

[2] Folgende Abkürzungen werden verwendet:

p = Phosphat ATP = Adenosintriphosphat
X = beliebiges Nucleosid GTP = Guanosintriphosphat
T = Thymidin UTP = Uridintriphosphat
C = Cytidin DCC = Dicyclohexylcarbodiimid
A = Adenosin RNS = Ribonucleinsäure
U = Uridin DNS = Desoxyribonucleinsäure
G = Guanotin

[3] Vgl. E. Ohtsuka, M. W. Moon u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 87, 2956 (1965).

[4] R. Lohrmann u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 88, 829 (1966).

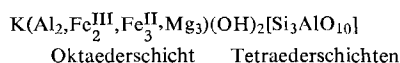
[5] W. Zillig, E. Fuchs u. R. Millette: Procedures in Nucleic Acid Research. Harper & Row, New York 1966, S. 323.

Mössbauerspektrum des Eisens im Glaukonit

Von U. Hofmann, E. Fluck und P. Kuhn[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Glaukonit ist dem glimmerartigen Tonmineral Illit nahe verwandt und ist praktisch identisch mit Seladonit^[1]. Alle drei Minerale sind durch einen Gehalt an Eisen mehr oder weniger grün gefärbt. Seladonit wird als grüne Pigmentfarbe unter dem Namen Veroneser Grün verwendet. Die Minerale sind Schichtsilikate. Ihre Idealformel



entspricht der Formel der Glimmer, doch liegt der Gehalt an Kalium oft etwas niedriger als in der Idealformel.

Als Ursache der grünen Farbe vermutet man Fe(II)-Ionen, denn unseres Wissens ist nur eine olivgrüne Modifikation des NaFeO₂^[2] als Sauerstoff enthaltene Verbindung bekannt, die durch Fe(III)-Ionen grün gefärbt ist. Alle anderen Fe(III)-Verbindungen sind farblos, gelb, braun oder rot.

Da die chemische Analyse des FeO nicht immer sichere Ergebnisse liefert, wurde am Glaukonit das Mössbauerspektrum des ⁵⁷Fe gemessen^[3].

Mehrere Glaukonite gaben zu wenig aufgelöste Mössbauerspektren, wahrscheinlich weil sie zu wenig Eisen enthielten. Doch konnte aus dem Rosenthaler Formsand Ia der Firma Bongsche Mahlwerke, Süchteln/Rheinland, ein Material herausgeschlämmt werden, das außer Glaukonit nur 2 % Quarz und 0,3 % Calcit enthält. Sein Eisengehalt betrug 15,5 % als Fe₂O₃ berechnet und im Glaukonitgitter gebunden sowie 0,6 % freies Fe₂O₃. Die chemische Analyse ergab 0,9 % FeO neben 15,4 % Fe₂O₃.

Bei eisenhaltigen Silicaten liegt die Isomerieverschiebung im Mössbauerspektrum bei -130 °C auf Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O bezogen für Fe(III)-Ionen bei +0,5 bis +0,75 mm/sec, für Fe(II)-Ionen bei +1,3 bis +1,6 mm/sec^[4]. Der Schwerpunkt des beobachteten Dubletts (vgl. Abb. 1) liegt bei +0,72 mm/sec und zeigt also Fe(III) an.

Der geringe analytisch gefundene Gehalt an Fe(II) tritt im Mössbauerspektrum nicht in Erscheinung.

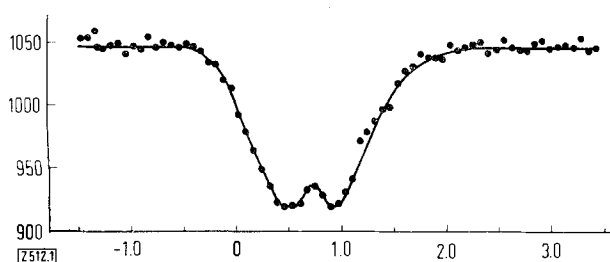


Abb. 1. Fe-Mössbauerspektrum eines Glaukonits. Ordinate: Durchlässigkeit (willkürliche Einheiten). Abszisse: Geschwindigkeit (mm/sec).

Die Quadrupolaufspaltung des Dubletts beträgt bei Eisen(III)-silicaten bis zu 1 mm/sec. Bei unserem Glaukonit beträgt sie 0,57 mm/sec. Gemäß unserem Mössbauerspektrum haben alle Eisen-Ionen im wesentlichen die gleiche koordinative Umgebung. Das bedeutet, daß praktisch alle Fe(III)-Ionen in der Oktaederschicht des Gitters liegen und nicht in nennenswertem Umfang in der Tetraederschicht.

Da Fe(II) dem Mössbauerspektrum und der chemischen Analyse nach nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, wird die grüne Farbe des Glaukonits also offenbar durch Fe(III)-Ionen in oktaedrischer Umgebung bewirkt. Gleiches dürfte für den Seladonit und allgemein für Schichtsilicate gelten, die Eisen im Gitter enthalten.

Eingegangen am 19. April und 5. Mai 1967 [Z 512]

[*] Prof. Dr. U. Hofmann, Doz. Dr. E. Fluck und Dipl.-Phys. P. Kuhn
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] J. W. Gruner, American Mineralog. 20, 699 (1935); E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) 98, 31 (1937).

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 49, 255 (1936).

[3] E. Fluck, Fortschr. chem. Forsch. 5, 395 (1966).

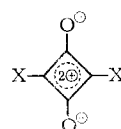
[4] M. DeCoster, H. Pollak u. S. Amelinckx, Physica Status solidi 3, 283 (1963).

Das Cyclobuten-dylium-Kation, ein neuartiger Chromophor aus Quadratsäure

Von H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein[*]

Herrn Professor F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Tertiäre Amine^[1] und Azulene^[2] bilden — ähnlich wie aktive Pyrrole und Phenole^[3] — mit Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion) glatt Kondensationsprodukte, die das Strukturelement des Cyclobutenonolats enthalten. Obwohl diese Verbindungen tieffarbig sind, ist es problematisch, sie als Cyaninfarbstoffe aufzufassen^[4]. In Übereinstimmung mit den Anschauungen über den aromatischen Charakter und mit Ergebnissen anderer Autoren^[5] kann diesen Farbstoffen Struktur (1) zuerteilt werden.



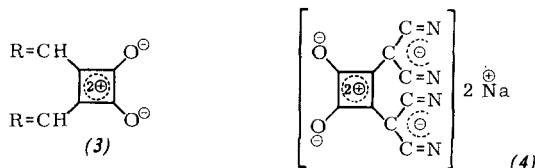
(1a), X = N, N-Dialkylamino-phenyl

(1b), X = 1-Azulenyl

(2), X = -CH=Z

Verbindung	Z	λ_{max} (m μ)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(2a)		730, 670, 480, 443, 334, 273 (CHCl ₃)	320 (Zers.)	30
(2b)		670, 490, 372, 347, 291 (CHCl ₃)	300 (Zers.)	80
(2c)		678, 495, 435, 390, 354, 290 (DMF)	286 (Zers.)	42
(2d)		630, 279,5 (CHCl ₃)	301,5	92

Wir setzten nun als nucleophile Komponenten die aus 2-methyl-substituierten Chinolinium-, Benzthiazolium- und Benzselenazolium-jodiden durch HJ-Eliminierung sich bildenden Basen ein. Auch damit entstanden gut kristallisierte und intensiv farbige, bisher unbekannte betainartige Farbstoffe der Formel (2). Ganz entsprechend reagiert die Fischersche-Base mit Quadratsäure zum Kondensationsprodukt (2d), das gleichzeitig, aber auf anderem Wege, auch von Treibs und Jacob synthetisiert wurde^[6]. Diese Cyclobutendylium-Farbstoffe (2a) bis (2d) sind sehr stabile, metallisch glänzende, hochschmelzende, in Lösung tieffarbige Verbindungen, die sich in Alkoholen oder Äther schwer, in Methylchlorid, Benzonitril oder Dimethylformamid besser lösen.



Verbindung	R	λ_{\max} (m μ) in DMF	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3a)		600 ($\epsilon = 126900$), 555 (67000), 495 (15900), 458 (10300), 369 (17300), 338 (13500)	328 (Zers.)	35
(3b)		670 ($\epsilon = 87600$), 615 (58400), 565 (18300), 490 (11100) 423 (10400), 368 (9500), 330 (6800), 291 (8200), 278 (9600)	257 (Zers.)	68
(3c)		540 ($\epsilon = 50000$), 350 (18000), 290 (8000)	218 (Zers.)	16
(3d)		600 ($\epsilon = 53300$), 558 (61000), 407 (13000), 372 (22300) 280 (16000)	320	55
(3e)		520 ($\epsilon = 122900$), 338 (12600), 312 (9500), 276 (10400)	274 (Zers.)	28

Die tieffarbigen kristallinen Cyclobutendylium-Farbstoffe der allgemeinen Formel (3) entstehen aus Quadratsäurediestern und 2- oder 4-methyl-substituierten Pyridinium-, Chinolinium- und Benzthiazolium-jodiden. Mit Malonsäuredinitril entsteht unter gleichen Bedingungen in 92-proz. Ausbeute das tiefgelbe Salz (4) [λ_{\max} in Wasser: 380 m μ ($\epsilon = 34000$), 265 (12000), 226 (15400)].

Die Struktur der Verbindungen (2) bis (4) ergibt sich aus der Elementaranalyse und den UV-, IR- und NMR-Spektren^[**]. Farbstoffe des Typs (2) und des Typs (3) konnten dünn-schichtchromatographisch sicher unterschieden werden.

Darstellung von (2b): 305,3 g N-Äthyl-2-methylbenzthiazolium-jodid und 57 g Quadratsäure werden in 1500 ml Butanol, 600 ml Benzol und 129 g Chinolin ca. 20 Std. unter Entfernung (Azeotropdestillation) des entstandenen Wassers (ca. 18 ml) zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten saugt man metallisch-grün glänzende Kristalle ab, die nach Waschen mit Äther und Trocknen analysenrein sind. Analog erhält man (2a), (2c) und (2d), das letztgenannte jedoch ohne Chinolin.

Darstellung von (3a): 24,9 g (100 mmol) N-Äthyl- γ -picolinium-jodid und 8,5 g (50 mmol) Quadratsäure-diäthylester werden in 200 ml Butanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Sodann läßt man 50 ml einer 5,5 Gew.-% Natrium enthaltenden Natriumbutylatlösung zulaufen; man erhitzt weitere 10 min unter Rückfluß und läßt dann erkalten. Die Kristalle werden abgesaugt, mit 100 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches (1:1 v/v) aufgekocht, mehrmals mit Methanol und Äther gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Analog erhält man (3b) bis (3e).

Darstellung von (4): 6,6 g (100 mmol) Malonsäuredinitril und 11,3 g (50 mmol) Quadratsäure-dibutylester werden in 100 ml Butanol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man 50 ml einer 5,5 Gew.-% Natrium enthaltenden Natriumbutylatlösung zutropfen, rührt weitere 2 Std. unter Rückfluß und saugt ab. Die Kristalle sind nach Waschen mit Methanol und Äther sowie zweitägigem Trocknen im Vakuum bei 50 °C über Phosphorpentoxid analysenrein.

Eingegangen am 10. Januar 1967 [Z 414]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. H.-E. Sprenger und Dr. W. Ziegenbein
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG.
4370 Marl/Kr. Recklinghausen

[**] Für Aufnahme und Interpretation der Spektren danken wir Frau Dr. Böhm-Göbl sowie den Herren Dr. P.-J. Frenzel und G. Peitscher.

[1] H.-E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 78, 937 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 894 (1966).

[2] W. Ziegenbein u. H.-E. Sprenger, Angew. Chem. 78, 937 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 893 (1966).

[3] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

[4] S. Dähne u. D. Leupold, Angew. Chem. 78, 1029 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 984 (1966).

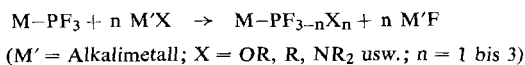
[5] H. H. Freedman u. A. M. Frantz jr., J. Amer. chem. Soc. 84, 4165 (1962).

[6] A. Treibs u. K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 153 (1966).

Synthese von Tetrakis(trimethoxyphosphin)-nickel(0)^[1]

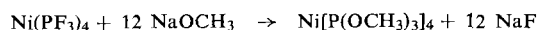
Von Th. Kruck und M. Höfler^[*]

Bei Untersuchungen über die Komplexchemie des Trifluorphosphins haben wir wiederholt beobachtet, daß polare Lösungsmittel (Wasser, Alkohole, prim. und tert. Amine) eine unterschiedlich rasche Solvolyse der Phosphor-Fluor-Bindungen hervorrufen, während die Metall-Phosphor-Verknüpfungen intakt bleiben. Wir versuchten daher, gezielte P-F-Spaltungen unter Bildung neuer P-X-Bindungen durchzuführen, um so ohne Änderung des Verbindungstyps zu neuartigen Phosphinkomplexen der Übergangsmetalle zu gelangen. Austauschreaktionen gemäß



haben wir inzwischen an mehreren Metalltrifluorphosphinen (M = Ni, Pt, Fe und Cr) festgestellt.

Besonderes Interesse verdienen Umsetzungen, bei denen in Anwesenheit eines Überschusses an M'X unter vollständiger Substitution des Fluors homogene Phosphinkomplexe entstehen. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese des bisher nicht isolierten^[2] Tetrakis(trimethoxyphosphin)-nickels(0):



Die Verbindung bildet sich quantitativ. Sie ist ein farbloser, gut kristallisierender Nichtelektrolyt, der in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von kaltem Petroläther gut löslich ist. Das ³¹P-NMR-Spektrum^[3] (Spektroskopie-