sich die Änderung nach der Beziehung [1]

$$3J = -35.10 R_{\mu, v} + 56.65$$