

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Azpentalene und deren Reaktionen*

Summary

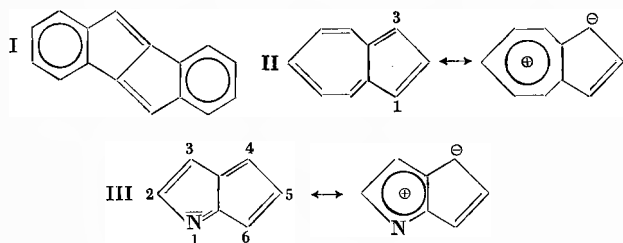
By dehydrogenation of indols benz- and dibenz-azpentalenes are produced, either free or as adducts of strong acids, which are different from the salts of azulenes and benzazazulene. The azpentalenes are, like many azulenes, accessible to electrophilic substitutions and en-reactions. A dibenz-diazpentalene was synthesized on two manners.

A) Theoretische Voraussetzungen

Als Kriterien nichtbenzoid-aromatischen Charakters können für Zyklen und Heterozyklen gelten: 1. Bildungsfreudigkeit aus Vorstufen, z. B. bei Dehydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen, 2. Beständigkeit, wobei etwaige Stabilisierung durch Anellierung oder durch elektronenanziehende Seitenketten berücksichtigt werden muß, und 3. elektrophile Substitutionen wie bei Aromaten, statt Additionen wie bei Olefinen.

Mit den Erfahrungen und neuen Methoden unserer Arbeiten über Azulene¹ und von uns erstmalig dargestellte Azaazulene mit Stickstoff im Fünfring² versuchten wir seit 1958³ das Gebiet der Azpentalene, die Ringhomologe der Azulene darstellen, zu erschließen.

Die bicyklischen Pentalene sollten aus theoretischen Erwägungen (verhältnismäßig hohe Resonanzenergie) ziemlich beständig sein. Doch besitzt sogar ihr Dibenzhomologes I, trotz neuerlich gelungener Darstellung durch Dehydrierung, olefinischen Charakter. Azulene II sind dagegen recht beständig und Substitutionen an den elektronenreichsten Stellen 1 und 3 des Fünfrings zugänglich. Es war zu vermuten, daß Azpentalene III durch Mitwirkung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff stärker als Pentalene stabilisiert sind.



* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

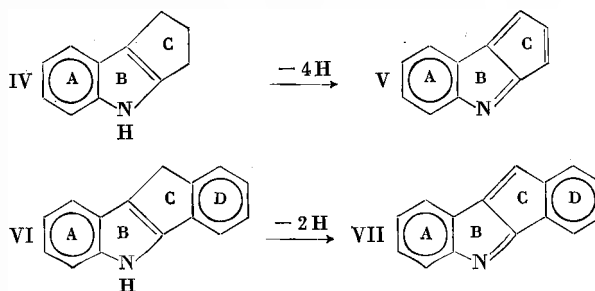
¹ Zusammenfassung: W. TREIBS, *Chem.-Ztg.* 90 (1966) 691.

² W. TREIBS, R. STEINERT und W. KIRCHHOF, *Liebigs Ann. Chem.* 581 (1953) 54.

³ W. TREIBS, *Naturwiss.* 46 (1959) 170.

B) Darstellungsmethoden

Als Vorstufen für Azpentalene verwendeten wir entsprechende, nach E. FISCHER bequem zugängliche Indole. Der bicyklische Grundkörper III und seine Substitutionsprodukte werden zur Zeit von uns bearbeitet. Zunächst untersuchten wir 2,3-Benz-(V) und 2,3-5,6-Dibenz-azpentalen (VII) sowie deren Benzologe an den Ringen A, die wir aus ihren Tetrahydro-(IV) und Dihydro-(VI)-derivaten und deren Benzologen erhielten.



Azpentalene können aus Indolen entweder frei oder als Säureaddukte dargestellt werden.

Frei entstehen sie bei Dehydrierungsreaktionen:

1. katalytisch (z. B. mittels Palladium-Tierkohle) in siedenden Lösungsmitteln (wie Dekalin und Diphenyl) neben Dimeren,
2. durch Schwefel in siedenden Lösungsmitteln (z. B. Xylol, Dekalin, auch Naphthalin) neben farblosen und roten Dimeren und Schwefelderivaten,
3. durch aktives Mangandioxyd in siedenden Lösungsmitteln (z. B. Dioxan und Alkoholen).
4. durch Quecksilber-II-Acetat in siedendem Eisessig.

Als Säureaddukte⁴ werden sie erhalten:

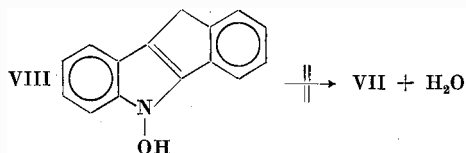
1. Aus den Indolen und Halogenen, entsprechend unserer Dehydrierung von Hydroazazulenen⁵. Bei einigen, nicht allen, treten als Zwischenprodukte tief farbliche Salze (vgl. WIZINGER) auf.
2. Aus Indolen und Chloranil, das wir erstmalig für die analoge Synthese von Azazulenen verwandt hatten².
3. Aus Indolen und Bromsuccinimid⁴.
4. Aus freien Azpentalenen und starken Säuren, durch welches Verfahren erstere, in Kohlenwasserstoffen ge-

⁴ Vgl. H. PAUL und A. WEISE, *Tetrahedron Letters* 1963, 163.

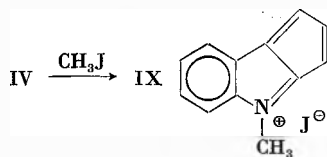
⁵ W. TREIBS, *Liebigs Ann. Chem.* 576 (1952) 110.

löst, aus Gemischen herausgearbeitet werden können, da die Säureaddukte in sauerstofffreien Lösungsmitteln (und in Wasser) unlöslich sind, sich aber in Alkohol, Aceton und Dioxan lösen. Durch Alkalien werden die Azpentalene aus den Addukten regeneriert. Höhere Benzologe bilden keine Säureaddukte (vgl. unten).

Nachdem W. TREIBS und S. ALAZAWA⁶ gefunden hatten, daß Benzylindol V und einige analoge Indole durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure am Stickstoff zu VIII hydroxyliert werden, versuchten wir, bisher jedoch erfolglos, Wasser aus dem Hydroxylamin-Derivat zum Azpentalen VII abzuspalten.



Die freien Azpentalene sind rotbraun bis braun, ihre Säureaddukte blaurot bis rotbraun. Beide zeigen im IR-Spektrum zwei charakteristische Maxima bei 1680/1660 und bei 1600/1580 $\mu\mu$. Die einfachsten Vertreter lassen sich quarternieren (z. B. IV zu IX).

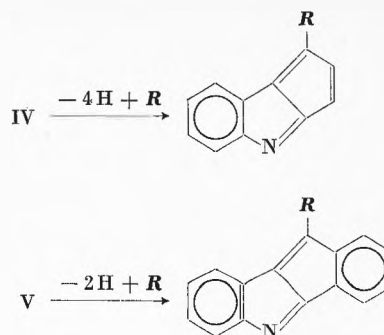


C) Einige Umsetzungen der Azpentalene

Elektrophile Reaktionen: Wie die Azulene sind die Azpentalene elektrophilen Substitutionen zugänglich, die beim 2,3-5,6-Dibenzazpentalen VII und seinen Benzologen nur an dem einzig zugänglichen C-Atom 4 erfolgen können. Die gleiche Substitutionsstelle dürfte daher auch für das 2,3-Benzazpentalen V und dessen Benzologe zutreffen. Die *Pikrylgruppe* läßt sich durch Pikrylchlorid, die *Nitrogruppe* durch Tetranitromethan, die *Carboxylgruppe* durch Phosgen einführen. Darstellung der Azpentalene und Substitution können nacheinander ohne vorherige Isolierung des Heterozyklus durchgeführt werden.

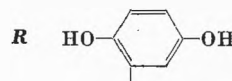
En-Synthesen: Die Umsetzung von Azpentalenen mit Philodienen erfolgt unter Normalbedingungen meist langsam. Sie wird durch Wärme und Licht beschleunigt, wobei Nebenprodukte auftreten können. Am besten und schnellsten geschieht sie häufig *in situ*, indem man bereits vor der Dehydrierung der Indole das Philodien zusetzt. Gleichzeitige Dehydrierung und Anlagerung erfolgt nach folgendem Schema (R = Philodien):

⁶ S. S. ALAZAWA, Diplom-Arbeit 1962 (Heidelberg), Doktor-Diss. 1964 (Heidelberg).



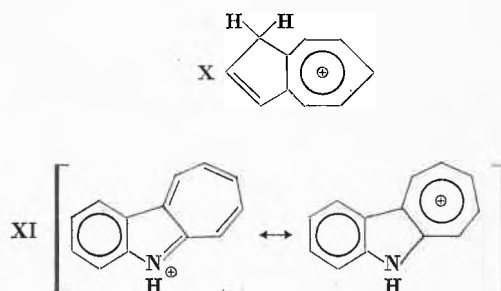
Als Philodien **R** wurden bisher Abkömmlinge der Maleinsäure, und zwar das Anhydrid, die freie Säure und der Dimethylester, ferner Derivate des Acetyls, und zwar Phenylacetylen, Acetylen-dicarbonsäure und ihr Dimethylester sowie Azodicarbonsäure-dimethylester verwendet.

Während die Wasserstoffabspaltung aus Heptindol zu Benz-azazulen starke Dehydrierungsmittel wie Choranil² erfordert, erfolgt sie bei den Indolen IV und VI zu den Azpentalenen V und VII mit größter Leichtigkeit mittels einfacher Chinone, wie *p*-Chinon. Gleichzeitig lagert sich ein weiteres Chinonmolekül in Form einer *en*-Reaktion an. Der entstandene Dihydrochinon-Substituent wird sofort zur phenolischen alkalilöslichen Hydrochinon-Seitenkette **R** enolisiert. Diese Reaktionsfolge ist auf einfachere Indole übertragbar.



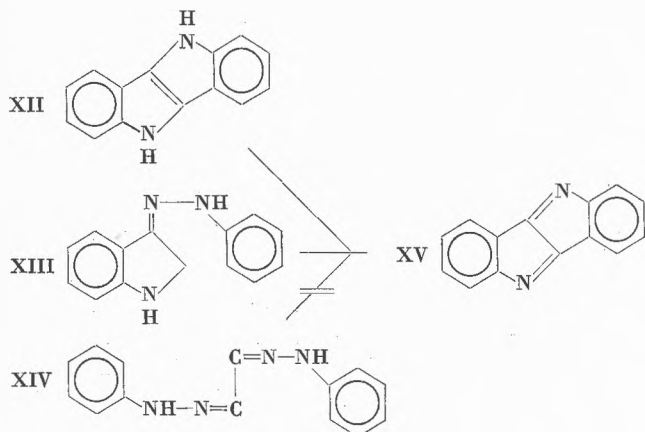
D) Säureaddukte der Azpentalene

Die farbigen Addukte der einfacheren Azpentalene mit starken Säuren unterscheiden sich charakteristisch von den Salzen der Azulene und besonders des ihnen analogen ringhomologen Benzazazulens. Während Azulensalze (Kation X) augenblicklich durch Wasser hydrolysiert werden, Benzazazulen schon mit der schwachen Essigsäure stabile, nicht hydrolysierbare, wasserlösliche Salze (Kation XI) bildet, sind die Säureaddukte der einfacheren Azpentalene wasserbeständig und in Wasser unlöslich, haben also kaum Salzcharakter.



E) Diazpentalene

Das erste Diazpentalen, das Dibenz-diazpentalen XV, wurde von uns 1961 aus Dindol (XII)⁷ durch Dehydrie-



ring gewonnen. Versuche, zu einfacheren und ergiebigeren Synthesen zu gelangen, hatten nur insoweit Erfolg, daß XV aus Indoxyl-phenylhydrazone XIII durch Behandlung mit heißer Säure in schlechter Ausbeute erhalten wurde, während die zweifache Zyklisierung des Glyoxal-diphenylhydrazons XIV bisher mißlang. Das Diazpentalen XV ist tiefviolett, sehr schwach basisch und besitzt chinoiden Charakter.

Meinen Mitarbeitern Dr. S. ALAZAWÉ⁷ und Miss Dr. BHARAMAMBA danke ich für fleißige Mitarbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie in Düsseldorf für Gewährung von Mitteln. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

W. TREIBS

Bergstraße 33, D-69 Heidelberg (BRD)

⁷ W. TREIBS, *Naturwiss.* 48 (1961) 130.

Chemische Bindung und «relativistischer nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen. Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von Cu^(II)-Komplexen in Einkristallen*

Summary

ESR and optical investigations of Copper(II) Picolinate in several host lattices (single crystals) show clearly that the naive LCAO model (linear combination of ground state atomic Hartree-Fock orbitals) is inadequate to describe the analytical form of the singly occupied molecular orbitals in Transition Metal complexes. In order to get agreement with experiment, at least a scaling parameter for the central ion 3d-orbital part must be introduced which accounts for expansive promotion, a principle which is quite generally observed in orbitals of antibonding character as has been shown theoretically by K. RUEDENBERG in 1962. It is shown that expansive promotion of d-orbitals accounts for a substantial part of the generally observed decrease of spin-orbit coupling in Transition Metal Ions in their complexes compared with their free Ion (or free atom) state.

Schon seit vielen Jahren haben die kombinierten Methoden der optischen Spektroskopie und der paramagnetischen Resonanz bei Untersuchungen der chemischen Bindungsverhältnisse wertvolle Hilfe geleistet. Die außerordentlichen optischen und magnetischen Eigenschaften der nichtabgeschlossenen d-Schalen haben es mit sich gebracht, daß heute ein reichhaltiges Tatsachenmaterial für die Beantwortung solcher Fragen zur Verfügung steht. Die bekannte «Offenherzigkeit» der d-Orbitale dem Spektroskopiker gegenüber hat dabei nicht selten zu einer Überschätzung ihrer Bedeutung für die Natur der Metall-Ligand-Bindung geführt. Vergleiche thermo-

dynamischer Daten von Komplexen der Übergangsmetallionen mit denjenigen von Komplexen aller übrigen Metallionen des periodischen Systems zeigen deutlich, daß nichtabgeschlossene d-Schalen nur einen relativ geringen Beitrag zur totalen Bindungsenergie stiften¹. Viel wichtiger sind in dieser Hinsicht die s- und p-Orbitale der äußeren Schale, deren Berücksichtigung für eine realistische Beschreibung der chemischen Bindung (in einem anspruchsvollen LCAO-SCF-MO-Modell) unerlässlich ist. Während nun aber für die d-Orbitale – ihrer leichten Zugänglichkeit wegen – schon empirische Gesetzmäßigkeiten aller Art aufgestellt werden konnten, sind die s- und p-Elektronen der äußeren Schalen dem Experimentator gegenüber recht geizig und lassen meist nur indirekte Schlüsse über ihre Bedeutung für die elektronische Struktur und Bindungsenergie der Metallkomplexe zu.

Die wohl bekanntesten Versuche, eine empirische Korrelation zwischen «chemischer Erfahrung» über die Übergangsmetallverbindungen und den physikalischen Eigenschaften ihrer d-Orbitale herzustellen, sind die von SCHÄFFER und JØRGENSEN aufgestellten «spektrochemischen» und «nephelauxetischen» Reihen von Liganden und Zentralionen (1958)^{2,3}.

Während in der spektrochemischen Reihe Kationen und Liganden nach ihrem Vermögen, die vormals entarteten d-Niveaux aufzuspalten, klassifiziert werden, ordnet die nephelauxetische Reihe Kationen und Liganden

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln. Ein ausführlicher Text wird im *Journal of Chemical Physics* publiziert.

¹ P. GEORGE und D. S. McCLURE, *Progr. Inorg. Chem.* 1 (1959) 38.

² C. E. SCHÄFFER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 149.

³ C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, 1962.

nach dem Betrag des sogenannten «nephelauxetischen» («wolkenausdehnenden») Effektes. Dieser Effekt ist in den Jahren 1952–55 (ORGEL, TANABE, SUGANO, OWEN) bei Ermittlungen der Termabstände aus optischen Spektren beobachtet worden; man hat das Absinken der semiempirischen Parameter der interelektronischen Wechselwirkungsenergie beim Übergang vom freien Ion zum Komplex als «Expansion» der d -Orbitale interpretiert, d. h. man hat daraus den Schluß gezogen, daß

$$\langle r^{-1} \rangle_d (\text{Komplex}) < \langle r^{-1} \rangle_d (\text{freies Ion}). \quad (1)$$

Über die detaillierte Art dieser «Ausdehnung» lieferten die optischen Spektren allein natürlich keine weiteren Auskünfte.

Die erwähnte Reduktion des mittleren reziproken Abstandes der d -Elektronen vom Zentralionenkern manifestierte sich auch dem ESR-Spektroskopiker, der seine in Komplexkristallen gemessenen g -Tensoren nur mit einem relativ zum freien Ion reduzierten Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter ζ_d erklären konnte. Wegen der Proportionalitätsrelation

$$\zeta_d \sim \langle r^{-3} \rangle_d, \quad (2)$$

die streng nur für wasserstoffähnliche Ionen gilt, die aber auch z. B. in der ersten Übergangsmetallreihe mit hin-

gnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit den magnetischen Ligandkernen der ersten Koordinationssphäre (z. B. ^{14}N , ^{19}F , ^{35}Cl) ließ sich auf dem Papier weder durch radiale Expansion der d -Orbitale noch durch Austauschpolarisationsmechanismen befriedigend erklären. Die beträchtlichen gemessenen Spindichten in der Nähe der Ligandkerne bewiesen den wesentlich «kovalenten» Charakter der einfach besetzten Orbitale der Übergangsmetallkomplexe, und das alte Kristallfeldmodell, das ja explizit eine Erhaltung des winkelabhängigen Teils der Orbitale des freien Ions angenommen hatte, mußte fallengelassen werden.

Um dem experimentellen Befund gerecht zu werden, erkor man den einfachen LCAO-MO-Ansatz zum Nachfolger des Kristallfeldmodells. Alle wesentlichen Erkenntnisse der Kristallfeldtheorie konnten beibehalten werden; an die Stelle der reinen HF- d -Orbitale des freien Ions für die analytische Beschreibung der obersten einfach besetzten Niveaux von Metallkomplexen traten nun aber antibindende Linearkombinationen von diesen d -Orbitalen mit HF-Valenzorbitalen der Ligandatome der ersten Koordinationssphäre.

Für das Beispiel eines planaren tetragonalen Cu(II)-Komplexes ergeben sich in diesem Modell Orbitale und Orbital-Energieschema wie folgt⁴:

$$\begin{aligned} B_{1g} &= \alpha(3d_{x^2-y^2}) - \alpha' \frac{1}{2} \{ -\sigma_x(1) + \sigma_y(2) + \sigma_x(3) - \sigma_y(4) \} \\ B_{2g} &= \beta(3d_{xy}) - \beta' \frac{1}{2} \{ \pi_y(1) + \pi_x(2) - \pi_y(3) - \pi_x(4) \} \\ A_{1g} &= \gamma(3d_{3z^2-r^2}) - \gamma' \frac{1}{2} \{ \sigma_x(1) + \sigma_y(2) - \sigma_x(3) - \sigma_y(4) \} \\ E_g &= \begin{cases} \delta(3d_{xz}) - \delta' \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \pi_x(1) - \pi_x(3) \} \\ \delta(3d_{yx}) - \delta' \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \pi_x(2) - \pi_x(4) \} \end{cases} \end{aligned}$$

reichender Genauigkeit erfüllt ist, ließ auch diese Beobachtung auf eine «Expansion» der d -Orbitale in irgendeiner Form schließen. JØRGENSEN nannte deshalb das Absinken des Spin-Bahn-Kopplungsparameters ζ_d in Metallkomplexen den «relativistischen nephelauxetischen Effekt».³

Einen wichtigen Beitrag zur Abklärung der Frage nach den Hauptursachen dieser Erscheinung lieferten die Ligand-Hyperfeinstruktur (HFS)-Aufspaltungen in ESR-Spektren von Metallkomplexen in magnetisch verdünnten Medien. Die beobachtete Größenordnung der ma-

$$\text{Dabei bedeuten } \sigma_i = n(2p_i) + \sqrt{1-n^2}(2s) \quad (3)$$

$$\text{und } \pi_i = (2p_i) \quad (4)$$

am Orte der Ligandkerne zentrierte Valenzorbitale.

Bei tieferen Orbitalenergien folgen natürlich dann die bindenden Orbitale, die alle doppelt besetzt sind und von der Zentralatomseite her $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Charakter haben.

Berechnet man nun in diesem Modell die Hauptwerte des g -Tensors des tetragonalen Kupferkomplexes, so ergeben sich die folgenden Relationen:

$$\Delta g_{\parallel} = \frac{8\zeta_0}{\Delta E_{B_{2g}}} \alpha^2 \beta^2 \left[1 - \frac{\alpha'}{\alpha} \left(1 + \frac{\beta'}{\beta} \right) S_{\sigma} - \frac{\beta'}{\beta} S_{\pi} - \frac{1}{2} \frac{\alpha'\beta'}{\alpha\beta} \left(n - \sqrt{1-n^2} R_0 \left\langle 2p_y \left| \frac{\partial}{\partial y} \right| 2s \right\rangle \right) \right], \quad (5)$$

$$\Delta g_{\perp} = \frac{2\zeta_0}{\Delta E_{E_g}} \alpha^2 \delta^2 \left[1 - \frac{\alpha'}{\alpha} \left(1 + \frac{\delta'}{\delta} \right) S_{\sigma} - \frac{\delta'}{\delta} S_{\pi} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\alpha'\delta'}{\alpha\delta} \left(n - \sqrt{1-n^2} R_0 \left\langle 2p_y \left| \frac{\partial}{\partial y} \right| 2s \right\rangle \right) \right]. \quad (6)$$

⁴ A. H. MAKI und B. R. MCGARVEY, *J. Chem. Physics* 29 (1958) 31.

Für die genaue Berechnung der g -Werte müssen noch zusätzliche Terme der Ordnung $(\zeta_0/\Delta E)^2$ berücksichtigt werden, die hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht angegeben sind. In diesen Formeln bedeuten ζ_0 den Spin-Bahn-Kopplungsparameter des freien Cu^{2+} -Ions, S_σ und S_π die Gruppenüberlappungsintegrale der entsprechenden Ligandfunktionen mit den $3d$ -Funktionen des Zentralions und R_0 den Abstand zwischen Zentralion und Ligandatome.

Damit ergibt sich für den «effektiven» Spin-Bahn-Kopplungsparameter im Komplex

$$\begin{aligned}\zeta_{\parallel}^{\text{eff}} &= \zeta_0 \alpha^2 \beta^2 \left[1 - \frac{\alpha'}{\alpha} \left(1 + \frac{\beta'}{\beta} \right) S_\sigma - \frac{\beta'}{\beta} S_\pi - \frac{1}{2} \frac{\alpha' \beta'}{\alpha \beta} \left(n - \sqrt{1 - n^2} R_0 \left\langle 2p_y \left| \frac{\partial}{\partial y} \right| 2s \right\rangle \right) \right], \\ \zeta_{\perp}^{\text{eff}} &= \zeta_0 \alpha^2 \delta^2 \left[1 - \frac{\alpha'}{\alpha} \left(1 + \frac{\delta'}{\delta} \right) S_\sigma - \frac{\delta'}{\delta} S_\pi - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\alpha' \delta'}{\alpha \delta} \left(n - \sqrt{1 - n^2} R_0 \left\langle 2p_y \left| \frac{\partial}{\partial y} \right| 2s \right\rangle \right) \right].\end{aligned}\quad (7)$$

Setzt man nun die experimentell bestimmten Ligandspindichten ein, berechnet S_σ und S_π mit den Hartree-Fock-Orbitalen der entsprechenden Ionen und Liganden, so ergeben sich ζ -Reduktionen im Bereiche von 10 bis 40%, was die kovalente Delokalisierung der « d -Orbitale» als wesentliche Ursache des nephelauxetischen Effektes bestätigt. Es muß vielleicht noch betont werden, daß sich in diesem Modell an der analytischen Gestalt der Hartree-Fock- d -Orbitale des Zentralions nichts ändert; die ζ -Depression resultiert aus deren «Verdünnung» durch die «beigemischten» Ligandfunktionen einerseits (σ -Kovalenz des Grundzustandes) und durch den am Orte der Ligandkerne induzierten Orbitaldrehimpuls andererseits (π -Kovalenz der angeregten Zustände).

In den letzten Jahren sind zusätzlich noch einige weitere Punkte beschrieben worden, die ebenfalls zum nephelauxetischen Effekt beitragen können:

- | | |
|---|---------------------------------|
| 1. Abnahme der effektiven Ionenladung | } JØRGENSEN (1962) ⁴ |
| 2. Abschirmung durch Ligandorbitale | |
| 3. Zunahme der effektiven d -Population | MURAO (1959) ⁵ |
| 4. Spin-Bahn-Kopplung der Liganden | |

Die ersten beiden Punkte sind von JØRGENSEN unter dem Namen «Zentralfeld-Kovalenz» zusammengefaßt worden. Die Größenordnung der Effekte (1), (2) und (3) ist durch Vergleich der Hartree-Fock-Orbitale⁶ von Cu^{2+} , $\text{Cu}(^2D)$, $\text{Cu}(^2S)$, $\text{Cu}^+(^1S)$ leicht abzuschätzen. Die Resultate zeigen, daß die Abschirmungseffekte durch $4s$ - oder $3d$ -Elektronen sehr klein sind (von der Größenordnung 1%) und hier vernachlässigt werden können. Punkt 4 braucht bei Ligandatomen der ersten kleinen Periode ebenfalls nicht berücksichtigt zu werden, da die

Spin-Bahn-Kopplungseffekte erst bei schwereren Ligandatomen (z. B. Br, J) spürbar werden.

Im folgenden wird nun gezeigt werden, daß die bisher in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen nicht ausreichen, um allen experimentellen Resultaten gerecht zu werden, und zwar deshalb, weil ein quantitativ ins Gewicht fallender Punkt unberücksichtigt geblieben ist, nämlich die *expansive Promotion in antibindenden Orbitalen*.

In seiner fundamentalen theoretischen Arbeit «The physical nature of the chemical Bond»⁷ hat K. RUEDENBERG gezeigt, daß Atome generell bei der Bildung eines bindenden Molekülzustandes eine kontraktive, bei der Bildung eines antibindenden Zustandes jedoch eine expansive Promotion erleiden. Stark vereinfacht könnte man sein theoretisch hergeleitetes Prinzip folgendermaßen formulieren: *Atomorbitale ziehen sich zusammen, wenn sie an einem bindenden Orbital (mit positiver Überlappungspopulation) «teilnehmen»; sie dehnen sich dagegen aus, wenn sie ein antibindendes Orbital (mit negativer Überlappungspopulation) konstituieren.* Die Kontraktion (Expansion) der Atomorbitale bei der Molekülbildung folgt aus der Abnahme (Zunahme) der kinetischen Energie durch Interferenz einerseits und durch die Gültigkeit des Virialtheorems beim Gleichgewichtsabstand der Kerne andererseits. Obwohl dieses Prinzip streng nur für eine 2atomige Molekel mit einem einzigen Orbital (H_2 , H_2^+) hergeleitet werden kann, hat RUEDENBERG in seinen umfangreichen Analysen von LCAO-SCF-Wellenfunktionen kleiner Moleküle seine Prinzipien überall bestätigt gefunden.

Seither sind Rechenaufwand und Qualität der erhältlichen Wellenfunktionen von kleinen und mittleren Molekülen beträchtlich gestiegen; der Autor hat deshalb die RUEDENBERGSCHEN Prinzipien an zahlreichen exakten Hartree-Fock-Wellenfunktionen neu überprüft und in allen Fällen bestätigt gefunden. Die Größenordnung der Kontraktions- und Expansionseffekte sollen hier kurz am Beispiel des $2p$ -Orbitals von Stickstoff demonstriert werden. Die charakteristischen Radialmittelwerte in einer Reihe von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Hartree-Fock-Orbitalen von kleinen Molekülen, in welchen die $2p(N)$ -Komponente einen wesentlichen (> 10%) Beitrag bildet, liegen innerhalb der folgenden Grenzen:

$$\langle r^{-1} \rangle_{2p}(N) = 0,96 \pm 10\% \text{ a. u.} \quad (8)$$

$$\langle r^{-3} \rangle_{2p}(N) = 3,10 \pm 23\% \text{ a. u.} \quad (9)$$

⁵ T. MURAO, *Progr. Theoret. Physics (Kyoto)* 21 (1959) 657.

⁶ E. CLEMENTI, *Tables of Atomic Functions*, Suppl. IBM *Journal of Research and Development* 9 (1965) 2.

⁷ K. RUEDENBERG, *Rev. Mod. Physics* 34 (1962) 326.

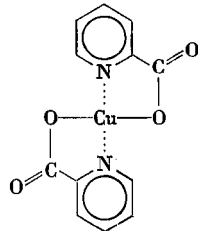
Tabelle 1

Matrix	Δg_{\parallel}	Δg_{\perp}	$\frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{[10^{-4} \text{ cm}^{-1}]}$	S_{σ}	α^2	α'^2	ρ_L	$2\alpha\alpha' S_{\sigma}$	$\overline{\Delta E} [kk]$	$\langle r^{-3} \rangle_{3d}$
1	0,298	0,072 ₅	157,5	0,201	0,903	0,308	0,202	-0,211	14,7	7,26
2	0,271	0,064 ₁	159,5	0,205	0,896	0,322	0,213	-0,218	15,7	7,04
3	0,237	0,055 ₃	-	0,209	0,887	0,340	0,226	-0,227	17,2	6,84
4	0,221	0,049 ₉	164,6	0,211	0,880	0,354	0,237	-0,234	17,7	6,66
5	0,208	0,047	(166)	0,213	0,874	0,365	0,246	-0,239	(18,3)	6,52
1-5	-30%	-35%	-	-	-3,2%	+18%	+22%	+13%	+24%	-10,2%

Die äußeren Grenzen des Wertebereichs entsprechen dabei gerade ungefähr den $2p$ -Orbitalen von N^+ und N^- , während der angegebene Mittelwert vom freien N-Atom im Grundzustand stammt⁶.

Da eine Hartree-Fock-Rechnung für einen Kupferkomplex z. B. noch weit außerhalb der Möglichkeiten der heutigen Rechenmaschinen steht, ist eine experimentelle Analyse der einzige Weg, um die Größenordnung der Promotionseffekte in Übergangsmetallkomplexen abzuschätzen.

Die vollständige Analyse eines Cu(II)-Komplexes, der mindestens ein Symmetriezentrum besitzen muß, erlaubt die separate Bestimmung des Kovalenzdelocalisationsanteils [Gleichung (7)] und des Promotionsanteils zum totalen nephelauxetischen Effekt. Das Cu(II)-Picolinat (CuPic_2)



hat nun die vorteilhafte Eigenschaft, daß es die simultane Bestimmung aller interessierenden magnetischen Kopplungstensor (g-Tensor, ^{63}Cu -HFS-Tensor, ^{14}N -HFS-Tensor) sowie der optischen Spektren in mehreren magnetisch verdünnten Einkristall-Muttersubstanzen erlaubt. Folgende Systeme wurden untersucht:

Nr.	Matrix	Sym.	Beschreibung	Konzentration	Koordination
1	$\text{Zn}(\text{Pic})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ci	Einkristall	magnetisch verdünnt	oktaedrisch
2	$\text{Zn}(\text{Pic})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	Ci	Einkristall	magnetisch verdünnt	↓
3	$\text{Cu}(\text{Pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ci	Einkristall	unverdünnt	
4	Phthalsäure	Ci	Einkristall	magnetisch verdünnt	↓
5	$\text{Pd}(\text{Pic})_2$	Ci	Pulver	magnetisch verdünnt	

Das Bemerkenswerte an dieser Folge von Muttersubstanzen liegt nun darin, daß die erste Koordinationssphäre des Kupferions einen kontinuierlichen Übergang von ungefähr oktaedrisch (Matrix 1) zu quadratisch pla-

nar (Matrix 5) zeigt. Im Gitter von $\text{ZnPic}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) befinden sich oberhalb und unterhalb der aromatischen Komplexebene in etwa 2,3 Å Entfernung zwei Wassermolekeln als zusätzliche Liganden für das Kupferion, während in PdPic_2 (5) überhaupt keine axialen Koordinationspartner mehr vorhanden sind. In den Matrizen (2)–(4) vollzieht sich ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Extremen (1) und (5): Sauerstoffatome als axiale Liganden sind zwar in allen Fällen vorhanden; ihr Abstand vom Kupferion steigt jedoch von (2) bis (4) stark an.

Die Resultate (Tabelle 1) zeigen sehr schön, das die $3d$ -Bindungsstärke mit den vier äquatorialen Ligandaten mit steigendem axialem Ligandabstand zunimmt, was sich in einem beträchtlichen Anstieg der Ligandspindichte α'^2 und damit der Ligandpopulation ρ_L ($=\alpha'^2 - \alpha\alpha' S_{\sigma}$) des Grundzustandsorbitals des ungepaarten Elektrons manifestiert. Der beobachtete Kovalenzanstieg des B_{1g} -Orbitals ermöglicht es nun, die Abhängigkeit der Größe $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ als Funktion von ρ_L quantitativ zu bestimmen. Dabei soll unter $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ nunmehr der Radialmittelwert über den Zentralion- $3d$ -Teil allein, und nicht mehr über das ganze B_{1g} -Orbital, wie bisher, verstanden werden. Mit α'^2 und ρ_L steigt natürlich die negative Überlappungspopulation $2\alpha\alpha' S_{\sigma}$, die als quantitatives Maß für den antibindenden Charakter des B_{1g} -Orbitals aufgefaßt werden kann. Die Meßreihe gestattet somit, die quantitative Bedeutung des Ruedenberg'schen Prinzips für den nephelauxetischen Effekt in Kupferkomplexen abzuschätzen.

Leider kann mit dieser Genauigkeit nur die Abnahme von $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ um 10% beim Gang durch diese Matrizen bestimmt werden, da der experimentelle Wert dieser Größe des freien Atoms nur sehr ungenau aus der HFS-

Aufspaltung von optischen Spektren, der Wert des freien Ions hingegen gar nicht bekannt ist:

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} (\text{exp}) \text{Cu} ({}^2D) = 7,5 \pm 0,7 \text{ a.u.}^8$$

Die Werte können zwar aus zuverlässigen Hartree-Fock-Rechnungen⁶ berechnet werden, doch ist zu beachten, daß dabei Austauschpolarisationseffekte der inneren Schalen unberücksichtigt bleiben, die mehrere Prozente des berechneten Wertes ausmachen können⁹:

	$\langle r^{-3} \rangle_{3d}$
Cu ²⁺ ({} ² D)	8,25 a.u.
Cu ({} ² D)	8,15 a.u.

Vernachlässigt man die (unbekannten) Rumpfpolarisationseffekte, so ergeben sich, ausgehend von Cu ({}²D) totale $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Reduktionen von 10% (ZnPic₂ · 4H₂O) bis 20% (CuPic₂ in PdPic₂).

Die separaten Beiträge zur effektiv beobachteten Reduktion des Spin-Bahn-Kopplungsparameters lassen sich damit abschätzen:

⁸ R. RITSCHL, *Z. Physik* 79 (1932) 1.

⁹ A. J. FREEMAN und R. E. WATSON, *Physic. Rev.* 131 (1963) 2566.

	Matrix 1	Matrix 5
Kovalenzdelokalisierung	20%	25%
Expansive Promotion	10%	20%
Abnahme der effektiven Ionenladung	etwa 1%	1%
Abschirmung durch Ligandorbitale		
Zunahme der effektiven 3d-Population	2%	3%
Ligand-Spin-Bahn-Kopplung	–	–
Totale ζ_{3d}^{eff} -Reduktion	33%	49%

Der wesentliche Anteil der expansiven Promotion geht aus dieser Tabelle deutlich hervor; es soll an dieser Stelle noch bemerkt werden, daß die Nichtberücksichtigung dieses Prinzips bisher oft zu einer Überschätzung der π -Bindungsanteile (der Parameter β' und δ') in Kupferkomplexen geführt hat. Solange kein zuverlässiger experimenteller Wert für $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ des freien Kupferions zur Verfügung steht, ist es keinesfalls möglich, quantitative Aussagen über diese Parameter zu machen. Aus der vorliegenden Analyse läßt sich mit einiger Sicherheit nur eine obere Grenze für die π -Bindungsparameter festlegen:

$$\beta'^2 \leq 1/10 \alpha'^2, \quad (10)$$

$$\delta'^2 \leq 1/4 \alpha'^2. \quad (11)$$

JOHN AMMETER

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich

Zur Photochromie der Dehydrodianthrone. PPP-Rechnungen*

Summary

The spectral features and related parameters of Dehydrodianthrone in the ground, the photochromic and the triplet state have been calculated with the aid of the Pariser-Parr-Pople method. The calculated $S_0 \rightarrow S_n$ absorption spectra and the $T_1 \rightarrow T_n$ absorption spectra of the parent form are in good agreement with the experimental findings. Two reasonable structures for the photochromic form of this molecule have also been treated theoretically. The results suggest that a valence-isomeric form is the most probable structure of the green photochromic form.

Vor ungefähr zwanzig Jahren konnte HIRSHBERG¹ am Beispiel des Dehydrodianthrone I und der verwandten Verbindungen Xanthyliden II und Bixanthyliden III zeigen, daß auch Lösungen von Verbindungen Photochromie zeigen können. Die Photochromie der Dehydrodianthrone ist somit auf Eigenschaften der isolierten Moleküle zurückzuführen. Neben der reversiblen Photochromie findet bei dem unsubstituierten Dehydrodianthron auch noch eine irreversible interne Dehydrierung statt. Methylsubstituierte Derivate zeigen diesen Effekt in einem viel kleineren Maße und werden deshalb meistens in experimentellen Arbeiten verwendet.

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

¹ Y. HIRSHBERG, *C.R. Acad. Sci.* 231 (1950) 903.

Unter dem Begriff Photochromie wird eine reversible Änderung des Absorptionsspektrums verstanden, die beim Belichten der Substanz auftritt. Je nach Temperatur, Lösungsmittel und Substanzklasse wird die Grundform in einer Dunkelreaktion innerhalb weniger Mikro-

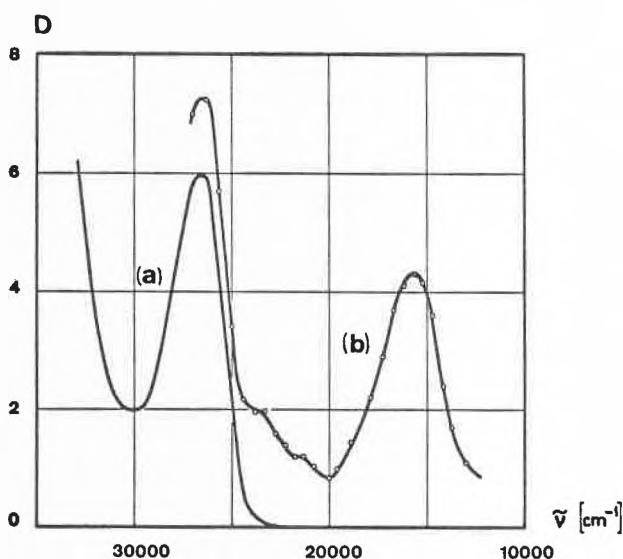
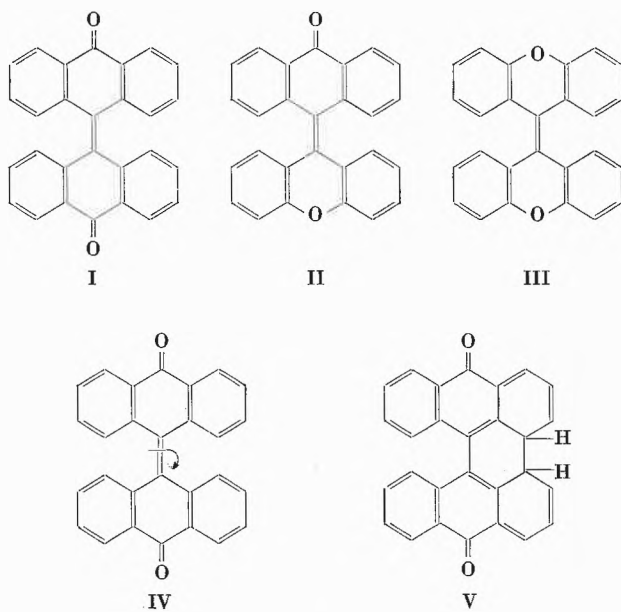


Abb. 1. Absorptionsspektrum von Tetramethyldianthron in Cyclohexan. $c = 4,95 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $l = 5 \text{ cm}$, $T = 20^\circ \text{C}$. a) Grundzustand, b) photochromer Zustand

sekunden bis mehrerer Monate zurückgebildet. Beim Tetramethyl-Dehydrodianthron (Abb. 1) ist die unbelichtete Form praktisch farblos. Die belichtete Form hat ein Absorptionsmaximum bei etwa 15000 cm^{-1} und ist tiefgrün. In einer Plexiglasmatrix bildet sich bei Zimmertemperatur die Grundform in etwa 1 Stunde zurück.

Photochromie ist in den letzten Jahren an einer Vielzahl von Verbindungen festgestellt worden. Obwohl mehrere Gruppen am Dehydrodianthron arbeiten, ist gerade in diesem ersten bekannten Fall die Struktur des photochromen Zustandes nicht definitiv abgeklärt. Wir möchten hier zwei der Hypothesen anhand einer Pariser-Parr-Pople-scf-Rechnung diskutieren. Es sollen zunächst die berechneten Elektronenspektren der Grundform $S_0 \rightarrow S_n$ und $T_1 \rightarrow T_n$ und anschließend die Spektren der beiden postulierten Formen IV und V mit den experimentellen Spektren verglichen werden. Es wird dabei angenommen, daß in der photochromen Form IV die beiden Anthron-Ringsysteme gegeneinander verdreht sind und daß in der photochromen Form V das π -System durch Valenzisomerie um zwei π -Zentren verkleinert wird.



Methode

Die vorliegenden Rechnungen wurden mit einem Fortran-PPP-Rechenprogramm durchgeführt. Es wurden die von KLESSINGER² am *p*-Benzoquinon adjustierten Parameter verwendet. Unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung der untersten 45 einfach angeregten Zustände wurden die Singlett- und Triplettenergien sowie die Oszillatorstärken der Singlett-Singlett- und der Triplett-Triplett-Übergänge berechnet. Weiter lieferte das Programm auch die Bindungsord-

nungen, Dipolmomente und Ladungsdichten der untersten Singlett- und Triplettzustände. Eine graphische Darstellung der theoretischen Absorptionsspektren wurde mit einem Zusatzprogramm erhalten. Es wurde dabei angenommen, daß die einzelnen Absorptionsbanden eine gaußförmige Linienform aufweisen:

$$\varepsilon(\bar{\nu}) = \sum_{k=1}^N \frac{f_k}{4,315 \cdot 10^{-9}} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta\bar{\nu}_k} \exp\left\{ \frac{-(\bar{\nu} - \bar{\nu}_k)^2}{2(\Delta\bar{\nu}_k)^2} \right\} [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}] \quad (1)$$

f_k = Oszillatorstärke
 $\bar{\nu}_k$ = Absorptionsmaxima [cm^{-1}]
 $\Delta\bar{\nu}_k$ = halbe Bandenbreite [cm^{-1}]
 N = Anzahl Banden

Es ist zu erwarten, daß die PPP-Methode mit den hier verwendeten Parametern die langwelligsten Übergänge der $S_0 \rightarrow S_n$ -Spektren mit guter Genauigkeit wiederzugeben vermag, daß sie also geeignet ist, das $S_0 \rightarrow S_n$ -Spektrum auch von hypothetischen Molekeln zu berechnen. In allen Fragen, welche die Triplettzustände betreffen, kann die verwendete Methode vorläufig nur eine bedingte Aussage machen, da die Anwendungsgrenzen dieser semiempirischen Methode noch nicht abgesteckt sind.

Geometrie

HARNIK und SCHMIDT³ führten eine Röntgenstrukturbestimmung für die Grundform von Dehydrodianthron aus. Sie kamen zum Schluß, daß Dehydrodianthron bindungslängenmäßig aus vier Benzolkernen, zwei Carbonylbindungen und einer Äthylenbindung besteht, die nicht miteinander in Resonanz stehen. Die Benzolringe sind aus sterischen Gründen um einen Winkel von 40° aus der Ebene der Äthylenbindung abgewinkelt. Dadurch ergibt sich für die Abstände $d_{13,22}$ und $d_{14,21}$ eine Länge von $2,9\text{ \AA}$. Da den vorliegenden Rechnungen (Numerierung der π -Zentren siehe Abb. 2) jedoch eine planare Struktur zugrunde liegt, wurden die Röntgenstruktur-Bindungslängen nicht genau übernommen, sondern eine Standardgeometrie mit den folgenden Bindungslängen gewählt: $d_{1,3} = 1,23\text{ \AA}$, $d_{3,5} = 1,47\text{ \AA}$, $d_{5,7} = 1,40\text{ \AA}$, $d_{5,15} = 1,40\text{ \AA}$, $d_{17,18} = 1,34\text{ \AA}$. Diese Geometrie berück-

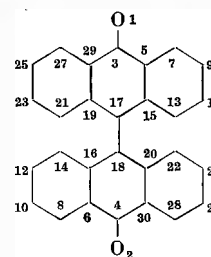


Abb. 2. Numerierung der π -Zentren

² M. KLESSINGER, *Theor. Chim. Acta* 5 (1966) 236, 251.

³ E. HARNIK und G. M. SCHMIDT, *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 3295.

Tabelle I. Übergangsenergien und Oszillatorstärken der berechneten Dehydrodianthron-Systeme und Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten

Form	Übergang	Berechnete Werte		Experimentelle Werte		Linienbreite (cm ⁻¹)
		Energie (cm ⁻¹)	Oszillatorstärke	Energie (cm ⁻¹)	Oszillatorstärke	
I	S ₀ - S ₁	27 440	0,786	26 830*	0,140*	1100*
	S ₀ - S ₄	34 870	0,334	34 970*	0,414*	3040*
	S ₀ - S ₇	36 240	0,228	36 970*	0,176*	2340*
	S ₀ - S ₉	38 800	0,261			
	S ₀ - S ₁₄	44 400	1,378	44 300*	1,711*	3580*
I	S ₀ - T ₁	19 120	0	19 000**		
	T ₁ - T ₁₄	17 800	0,276			
	T ₁ - T ₁₉	22 660	0,363			
	T ₁ - T ₂₀	23 060	0,806	20 600		
IV	S ₀ - S ₁	16 210	0,876	15 500		
	S ₀ - S ₆	28 570	0,210	27 000		
	S ₀ - S ₈	30 920	0,387			
V	S ₀ - S ₁	15 460	0,364	15 500		
	S ₀ - S ₂	18 310	0,173			
	S ₀ - S ₃	25 640	0,202			
	S ₀ - S ₄	25 670	0,824	27 000		
	S ₀ - S ₅	29 730	0,111			

* Die Oszillatorenstärken, Linienbreiten und Übergangsenergien wurden aus dem Absorptionsspektrum durch eine Linienformanalyse ermittelt. Das Spektrum wurde durch 5 Gauß-Kurven approximiert. Vier Kurven sind in der Tabelle aufgeführt, die fünfte Übergangsenergie liegt oberhalb 50 000 cm⁻¹.

** Die Parameter in den PPP-Rechnungen werden im allgemeinen so gewählt, daß die Bandenmaxima und nicht die 0-0-Übergänge richtig wiedergegeben werden. Konsequenterweise sind deshalb auch bei den S → T-Übergängen die Energien des S → T-Absorptionsspektrums einzusetzen. Der tiefste S → T-Übergang dürfte gegenüber der gemessenen Phosphoreszenz bei 17 000 cm⁻¹ um etwa 2000 cm⁻¹ nach Blau verschoben sein und bei 19 000 cm⁻¹ liegen.

sichtigt die durch die Verdrehung der Benzolkerne bewirkte Verkleinerung der Resonanzintegrale der 3-5-, 15-17-, usw. -Bindungen.

Bei der hypothetischen Form IV sind die beiden Anthronhälften durch Verdrehung der zentralen Doppelbindung entkoppelt. In der vorliegenden Rechnung simulierten wir diese Drehung durch eine reine Streckung α der zentralen Doppelbindung. Das Austauschintegral $\beta_{17,18}$ wurde nach der von KON⁴ vorgeschlagenen Formel

$$\beta = -17,464/R^6 \quad [\text{eV}]$$

$$(R = d_{17,18} + \alpha)$$

der Streckung α angepaßt. Die weiteren Parameter sowie die übrige Geometrie waren dieselben wie für die Form I. In der Form V wurde das um die π -Zentren 13 und 22 verkleinerte π -System berechnet.

Resultate

In Abb. 3 sind die Ladungs- und Bindungsordnungen der Grundform aufgezeichnet. Diese Größen spiegeln den Charakter des Moleküls gut wider: die Bindungsordnungen der «Äthylen»- und «Carbonyl»-Bindung sind größer als 0,8, diejenigen der «Benzol»-Bindungen liegen um 0,65 und diejenigen der «Einfach»-Bindungen um etwa 0,3.

⁴ J. R. HUBER, *Chimia* 20 (1966) 443.

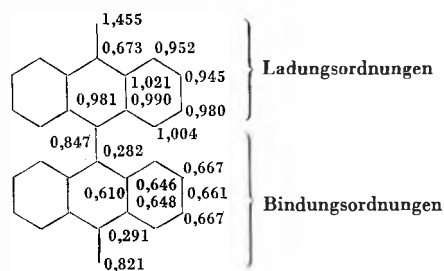


Abb. 3. Ladungs- und Bindungsordnungen der Grundform I

Die Übergangsenergien und Oszillatorstärken der berechneten Systeme sind in Tabelle I zusammengestellt. Übergänge mit einer kleineren Oszillatorstärke als 0,1 sind nicht aufgeführt.

Für die photochrome Form IV wurde die zentrale Doppelbindung $d_{17,18}$ so lange gestreckt, bis die Rechnung für die längstwellige Absorptionsbande die gleiche Übergangsenergie lieferte wie das Experiment für die dominante photochrome Form. Eine genügende Übereinstimmung wurde mit einer Streckung von 0,3 Å ($d_{17,18} = 1,64$ Å) erreicht.

In den Abbildungen 4 bis 7 werden die berechneten Absorptionsspektren mit den experimentellen verglichen. Für alle berechneten Absorptionsbanden wurden gaußförmige Linienformen mit einer halben Banden-

breite $\Delta\tilde{\nu}_k = 1600 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. In den Figuren sind die einzelnen Banden durch vertikale Striche am Ort $\tilde{\nu}_k$ mit der Höhe

$$\varepsilon(\tilde{\nu}_k) = \frac{f_k}{4,135 \cdot 10^{-9}} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta\tilde{\nu}_k} [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}] \quad (2)$$

charakterisiert. Die aus Formel (1) berechneten Bandenveloppen stellen die theoretischen Absorptionsspektren dar.

Diskussion

Wie Abb. 4 zeigt, kann das Absorptionsspektrum von Dehydrodianthron I mit den gewählten Parametern und der verwendeten Geometrie sehr gut wiedergegeben werden. Weiter wurde auch eine gute Übereinstimmung

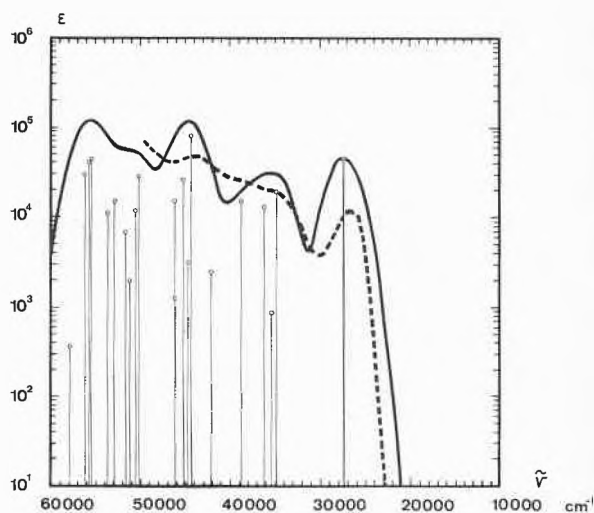


Abb. 4. Berechnetes — und experimentelles --- Absorptionsspektrum von Dehydrodianthron I

des berechneten Differenzspektrums von *T-T*- und *S-S*-Absorption (vgl. Abb. 5) sowie der Lage des untersten Triplettzustandes erreicht. Da die verwendete PPP-Methode im allgemeinen die Lage des untersten Triplett-niveaus nur ungenau wiedergibt, ist die gute Übereinstimmung überraschend. Für die Berechnung der *T-T*-Absorptionsspektren liefert die verwendete semiempirische Methode erfahrungsgemäß bessere Werte. Die Übereinstimmung des *T-T-S-S*-Differenzspektrums mit dem Experiment ist jedoch auch hier weit besser, als erwartet werden darf.

Die PPP-Rechnung bestätigt also die neueren experimentellen Resultate von HUBER *et al.*⁴⁻⁷ vollumfänglich.

⁵ J. R. HUBER, U. WILD und Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 589.

⁶ J. R. HUBER, U. WILD und Hs. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 841.

⁷ J. R. HUBER, Diss. 3930 (1967), ETH Zürich.

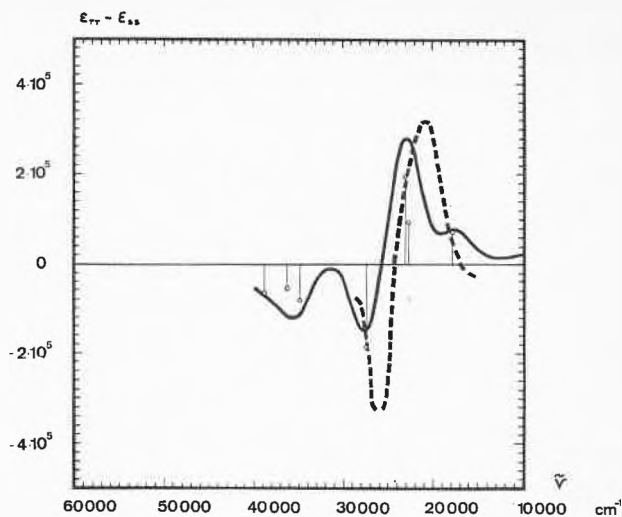


Abb. 5. Berechnetes — und experimentelles --- Differenzspektrum $\varepsilon_{TT} - \varepsilon_{SS}$ von Dehydrodianthron I. Mit der Methode der Blitzlichtphotolyse wird primär dieses Differenzspektrum bestimmt

Einerseits wird das normale Absorptionsspektrum gut wiedergegeben, andererseits wird auch der gefundene Triplettzustand ($E_{T_1} = 19000 \text{ cm}^{-1}$) bestätigt. Aus der Rechnung ergeben sich keine Anzeichen für einen weiteren, tiefliegenden Triplettzustand.

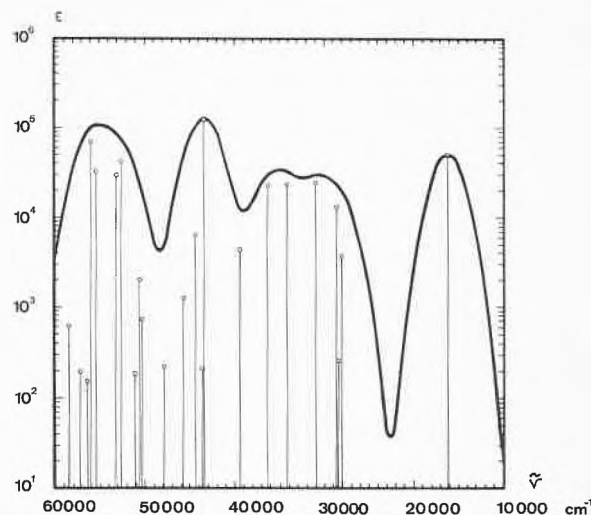


Abb. 6. Berechnetes Absorptionsspektrum der verdrehten Form IV

Das berechnete Absorptionsspektrum der photochromen Form IV (Abb. 6) ist trotz Einführung eines weiteren Parameters, der die längstwellige Absorptionsbande adjustiert (Streckung x), gesamthaft gesehen in schlechter Übereinstimmung mit dem Experiment. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß eine einfache Streckung der zentralen Doppelbindung eine Verdrehung der beiden Anthronhälften nur beschränkt zu simulieren vermag.

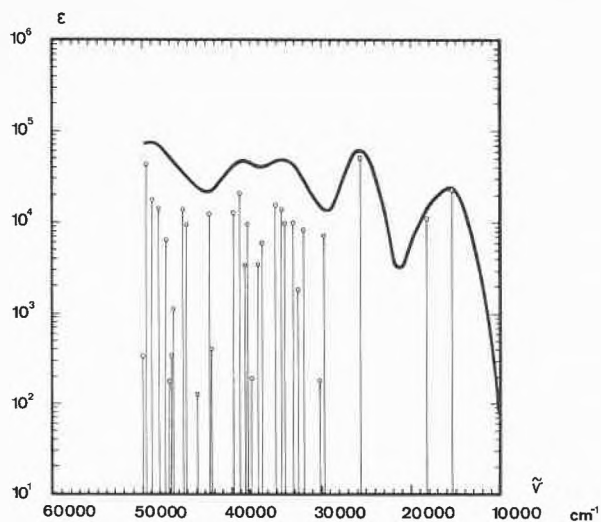


Abb. 7. Berechnetes Absorptionsspektrum der Valenzisomeren Form V

Das berechnete Absorptionsspektrum der photochromen Form V (Abb. 7), die auf der Hypothese einer elektrozyklischen Reaktion beruht, ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem gemessenen Absorptionsspektrum der dominanten, grünen, photochromen Form. Mit den vorliegenden Rechnungen konnte somit gezeigt werden, daß die postulierte Form V ein theoretisches Absorptionsspektrum liefert, das mit dem Experiment verträglich ist. Die Hypothese der Struktur V, die aufgrund des chemischen Verhaltens⁸ sehr wahrscheinlich ist, wird durch diese PPP-Berechnung weiter gestützt. Eine ausführliche Publikation der Resultate im *Journal of Photochemistry and Photobiology* ist in Vorbereitung.

URS P. WILD

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich

⁸ A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2539.

Die Thermodynamik der Ionenpaarbildung*

Summary

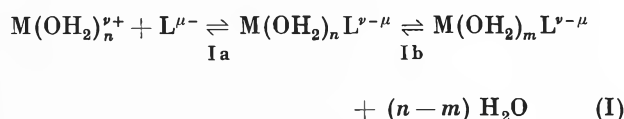
The formulae of BJERRUM and of FUOSS for the calculation of the constant of ion-pair formation are compared. Using the formula of FUOSS relations for the thermodynamic functions ΔH and ΔS have been developed and used for the interpretation of the experimental data.

Bei der Beschreibung von Ionengleichgewichten im Wasser werden oft die Wassermolekeln nicht berücksichtigt, weil die Aktivität des Wassers konstant bleibt und weil es nicht möglich ist, für alle Reaktionspartner die Anzahl koordinierter Wassermolekeln anzugeben. Gleichgewichte zwischen Teilchen, die sich nur in der Anzahl Lösungsmittelmolekeln unterscheiden, lassen sich im allgemeinen nicht untersuchen. Eine Differenzierung zwischen solchen Teilchen ist aber möglich, falls sie nicht gleichzeitig gebildet werden, d.h. wenn man kinetisch die zugeordneten Gleichgewichte untersuchen kann. Betrachten wir ganz einfache 1:1-Assoziate $ML^{\nu-\mu}$, die sich nur in der Anzahl koordinierter Wassermolekeln unterscheiden. Die Bildung von $ML^{\nu-\mu}$ kann wie folgt stattfinden:

- Beide Ionen $M^{\nu+}$ und $L^{\mu-}$ behalten die koordinierten Wassermolekeln.
- Nur ein Ion (in den meisten Fällen das Kation) behält die koordinierten Lösungsmittelmolekeln, so daß zwischen den zwei Partnern im Assoziat Wassermolekeln vorhanden sind.
- Zwischen $M^{\nu+}$ und $L^{\mu-}$ im Assoziat sind keine Wassermolekeln.

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

In den ersten beiden Fällen hat man es mit Ionenpaaren zu tun und im letzten mit Komplexen. Ionenpaare sind also Assoziate, in welchen sich zwischen Metallion und Ligand ein oder mehrere Molekeln oder Ionen befinden, z. B. Wasser, Ammoniak oder Cyanid-Ionen usw. In der angelsächsischen Literatur wird oft der Ausdruck Ionenpaar auch für Komplexe verwendet. Die Untersuchung der Bildung von Ionenpaaren ist besonders einfach, falls das Aquoion (oder das Komplexion) inert ist. Dann können die zwei Stufen Ia und Ib des angegebenen Austausches (I) getrennt untersucht werden¹. Die Konstante der Reaktion Ia läßt sich dann mit den gleichen Methoden bestimmen, die man für die Komplexbildung ver-



wendet. Wie EIGEN² gezeigt hat, lassen sich in manchen Fällen auch für labile Aquoionen die zwei Stufen Ia und Ib separieren.

Für die vollständige Beschreibung der Ionenpaarbildung kann man neben der Assoziationskonstante, die ein Maß der freien Enthalpie ist, auch die Reaktionsenthalpie ΔH bestimmen. Von den zwei zur Verfügung stehenden Methoden a) indirekt aus der Temperaturabhängigkeit von K , b) direkt kalorimetrisch, ist die zweite Methode vorzuziehen, weil sie wesentlich ge-

¹ H. TAUBF und F. A. POSEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1463; M. T. BECK, *Coord. Chem. Rev.* 3 (1968) 91.

² M. EIGEN und K. TAMM, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 65.

nauere Resultate liefert. Da ΔH bei der Ionenpaarbildung klein ist – etwa einige kcal M^{-1} –, können die Resultate nach a) sogar im Vorzeichen unrichtig sein. Wir haben deshalb unsere Daten über die Reaktionsenthalpie kalorimetrisch bestimmt. Für die theoretische Beschreibung der Verhältnisse bei den Ionenpaaren wird ein einfaches elektrostatisches Modell verwendet, in welchem die Ionen als harte, nicht polarisierbare geladene Kugeln, zwischen denen nur Coulombsche Kräfte auftreten, aufzufassen sind. Ein elektrostatisches Modell dieser Art wurde zuerst von BJERRUM³ vorgeschlagen und später von FUOSS modifiziert. Mit diesen Modellen kann man die Stabilitätskonstante des Ionenpaares $ML^{\nu-\mu}$ als Funktion des Ion-Ion-Abstandes und der Ladung berechnen. Die Stabilitätskonstante K läßt sich

$$K = \frac{[ML^{\nu-\mu}]}{[M^{\nu+}][L^{\mu-}]} = \frac{(1-\alpha)c f_{ML}}{\alpha^2 c^2 f_M f_L} = (1-\alpha)/c.$$

α = Dissoziationsgrad von $ML^{\nu-\mu}$
 c = Gesamtkonzentration an $M^{\nu+}$ und $L^{\mu-}$
 f = Aktivitätskoeffizienten

für sehr verdünnte Lösungen von $ML^{\nu-\mu}$ in $(1-\alpha)/c$ umformen, da die Aktivitätskoeffizienten und der Dissoziationsgrad sehr wenig von 1 abweichen. Ein Ausdruck für den Assoziationsgrad $1-\alpha$ wird aus einem statistischen Modell (BOLTZMANN) erhalten. $1-\alpha$ wird mit der Wahrscheinlichkeit identifiziert, daß sich ein Ion i in einem Abstand r von einem entgegengesetzt geladenen Ion j befindet. Wenn man mit n_i die Zahl der Ionen i pro Volumeneinheit und mit n'_i diejenige der Ionen i in der Umgebung von j bezeichnet, in welcher das Potential ψ_i beträgt, so ergibt sich

$$n'_i = n_i \exp\left(-\frac{z_i e \psi_i}{kT}\right)$$

mit e = Elementarladung,
 z_i = Ladung des Ions i ,
 k = Boltzmannsche Konstante.

Bei der Berechnung von ψ_i werden die interionischen Kräfte vernachlässigt und nur das Feld des Ions j berücksichtigt, d.h. $\psi_i = z_j e / \epsilon r$. Man kann dann leicht die Wahrscheinlichkeit der Ionenpaarbildung für das sphärische Element der Dicke dr berechnen:

$$f(r) dr = 4\pi n_i \exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT r}\right) r^2 dr.$$

$f(r)$ ist das Produkt der zwei Funktionen $4\pi n_i r^2$ und $\exp\left(-\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT r}\right)$. Mit der Zunahme von r nimmt die erste im Quadrat zu und die zweite exponentiell ab. Man versteht, daß $f(r)$ ein Minimum besitzen kann. Es läßt sich leicht zeigen, daß dieses für $r = \frac{|z_i z_j| e^2}{2 \epsilon kT} = q$ erreicht wird, d.h. bei jenem Abstand, in welchem die elektrostatische Energie doppelt so groß ist wie die ter-

mische Energie kT . q wird von BJERRUM als maximaler Abstand für die Ionenpaarbildung betrachtet. Beim Minimalabstand a berühren sich die zwei Ionen i und j . Es werden nach BJERRUM alle Teilchen mit r zwischen a und q berücksichtigt. Eine Integration zwischen diesen zwei Grenzwerten von $f(r) dr$ ergibt die durchschnittliche Wahrscheinlichkeit für die Ionenpaarbildung nach BJERRUM, die mit $1-\alpha$ identisch ist. Man erhält endlich:

$$K = \frac{1-\alpha}{c} = \frac{4\pi N}{1000} \left(\frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon kT}\right)^3 \int_a^q x^{-4} \exp(x) dx$$

$$x = -\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT r} \quad b = \frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon kT a}$$

Nach FUOSS⁴ müssen sich für die Ionenpaarbildung die zwei Partner i und j berühren, d.h. $r = \text{konstant} = a$. Man erhält:

$$K = \frac{4\pi N a^3 \exp(b)}{3000}.$$

Die angegebenen Beziehungen für die Konstanten gelten in der Annahme, daß die interionischen Wechselwirkungen vernachlässigbar klein sind, d.h. für sehr kleine Konzentrationen c . In Abb. 1 sind die $\log K$ -Werte als

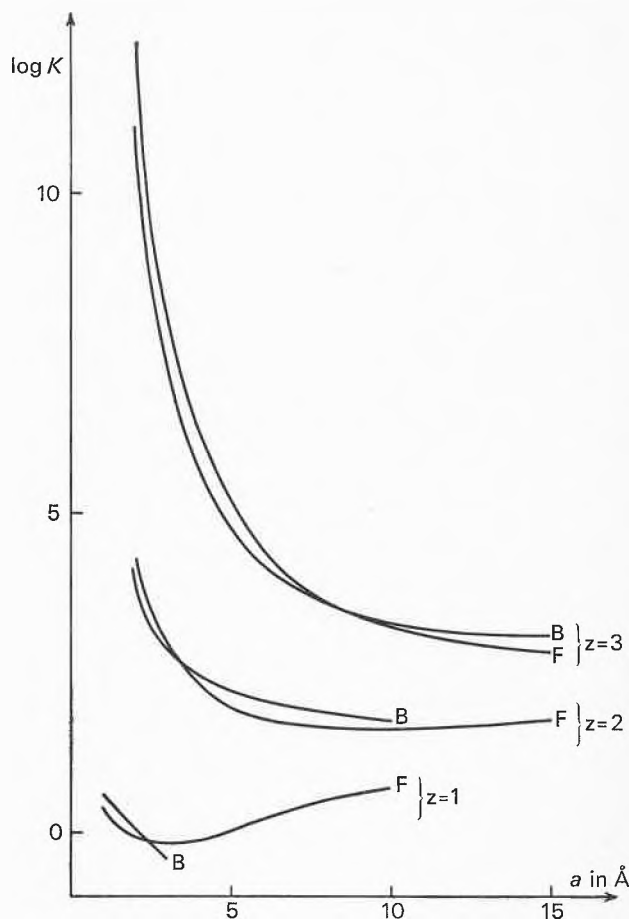


Abb. 1. Berechnete K -Werte nach BJERRUM (B) und nach FUOSS (F) für Ionen entgegengesetzter Ladungen mit $z = 1, 2$ und 3

³ N. BJERRUM, *Dan. Mat. Fys. Medd.* VII (1926) Nr. 9.

⁴ R. M. FUOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5059.

Funktion des Berührungsabstandes a angegeben, die man mit den zwei Beziehungen erhält für entgegengesetzt geladene Ionen mit Ladung 1, 2 und 3. Man erkennt, daß die Unterschiede in den K -Werten bei konstantem a klein sind. Man kann, zur Kontrolle der Theorie, mit den gegebenen Beziehungen aus experimentellen K -Werten den Berührungsabstand a und umgekehrt aus geschätzten a -Werten die Konstante K berechnen. In den meisten Fällen zeigt sich, daß sinnvolle Werte für die berechneten Größen erhalten werden. Sehr eindrucklich sind die Resultate von FUOSS und KRAUS⁵ mit Tetraisoamylammoniumnitrat in Dioxan-Wasser-Lösungen mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 2,38 und 38. Man erhält dabei eine gute Übereinstimmung, wenn man für a 6,4 Å einsetzt. Die Ionenpaarkonstante ändert dabei zwischen 4 und $5 \cdot 10^{15}$, d.h. um etwa 15 log- K -Einheiten. Die erhaltenen Beziehungen können auch zur Berechnung der Entropie und der Enthalpie der Ionenpaarbildung verwendet werden. Man benützt dabei die einfache Formel von FUOSS und erhält:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\delta \Delta G}{\delta T} = \frac{\delta RT \ln K}{\delta T} = R \ln \frac{4\pi N a^3}{3000} + RT b/\theta \\ &= R \ln K - R b (1 - T/\theta) \\ &= 13,9 \log a_0 + 2,7 b - 11,9 \quad (\text{e.u.}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta G + T\Delta S = -RTb(1 - T/\theta) = RTb 0,36 \\ &= 0,213 b \quad (\text{kcal M}^{-1}) \end{aligned}$$

$$a_0 = a \text{ in } \text{Å}.$$

Für die Berechnungen wurde angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ mit folgender Beziehung⁶ wiedergegeben sei:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp(-T/\theta) \quad (\epsilon_0 = 305,7; \theta = 219).$$

Durch Einsetzen von a_0 und b lassen sich dann leicht theoretische Werte für ΔH und ΔS berechnen.

Man erkennt aus diesen berechneten Daten der Tabelle 1, daß die Bildung von Ionenpaaren endotherm verläuft und auf einen Entropieeffekt zurückzuführen ist. Der Gewinn in Entropie ist besonders frappant, falls die Ladungen der Ionen i und j groß sind. Für a -Werte,

Tabelle 1. Berechnete Werte für ΔH und ΔS für die Ionenpaarbildung zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen gleicher Ladung z für gegebenen Berührungsabstand a

a in Å	$z = 1$		$z = 2$		$z = 3$	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
14,28	0,1	5,6	0,4	9,6	1	18,4
7,14	0,2	2,7	0,8	10,8	1,9	24,3
3,57	0,4	1,2	1,7	17,4	3,8	42,4
2,38	0,6	1,4	2,6	25,7	5,8	66,2
1,78	0,8	2,4	3,4	34,8	7,7	88,8
1,42	1,1	3,7	4,3	44,2	9,6	123,6

(ΔH in kcal M⁻¹ und ΔS cal M⁻¹ grad⁻¹)

die der Bildung eines Komplexions entsprechen, sind die theoretischen ΔS -Beiträge nicht stark von den experimentellen verschieden. So erhält man z.B. für die 1:1-Komplexe von Iminodiacetat⁷ mit zweiwertigen Metallionen wie Cu²⁺ und Zn²⁺ $\Delta S = 33$ bzw. 36 e. u. Werden vernünftige Abstände für Ionenpaare gewählt, dann sind die entsprechenden ΔS -Werte viel kleiner. Solche Unterschiede sind aber auch aus den experimentellen Daten ersichtlich. Man kann z.B. die Assoziante von Tripolyphosphat mit zweiwertigen Metallionen wie Cu²⁺, Co²⁺⁸ und dem zweiwertigen Komplexion Co(NH₃)₅Cl²⁺ vergleichen. Mit den ersten zwei Kationen werden Komplexe und mit dem dritten nur Ionenpaare gebildet. Andere Beispiele der Ionenpaarbildung sind in der Tabelle 3 ersichtlich. Man erkennt in allen Fällen, daß, wie erwartet, ΔH klein und positiv und ΔS positiv aber deutlich kleiner als bei der Komplexbildung ist. Bei Anwendung der experimentellen ΔS -Werte kann man umgekehrt mit den erhaltenen Formeln a berechnen.

Tabelle 2. Assoziation mit Tripolyphosphat. Thermodynamische Daten gültig bei 20°C und einer Ionenstärke 0,1 [(CH₃)₄NNO₃]

	ΔG kcal M ⁻¹	ΔH kcal M ⁻¹	ΔS cal M ⁻¹ grad ⁻¹	Literatur
Co ²⁺	-10,66	4,5	51,7	⁸
Cu ²⁺	-12,48	4,9	59	⁸
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺	-5,68	1,06	24,6	diese Arbeit

Tabelle 3. Thermodynamische Daten der Ionenpaarbildung

	μ	T	ΔG kcal M ⁻¹	ΔH kcal M ⁻¹	ΔS cal M ⁻¹ grad ⁻¹	Literatur
La ³⁺ + Fe(CN) ₆ ³⁻	0	25	-5,09	2	23,9	⁹
La ³⁺ + Co(CN) ₆ ³⁻	0	25	-5,13	1,33	21,7	¹⁰
Co(NH ₃) ₅ Cl ²⁺ + Py ⁴⁻	0,1	20	-3,8	1,14*	16,7	diese Arbeit
Co(NH ₃) ₅ H ₂ O ³⁺ + SO ₄ ²⁻	0	25	-4,9	0	16,4	¹¹

* = kalorimetrisch bestimmt
Py⁴⁻ = Pyrophosphat

⁵ R. M. FUOSS und C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 55 (1933) 1019.

⁶ G. AEKERLÖF, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125; G. AEKERLÖF und O. L. SHORT, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 1241.

⁷ G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1801.

⁸ G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1712.

Man bekommt in allen angegebenen Fällen Abstände, die für die entsprechenden Assoziante sinnvoll sind. Das zweiwertige Chloropentaminkobalt (III)ion kann vorzüglich für die Ionenpaarbildung mit Anionen eingesetzt werden. Dies erkennt man aus den Resultaten mit Triphosphat und Pyrophosphat. Es wurden deshalb Versuche unternommen, um die Stabilität der Ionenpaare dieses Kations mit Polyaminocarboxylaten wie Nitrilotriacetat, Äthylendiamin-N,N'-tetraacetat und Diäthylentriamin-N,N',N''-pentaacetat zu bestimmen. Bei den gewählten Konzentrationen konnte pH-metrisch keine Assoziation festgestellt werden, d.h. die entsprechenden Konstanten betragen weniger als 100. Dieses etwas unerwartete Resultat läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß der Berührungsabstand wesentlich größer ist als mit den gleich geladenen Polyphosphatliganden. Wie bereits erwähnt, zeigt es sich, daß die elektrostatische Theorie von FUOSS imstande ist, die experimentellen Daten der Ionenpaarbildung zu beschreiben, obwohl wichtige Effekte, wie z.B. die Polarisierung und die lokale Dielektrizitätskonstante, nicht berück-

sichtigt wurden. Es ist noch abzuklären, ob dieser Schluß allgemein oder von begrenzter Gültigkeit ist. Die erhaltenen Beziehungen wurden an wenigen Beispielen verifiziert, in welchen die absoluten Ladungen der Ionen nur bestimmte Werte einnehmen. An den mit der Beziehung von FUOSS erhaltenen Resultaten fällt auf, daß in allen Fällen mit der Zunahme des Berührungsabstandes a die Konstante K zuerst abnimmt, anschließend ein Minimum für $a = \frac{|z_i z_j| e^2}{3 \epsilon k T}$ ($a = 2,39 \text{ \AA}$ für einwertige, $9,54 \text{ \AA}$ für zweiwertige und $21,5 \text{ \AA}$ für dreiwertige Ionen) erreicht, um dann monoton zuzunehmen. a -Werte, die dem Minimum entsprechen, werden in der Tat nur für die nicht leicht untersuchbaren Fälle der Assoziation zwischen ein- oder zweiwertigen Ionen erreicht. Ein solches Verhalten für die K -Werte wurde bis heute experimentell noch nicht nachgewiesen und steht im Gegensatz zur Auffassung¹², daß die Tendenz zur Ionenpaarbildung mit der Zunahme des Berührungsabstandes a rasch abnehmen muß.

G. ANDEREGG

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich

⁹ C.W. DAVIES und J.C. JAMES, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* (1948) 195.

¹⁰ J.C. JAMES und C.B. MONK, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 680.

¹¹ F.A. POSEY und H. TAUBE, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 15.

¹² z.B. R.A. ROBINSON und R.H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London 1959, S. 552.

Die Radiolyse von Benzol-Brombenzol-Gemischen*

Summary

The radiolysis of benzene-bromobenzene-mixtures

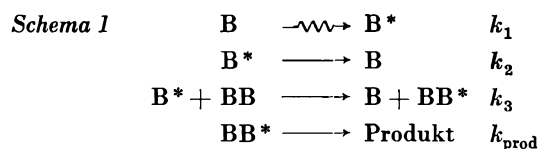
The γ -irradiation of solutions of bromobenzene in benzene gives rise to formation of biphenyl in a yield of 70% related to the diminution of bromobenzene. The postulated reaction scheme allows to calculate both the G -value of the diminution of bromobenzene and the concentration of biphenyl, as functions of the dose. In the presence of additives one is able to calculate two quantities: the relative quenching of the additive, compared to bromobenzene and the relative reactivity of the addition reaction of phenylradicals, compared to benzene.

Es wurden Lösungen von Brombenzol (BB) in Benzol (B) in einer γ -Co⁶⁰-Quelle bestrahlt und sowohl die Brombenzolabnahme [$G(-BB)$] als auch die Biphenylzunahme [$G(\emptyset_2)$] als Funktionen der Dosis (D) gemessen. Der G -Wert hat dabei die Bedeutung:

$$\frac{\text{Moleküle}}{100 \text{ eV absorbierte Energie}}$$

Dabei ist festgestellt worden, daß zu 70% Biphenyl entsteht, bezogen auf die Brombenzolabnahme. Der Ausbeutefaktor μ , der das Verhältnis $G(\emptyset_2)/G(-BB)$ darstellt, beträgt somit 0,7 und ist von der Ausgangskonzentration von Brombenzol (BB)₀ unabhängig.

Die Brombenzolabnahme gehorcht einem einfachen Reaktionsschema:



Mit * versehene Symbole bedeuten angeregte Moleküle der betreffenden Substanz.

Die Berechnung dieses Schemas ergibt unter Anwendung des Stationaritätsprinzips einen Ausdruck für die Brombenzolabnahme von der Form:

$$G(-BB) = G(\text{B}^*) \left(\frac{1}{\frac{k_2}{k_3(\text{BB})_0} + 1} \right)$$

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln.

Das Diagramm 1 zeigt, daß $1/G(-BB)$ eine lineare Funktion von $1/(BB)_0$ ist:

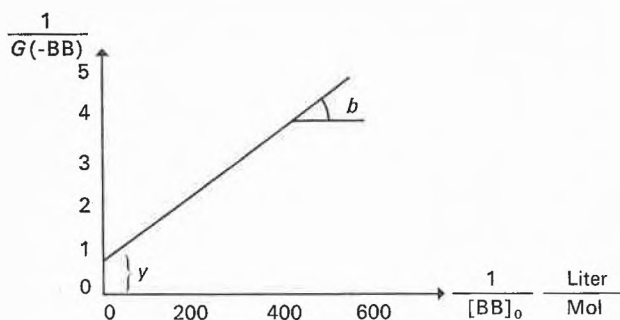


Diagramm 1. $b = 0,0073 \pm 0,0005$, $y = 0,76 \pm 0,08$

Aus Steigung b und Achsenabschnitt y der Geraden erhält man zwei, für das System charakteristische Größen:

1. Das Konstantenverhältnis k_3/k_2 , das 90 Liter/Mol beträgt. Es stellt das Verhältnis zwischen der Energieübertragung und der Selbstlöschung des aktivierten Benzols dar.
2. Den G -Wert für die Bildung von aktiviertem Benzol, $G(B^*) = 1,4$.

Eine mathematische Behandlung des Schemas 1 führt zu einem Ausdruck für die Brombenzolabnahme von der Form:

$$G(-BB)_{\text{ber}} = G(B^*) \left(1 - \frac{k_2}{k_3(BB)_0 + k_2} + \frac{k_2 k_3 D G(B^*)}{2(k_3(BB)_0 + k_2)^2} \left(\frac{k_2}{k_3(BB)_0 + k_2} - 1 \right) \right)$$

Diagramm 2 zeigt den Verlauf des G -Wertes der Brombenzolabnahme $G(-BB)$ mit der Dosis am Beispiel von 5% Brombenzol in Benzol. Die Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die ausgezogene Linie ist die berechnete Gerade.

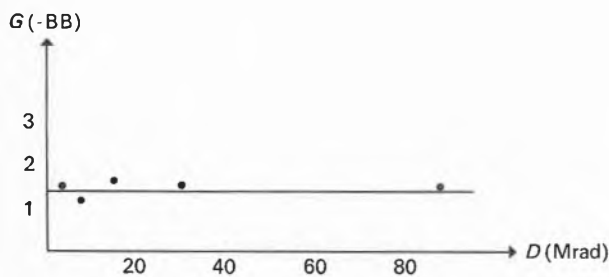
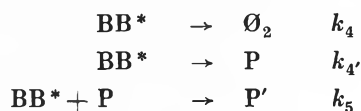


Diagramm 2

Zur Berechnung der Biphenylkonzentration als Funktion der Dosis im System Benzol-Brombenzol mußte der Tatsache Rechnung getragen werden, daß der G -Wert der Biphenylbildung mit steigender Dosis abnimmt. Man erreicht dies durch eine Modifikation des Schemas 1, die jedoch die Brombenzolabnahme nicht beeinflusst:

Schema 2. Ersatz der Reaktion k_{prod} in Schema 1 durch die Reaktionen:



In diesem Schema wird aus angeregtem Brombenzol außer Biphenyl ein Produkt P gebildet, mit dem es im Verlauf der Bestrahlung zu P' reagiert.

Die Berechnung des Schemas 2 ergibt eine Formel für die Konzentration von Biphenyl als Funktion der Dosis, in der das unbekannte Konstantenverhältnis $k_5/k_{4'}$ vorkommt. Für eine bestimmte Brombenzol-Ausgangskonzentration wurde dieses Verhältnis durchvariiert, bis die berechnete Kurve mit der gemessenen übereinstimmte. Auf diese Weise wurde $k_5/k_{4'}$ zu 74 Liter/Mol ermittelt. Wir stellten fest, daß das Verhältnis $k_5/k_{4'}$ von der Brombenzol-Ausgangskonzentration unabhängig ist. Somit konnte die Biphenylkonzentration als Funktion der Dosis für einen Konzentrationsbereich berechnet werden, der sich von 0,1 bis 5 Gew.-% Brombenzol in Benzol erstreckt.

Die Formel für die Berechnung der Biphenylkonzentration als Funktion der Dosis bei Brombenzolausgangskonzentrationen, die über 2 Gew.-% liegen, ist die folgende:

$$\begin{aligned} (\emptyset_2)_{\text{ber}} &= 0,7 G(B^*) D \left(1 - \frac{k_2}{k_3(BB)_0} + \frac{k_2 G(B^*) D}{2 k_3 (BB)_0^2} \left(\frac{k_2}{k_3(BB)_0} - 1 \right) \right) \\ &- 0,09 \cdot 0,065 \cdot G(B^*)^2 D^2 \quad (\text{in } \mu\text{Mol/g}). \end{aligned}$$

Das Diagramm 3 zeigt am Beispiel von 5 Gew.-% Brombenzol in Benzol die Übereinstimmung der gemessenen Werte (Punkte) und der berechneten Kurve:

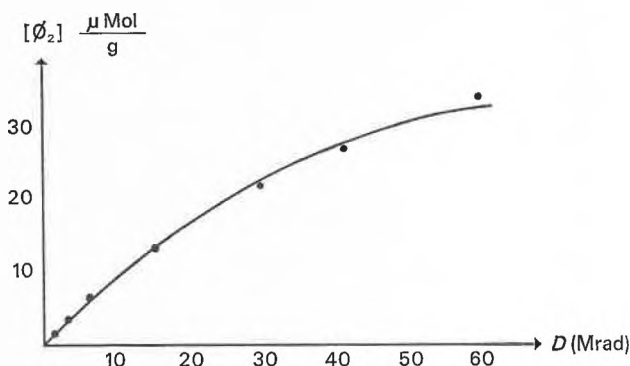
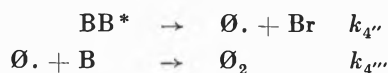


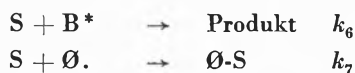
Diagramm 3

Wir haben nun den Einfluß verschiedener Additive auf die Radiolyse benzolischer Lösungen von Brombenzol untersucht und festgestellt, daß die meisten Additive nicht spezifisch reagieren, d. h. daß sie sowohl als Lös-

substanzen als auch als Radikalfänger auftreten. Der Zusatz von Additiven zum System Benzol-Brombenzol erfordert als Modifikation des Schemas 2 den Ersatz der Reaktion k_4 durch die beiden Reaktionen:



Neu hinzu treten die beiden Reaktionen:



wobei $\text{O} \cdot$ ein Phenylradikal, Br eine nicht näher identifizierte Bromspezies, S einen Scavenger und O-S einen phenylierten Scavenger bedeuten.

Rechnet man, wieder unter Anwendung des Stationaritätsprinzips, dieses Schema durch, so wird ein Ausdruck für die reziproke Brombenzolabnahme als lineare Funktion der Ausgangskonzentration des Zusatzes S erhalten:

$$1/G(-\text{BB}) = 1/G(\text{B}^*) \cdot \left(1 + \frac{k_2}{k_3(\text{BB})_0} + \frac{k_6(\text{S})_0}{k_3(\text{BB})_0} \right).$$

Trägt man $1/G(-\text{BB})$ gegen $(\text{S})_0$ auf, so erhält man eine Gerade mit dem Achsenabschnitt y und der Steigung b , deren Quotient b/y folgende Beziehung liefert:

$$b/y = \frac{k_6/k_3}{k_2/k_3 + (\text{BB})_0}.$$

Da das Verhältnis k_2/k_3 bekannt ist, kann das Konstantenverhältnis k_6/k_3 berechnet werden. Dieses Verhältnis stellt eine relative Größe dar, die als Maß für die Löschfähigkeit des Zusatzes benutzt werden kann.

In der Tabelle 1 sind einige Zusatzsubstanzen und deren auf diese Weise ermittelten k_6/k_3 -Werte zusammengestellt.

Tabelle 1. k_6/k_3 -Werte für verschiedene Löschesubstanzen bei 25°C

Löschesubstanz	k_6/k_3
Benzophenon	0,5
Naphthalin	0,6
Anthracen	5,8
NO	1,7
N ₂ O	0,02

Eine Zusatzsubstanz, die als Löscher reagiert, also in Konkurrenz des Brombenzols auftritt, verhindert die Brombenzolabnahme und verringert dadurch die Biphenylzunahme.

$\Delta G(\text{O}_2)^q$ sei die Abnahme von $G(\text{O}_2)$ bedingt durch die Löscheigenschaften der Zusatzsubstanz.

Eine Zusatzsubstanz, die als Scavenger reagiert, also Phenylradikale abfängt, bewirkt ebenfalls, daß $G(\text{O}_2)$ kleiner wird.

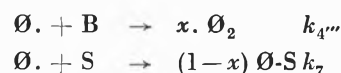
$\Delta G(\text{O}_2)^s$ sei die Abnahme von $G(\text{O}_2)$ bedingt durch die Scavengereigenschaften der Zusatzsubstanz.

$\Delta G(\text{O}_2)^t$ wird gemessen und bedeutet die totale Abnahme von $G(\text{O}_2)$ in Anwesenheit einer Zusatzsubstanz. Es gilt:

$$\Delta G(\text{O}_2)^s = \Delta G(\text{O}_2)^t - \Delta G(\text{O}_2)^q.$$

$\Delta G(\text{O}_2)^s$ in Prozent entspricht dem Bruchteil der Phenylradikale in Prozent, der mit dem Scavenger reagiert.

Nun erhält man aus den beiden Gleichungen:



folgende Beziehung:

$$(1-x) 100 = \left(\frac{(k_7/k_{4''}) (\text{S})_0}{(k_7/k_{4''}) (\text{S})_0 + (\text{B})} \right) \cdot 100.$$

Die linke Seite dieser Gleichung entspricht wieder dem Bruchteil der Phenylradikale in Prozent, der mit dem Scavenger reagiert, ist also gleich $\Delta G(\text{O}_2)^s$ in Prozent.

Daraus kann das Verhältnis $k_7/k_{4''}$ berechnet werden. Es stellt die relative Reaktivität der Zusatzsubstanz gegenüber Phenylradikalen dar. In der Tabelle 2 sind für einige Zusatzsubstanzen die so ermittelten $k_7/k_{4''}$ -Werte zusammengestellt:

Tabelle 2. Relative Reaktivität einiger Substanzen gegenüber Phenylradikalen

Substanz	Relative Reaktivität	
	berechnet	Literaturwert
Benzophenon	17	11*
Naphthalin	23	24
Anthracen	800	820*
Cyclohexen	20	-

* Gilt für Methylradikale.

Die Literaturwerte wurden mittels der Methode der Pyrolyse von Peroxyden erhalten, d. h. die Bestimmung ist in diesem Falle auf die Pyrolysetemperatur beschränkt.

Mit der vorgezeigten Methode ist eine Bestimmung der relativen Reaktivität innerhalb eines weiten Temperaturbereiches möglich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

RENATO SIEGRIST und TINO GÄUMANN

Institut de chimie physique de l'ÉPUL,
Avenue des Bains 31, 1007 Lausanne

Photochemie eines Pentadienaldehyds*

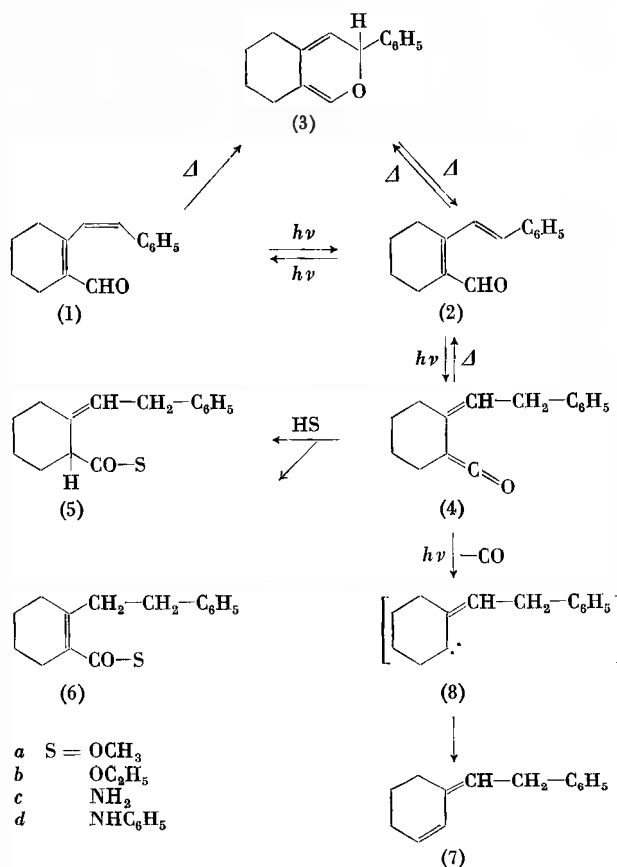
Summary

Irradiation of pentadienaldehyde (1) or (2) leads to ketene (4) in high yield through a 1,5-hydrogen shift. The ketene (4) itself is photolabile forming hydrocarbon (7) by loss of carbon monoxide upon further irradiation. At room temperature ketene (4) reverts to starting pentadienaldehyde (2) in a thermal (1,5)-sigmatropic rearrangement.

Wie an anderer Stelle mitgeteilt¹, konnte kürzlich gezeigt werden, daß die oberhalb 60° verlaufende thermische *cis-trans*-Isomerisierung des substituierten Pentadienaldehyds (1) → (2) über die bityklische α -Pyranform (3) verläuft. Diese läßt sich zwar nicht direkt in meßbarer Konzentration nachweisen, sie kann jedoch als Diels-Alder-Addukt mit TCNE abgefangen werden.

In der Erwartung, das Pyran (3) durch Lichteinwirkung bei tiefer Temperatur darstellen zu können², wurde der Aldehyd (1) bzw. (2) in einem Pyrexgefäß bei -70° bestrahlt. In Äther oder CCl₄ tritt hierbei rasche *cis-trans*-Isomerisierung ein. Im photostationären Gleichgewicht beträgt der Anteil an *trans*-Aldehyd (2) je nach der Natur des Lösungsmittels zwischen 80 und 90%. Bei längerem Bestrahlen bildet sich aus dem Aldehydgemisch ein einheitliches Photoprodukt, das beim Erwärmen auf Zimmertemperatur in quantitativer Reaktion *trans*-Aldehyd (2) zurückliefert. Das labile Photoprodukt läßt sich bei -20° als blaßgelbes Öl isolieren, welchem auf Grund der spektralen Daten und der chemischen Umsetzungen die Ketenstruktur (4) zugeordnet werden kann [IR-Spektrum (CCl₄): 2100 cm⁻¹ (C=C=O); NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 1,4 bis 2,0 m, 4H (gesättigte CH₂), 2,0 bis 2,6 m, 4H (*allyl*-CH₂), 3,30 d, 2H und 5,38 t, 1H (*J* = 7 Hz) (=CH-CH₂-), 7,15 s, breit, 5H (Phenyl-H)]; UV-Spektrum (Äther): Endabsorption unterhalb 280 nm]. Werden während oder nach der Bestrahlung H-aktive Verbindungen, wie Alkohole oder Amine, zugesetzt, so bildet sich ein Gemisch der durch 1,2- und 1,4-Addition entstandenen Addukte (5) und (6); hierbei überwiegt jeweils das unkonjugierte Isomere (5). Auf diese Weise sind die Ester bzw. Säureamide (5, a-d) und (6, a-d) dargestellt worden³.

Bestrahlung einer ätherischen Lösung des Ketens (4) während längerer Zeit mit dem Licht eines Hg-Niederdruckbrenners liefert ein sauerstofffreies Produkt der Zusammensetzung C₁₄H₁₆ in einer Ausbeute von 42%. Die Struktur (7) für diese Verbindung ergibt sich aus



den spektroskopischen Daten [UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 238 nm, $\epsilon = 23000$; NMR-Spektrum (CCl₄): $\delta = 1,5$ bis 1,9 m, 2H (gesättigte CH₂), 2,0 bis 2,5 m, 4H (*allyl*-CH₂), 3,42 d, 2H und 5,25 t (breit), 1H (*J* = 7,8 Hz) (=CH-CH₂-), 5,6 bis 6,7 breit, 2H (-CH=CH-), 7,15 s, 5H (Phenyl-H)] sowie aus ihrer Überführung in authentisches 2-Phenyläthyl-cyclohexan⁴ bei der Hydrierung über Palladium auf Kohle. Die Bildung des Olefins (7) aus dem Keten (4) läßt sich erklären durch photolytisch bewirkte Decarbonylierung, wobei möglicherweise intermediär das Carben (8) auftritt⁵.

Auffallend sind die milden Bedingungen, unter welchen der Aldehyd (2) aus dem Keten (4) zurückgebildet wird. Für diese thermische (1,5)-sigmatropische Reaktion, welche über mehrere Halbwertszeiten streng nach der ersten Ordnung verläuft, werden in Äther bei 3,2°, 16,5° und 30,2° Geschwindigkeitskonstanten von 0,816, 2,87 und $10,96 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ gemessen. Daraus berechnen sich die folgenden Aktivierungsparameter: $\Delta H^\ddagger = 16,6 \pm 0,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -17,5 \pm 1,5 \text{ e.E.}$ Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie ist charakteri-

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln. Vorläufige Mitteilung.

¹ P. SCHIESS, H. L. CHIA und CHR. SUTER, *Tetrahedron Letters* 1968, 5747.

² K. R. HUFFMAN und E. F. ULLMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5629.

³ Alle erwähnten, bei Zimmertemperaturen stabilen, neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte.

⁴ Dargestellt durch Grignard-Addition von Phenyläthylbromid an Cyclohexanon, gefolgt von Wasserabspaltung und Hydrierung.

⁵ Vgl. hierzu: C. D. GUTSCHE und J. W. BAUM, *Tetrahedron Letters* 1965, 2301.

stisch für einen intramolekularen Reaktionsverlauf. Der im Vergleich zu 1,5-Wasserstoffverschiebungen in andern *cis*-Dienylsystemen⁶ bemerkenswert niedrige Wert der Aktivierungsenthalpie läßt sich erklären durch den

⁶ W. R. ROTH, *Chimia* 20 (1966) 229.

⁷ Vgl. z.B. die thermische Isomerisierung von 2,6-Dimethyloctatrien-2,3,5 zu 2,6-Dimethyloctatrien-2,4,6 bei 115° (K. J. CROWLEY, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 17).

hohen imkumulierten Doppelbindungssystem des Edukts gespeicherten Energiebetrag⁷.

Der Firma J. R. Geigy AG sowie dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 5037-2) sei für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt.

P. SCHIESS und CHR. SUTER

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

Die instrumentelle aktivierungsanalytische Bestimmung von Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in Gesteinen*

Summary

The determination of Al, Mg, Ca, Na, Mn und V in rocks by instrumental neutron activation analysis is described. The method involves a reactor irradiation with a pneumatic transfer system, a measurement of the γ -ray spectrum with a NaJ-crystal and a least square analysis of the spectrum by computer; each step takes at most a few minutes, and no chemical reprocessing is required. Details of the method and some typical results are given.

Einleitung

Die Aktivierungsanalyse ist eine Methode der Elementaranalyse, bei der das nachzuweisende Element einer Kernreaktion unterworfen wird. Die Größe der dabei induzierten Radioaktivität ist ein Maß für die Menge des gesuchten Elementes.

Falls eine Probe mehr als ein Element enthält, stellt sich das Problem, die gesuchte Aktivität von den übrigen Aktivitäten zu trennen, was auf zwei Arten geschehen kann: Entweder macht man von den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der verschiedenen Radionuklide Gebrauch und trennt diese auf chemischem Wege oder man stützt sich auf die unterschiedlichen physikalischen Charakteristiken der von den verschiedenen Radionukliden emittierten Strahlung und versucht, eine bestimmte Strahlung selektiv in Gegenwart aller übrigen Strahlung zu erfassen; für diese letzte Methode hat sich der Begriff der instrumentellen Aktivierungsanalyse eingebürgert.

Die instrumentelle Aktivierungsanalyse besitzt zwei Merkmale, welche der chemischen Methode fehlen: Erstens kann sie ohne Auflösen der Probe durchgeführt werden, d.h. sie arbeitet zerstörungsfrei, und zweitens ist sie wegen des Wegfallens aller chemischen Operationen in bezug auf die Arbeitszeit weniger aufwendig.

Von den vielen physikalischen Eigenschaften, welche zur Charakterisierung und zur Unterscheidung der induzierten Radioaktivität zur Verfügung stehen, werden in der Praxis der instrumentellen Aktivierungsanalyse –

abgesehen von Spezialfällen – nur die Halbwertszeit und die Energie der emittierten γ -Strahlung gebraucht. Diese beiden Größen gestatten im Prinzip eine eindeutige Charakterisierung eines Radionuklides.

Bestrahlung, Messung und Berechnung

Bei der Bestrahlung von Gesteinsproben treten gewisse interessante Isotope mit Halbwertszeiten von nur einigen Minuten auf, was eine Messung der Proben sehr kurz nach Bestrahlungsende bedingt. Um dies sicherzustellen, haben wir ein pneumatisches Transfersystem gebaut¹, mit dem wir die Probe aus dem Laboratorium direkt in die Bestrahlungsposition des Saphir-Reaktors und von dort wieder in das Laboratorium zurückschießen können. Die Probe braucht für die 120 m lange und 10 m Höhendifferenz aufweisende Strecke eine Laufzeit von 7 sec. Die Bestrahlungskapsel wird nach ihrer Rückkehr ins Laboratorium zur Entnahme der Proben geöffnet. Das erfolgt so schnell, daß mit der Zählung der Probe bereits 45 sec nach Bestrahlungsende begonnen werden kann.

Die Energien und Intensitäten der emittierten γ -Strahlung wurden mit einem Mehrkanalanalysator registriert, welcher mit einem NaJ-Kristall ausgerüstet war. Abb. 1 zeigt das γ -Spektrum eines bestrahlten Meteoriten. Die an und für sich energiemäßig sehr scharf definierte γ -Strahlung erscheint darauf als Linien mit einer recht beträchtlichen Breite. Diese Linienverbreiterung ist apparativ bedingt und bedeutet eine Verschlechterung der experimentellen Voraussetzungen. Um trotzdem ein Maximum an Informationen aus unseren γ -Spektren zu erhalten, wurde eine mathematische Methode (die lineare Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate²) zu Hilfe gezogen. Dabei geht man von der Tatsache aus, daß bei einem komplexen Spektrum

¹ A. WYTTEBACH, H. WEITZE und H. DULAKAS, Die pneumatische Bestrahlungsanlage (Rohrpost) Radiochemie-Saphir, interner Bericht *TM-CH-98* (1968).

² E. SCHONFELD, Alpha—a computer program for the determination of radioisotopes by least-squares resolution of the gamma-ray spectra, *ORNL-3810* (1965).

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 28. September 1968 in Einsiedeln. Vorläufige Mitteilung.

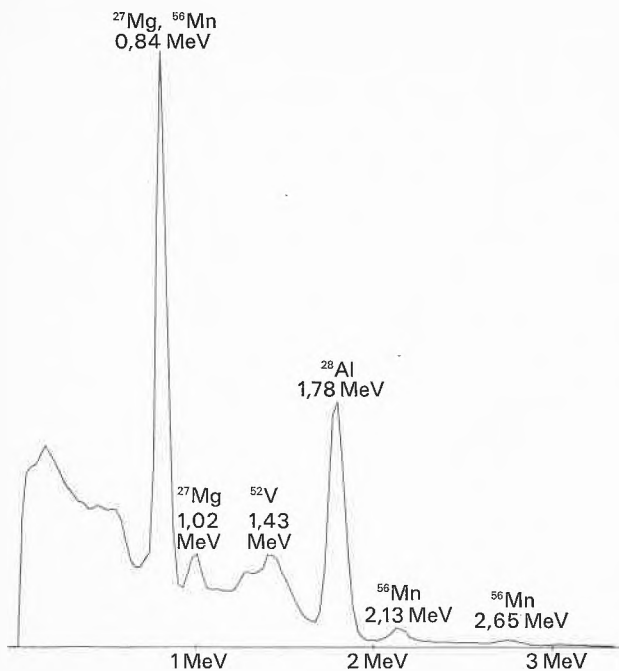


Abb. 1. γ -Spektrum einer bestrahlten Gesteinsprobe
 Probe: Bruderheim, 23 mg
 Bestrahlungsdauer: 10 sec
 Meßbeginn: 6 min nach Bestrahlungsende
 Meßdauer: 1 min

der Inhalt eines jeden Kanals durch die lineare Summe der Einzelkomponenten gegeben ist:

$$z_i = a_i A + b_i B + \dots$$

mit z_i = Impulszahl des komplexen Probespektrums im i -ten Kanal,
 a_i = Impulszahl des Bibliotheksspektrums der Komponente a im i -ten Kanal,
 A = Verhältnis der Menge der Komponente a im Probespektrum zu ihrer Menge im Bibliotheksspektrum,

z ist die gemessene Größe,
 $a, b, c \dots$ sind vorzugeben, und
 $A, B, C \dots$ sind die gesuchten Größen.

Falls die Anzahl i der Kanäle gleich groß wie die Anzahl der Komponenten ist, kann das resultierende Gleichungssystem exakt gelöst werden. Im allgemeinen ist jedoch die Anzahl der Komponenten kleiner als die Anzahl der Kanäle; das resultierende Gleichungssystem ist somit überbestimmt. Die Größen $A, B, C \dots$ werden dann durch die Ausgleichsrechnung bestimmt, wodurch auch die statistische Unsicherheit, mit der z bzw. $a, b, c \dots$ behaftet sind, berücksichtigt werden kann.

Diese Auswertungsmethode ist recht empfindlich. Abb. 2 zeigt die Differenzen, welche zwischen dem gemessenen und dem von der Rechenmaschine als beste Lösung ermittelten Spektrum bestehen. Diese sind derart mit der zu erwartenden statistischen Unsicherheit normiert, daß ein Quotient von etwa 1 entstehen sollte. Dies wird im oberen Differenzspektrum nicht erreicht. Der Grund liegt darin, daß zwei im Probespektrum vorhandene Komponenten (La und Eu) übersehen wurden, da sie in der betreffenden Probe (Zementmehl) nur einen

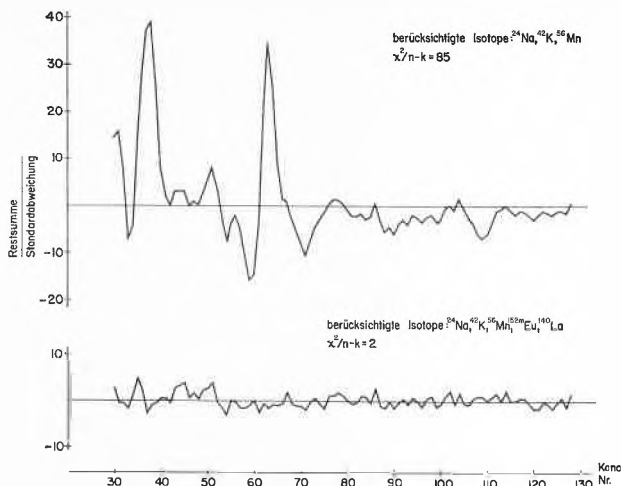


Abb. 2. Differenzspektrum

kleinen Bruchteil der Gesamtaktivität darstellen und außerdem hier nicht *a priori* zu erwarten sind. Nach der Identifizierung der fehlenden Isotope konnten diese in die Auswertung mit eingeschlossen werden, wodurch die Übereinstimmung zwischen dem experimentell gemessenen Spektrum und der von der Rechenmaschine vorgeschlagenen Lösung die statistisch erwartete Güte erreicht (unteres Differenzspektrum).

Die erfolgreiche Durchführung der Zerlegung von γ -Spektren setzt eine sehr große Stabilität des verwendeten γ -Spektrometers voraus. Darunter ist die Forderung zu verstehen, daß eine bestimmte γ -Linie immer genau an derselben Stelle eines Spektrums erscheint, unabhängig von allen Einflüssen, welche dieser Stabilität entgegenwirken, wie Differenzen in der Zählrate zwischen zwei Präparaten, Schwankungen in der Temperatur, usw. Bei uns wurde dafür ein neuartiger Stabilisator entwickelt^{3,4}, der sicherstellt, daß eine γ -Linie mit einem

Tabelle 1. Bei der Aktivierungsanalyse von Gesteinen häufig auftretende Isotope

Aktiviertes Element	Gemessenes Isotop	Halbwertszeit	E_γ (MeV)	Aktivität*
Al	²⁸ Al	2,24 m	1,78	150
V	⁵² V	3,76 m	1,44	1000
Ti	⁵¹ Ti	5,8 m	0,32	0,4
Ca	⁴⁹ Ca	8,8 m	3,1	0,13
Mg	²⁷ Mg	9,5 m	0,84	1,0
Mn	⁵⁶ Mn	2,58 h	0,84	100
K	⁴² K	12,5 h	1,53	0,02
Na	²⁴ Na	15,0 h	1,37	0,6

* Aktivität pro Gramm bestrahltes Element im Photopeak bei Bestrahlungsende nach einer Bestrahlung von 10 sec in einem Fluß von $1,6 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (in Einheiten von 10^7 c.p.m.).

³ A.M. COMUNETTI, *Nucl. Instr. Methods* 37 (1965) 125.

⁴ A. WYTTENBACH, A.M. COMUNETTI und H. WEITZE, Erfahrungen mit einem stabilisierten γ -Spektrometer, interner Bericht TM-CH-92 (1967).

Tabelle 2. Referenzprobe W-1 (Diabas)

Element	Na	Mg	Al	Ca	V	Mn
Literaturwert (Zitat)	1,60% ⁵	3,93% ⁵	7,91% ⁵	7,80% ⁵	246 p.p.m. ⁶	1328 p.p.m. ⁷
Mittelwert, exp.	1,63%	3,72%	7,92%	7,63%	256 p.p.m.	1345 p.p.m.
Anzahl Proben	4	4	11	4	4	4
$\sigma_{rel. exp.}$ (%)	$\pm 1,7$	$\pm 7,5$	$\pm 2,3$	$\pm 1,1$	$\pm 2,4$	$\pm 0,9$
Abweichung, rel. (%)	+ 1,9	- 5,3	+ 0,2	- 2,8	+ 4,0	+ 1,3
$\sigma_{rel. theor.}$ (%)	$\pm 1,1$	± 12	$\pm 0,5$	$\pm 5,8$	$\pm 5,0$	$\pm 1,0$
Einwaagen:	etwa 10 mg			σ ist die Standardabweichung einer Einzelprobe,		
Bestrahlungsdauer:	10 sec für Mg, Al, Ca, V			ausgedrückt in Prozent des Mittelwertes		
	30 sec für Na, Mn					
Neutronenfluß:	$1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$					

Tabelle 3. Meteorit Elenovka (L-Chondrit)

Element	Na	Mg	Al	Ca	V	Mn
Gehalt, exp.	0,733%	16,3%	1,17%	1,0%	75 p.p.m.	2725 p.p.m.
$\sigma_{rel. exp.}$ (%)	$\pm 1,3$	$\pm 1,1$	$\pm 1,0$	± 11	$\pm 1,9$	$\pm 0,9$
$\sigma_{rel. theor.}$ (%)	$\pm 0,8$	± 3	$\pm 0,9$	± 20	$\pm 5,5$	$\pm 0,4$
Anzahl der Proben:	4					σ ist die Standardabweichung einer Einzelprobe,
Einwaagen:	etwa 20 mg					ausgedrückt in Prozent des Mittelwertes
Bestrahlungsdauer:	10 sec für Mg, Al, Ca, V					
	30 sec für Na, Mn					
Neutronenfluß:	$1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$					

Tabelle 4. Zementrohmehl

Element	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Mn
Gehalt, exp.	175 p.p.m.	0,78%	0,736%	0,51%	30,9%	16 p.p.m.	296 p.p.m.
$\sigma_{rel. exp.}$ (%)	$\pm 0,7$	± 16	$\pm 2,2$	$\pm 0,6$	$\pm 0,9$	± 9	$\pm 0,8$
$\sigma_{rel. theor.}$ (%)	$\pm 2,2$	± 16	$\pm 1,0$	$\pm 1,4$	$\pm 1,0$	± 17	$\pm 0,5$
Anzahl der Proben:	4						σ ist die Standardabweichung einer Einzelprobe,
Einwaagen:	etwa 20 mg						ausgedrückt in Prozent des Mittelwertes
Bestrahlungsdauer:	30 sec für Mg, Al, Ca, V, Mn						
	20 min für Na, K						
Neutronenfluß:	$1,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$						

Spielraum von nur 7/100 Kanälen an immer derselben Stelle des Spektrums auftritt.

Zwei Gruppen von Größen bestimmen die Nuklide, welche nach einer Bestrahlung von Gesteinsproben zum γ -Spektrum beitragen: einerseits die in der Probe vorkommenden Elemente und ihr mengenmäßiges Verhältnis zueinander und andererseits kernphysikalische Größen, wie Isotopenhäufigkeit, Einfangsquerschnitt, Halbwertszeit und Zerfallsschema. Tabelle 1 zeigt die hier interessierende Größe, welche sich aus den Kerndaten herleitet, nämlich die Aktivität pro Gramm des bestrahlten Elementes. Diese Größe schwankt sehr stark, was bedeutet, daß die Empfindlichkeit der Methode nicht für jedes Element gleich groß ist.

⁵ C.O. INGAMIELLS und N.H. SUHR, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963) 897-910.

⁶ D.M. KEMP und A.A. SMALES, *Anal. Chim. Acta* 23 (1960) 397-410.

⁷ O. JOHANSEN und E. STEINNES, *Anal. Chim. Acta* 40 (1968) 201-5.

Resultate und Diskussion

Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 2 bis 4 zusammengestellt. Tabelle 2 zeigt unsere Resultate von der Analyse des Gesteinsstandards W-1. Dabei ist σ die Standardabweichung einer Einzelprobe, ausgedrückt in Prozenten des Mittelwertes, und zwar bezeichnet σ (experimentell) die im effektiven Experiment erzielten Werte, während σ (theoretisch) die Werte bezeichnet, welche allein auf Grund der Zählstatistik erhalten werden sollten. Die gefundenen experimentellen Standardabweichungen sind vertretbar klein, mit Ausnahme derjenigen des Mg, dessen Bestimmung durch Mn gestört wird. Die Abweichung zwischen dem experimentellen Wert und dem Literaturwert ist nur im Falle des V wesentlich größer als die experimentelle Streuung eines Einzelwertes, was wir als Beweis dafür nehmen möchten, daß die Methode frei von systematischen Fehlern ist.

Tabelle 3 zeigt die Resultate für einen Steinmeteoriten; hier liegen keine zuverlässigen Vergleichsanalysen vor, so daß wir uns auf eine Angabe der Reproduzierbarkeit (ausgedrückt durch die experimentelle relative Standardabweichung) beschränken müssen. Die erzielte Reproduzierbarkeit darf für die Elemente Na, Al und Mn als ausgezeichnet angesehen werden. Interessant ist die Feststellung, daß die Mg-Bestimmung hier besser gelingt als im Diabas W-1, weil das Verhältnis von Mg zu Mn im Meteoriten günstiger liegt. Ca liegt mit seinem Gehalt von etwa 1% offensichtlich an der Empfindlichkeitsgrenze.

Ganz anders liegen die Dinge schließlich beim Zementrohmehl, dessen Daten in Tabelle 4 wiedergegeben sind. Hier ist ein hoher Ca-Gehalt mit einem tiefen Mn-Gehalt kombiniert, was zu einer sehr guten Reproduzierbarkeit bei der Ca-Bestimmung führt. Bei dieser Probe gelingt auch die Bestimmung von Na, Al, K und Mn mit einer guten Reproduzierbarkeit.

A. WYTTENBACH und H. DULAKAS

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung
Würenlingen (Schweiz)

Séparation sélective de radioisotopes à courte période par échange redox sur le mercure; application au dosage de l'argent*

Summary

A new separation method for elements is proposed which is based on redox exchange on mercury. This method can be very selective. Its application to the separation of silver is described.

A. Principe

Partant des travaux effectués notamment par MEINKE et coll.¹ sur les échanges amalgamiques, nous avons développé une méthode de séparation rapide et sélective, consistant à réduire l'élément à extraire à l'état métallique et à l'amalgamer. L'extraction de l'or et du platine peut se faire par simple agitation de la phase aqueuse contenant leurs ions en présence de mercure métallique, ce dernier étant à la fois solvant et réducteur². L'argent n'est réduit quantitativement par le mercure qu'en présence d'un complexant de ce dernier, dont le rôle est d'abaisser le potentiel redox du couple Hg^{2+}/Hg^0 . Pour que la réduction et par là même l'extraction soit quantitative, il faut que la différence de potentiel $\Delta E = E^{Ag} - E^{Hg}$ soit au moins de 0,1 v.

Nous avons étudié l'extraction de l'argent dans les milieux suivants: OH^- , chlorure, acétate, ammoniacque, thiocyanate, EDTA et éthylènediamine.

Conditions de l'expérience

- $[Ag^+]_i = 0,2$ à $20 \mu g/ml$.
- Volume de la phase aqueuse: 0,5 à 9 ml.
- Volume de la phase mercurique: 0,3 à 0,5 ml.
- Agitation mécanique (vibreux du type «Chémap») ou manuelle.

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Einsiedeln am 28. September 1968.

¹ W. W. MEINKE et coll., *Talanta* 3 (1959) 298.

² E. LOEPFE, D. MONNIER et W. HÆRDI, *Z. anal. Chem.* 221 (1966) 109.

Pour chaque milieu nous avons fait une étude théorique, comprenant une détermination des $\alpha_{M(L)}$ selon RINGBOM³ (mesure du degré de complexation du cation du métal M par un ligand L) et la détermination des potentiels redox de l'argent et du mercure. L'extraction de l'argent par le mercure est quantitativement possible dans les divers milieux complexants étudiés. La vitesse d'extraction ne dépend pratiquement pas de la quantité d'argent à extraire, mais elle varie fortement avec la concentration en complexant. En milieu bromure 1 M par exemple, l'argent est quantitativement extrait après moins de 15 sec, alors qu'en milieu bromure $5 \cdot 10^{-2}$ M il faut environ 10 min.

La sélectivité de la méthode est grande. Pour empêcher les cations des métaux dont le potentiel redox est proche de celui de l'argent d'être réduits, il suffit de les complexer fortement en même temps que le mercure. Si plusieurs éléments ont été amalgamés, on peut les réextraire sélectivement de la phase mercurique par réoxydation, ce qui permet en même temps leur dosage chimique ou physico-chimique. La réextraction de l'argent est possible quantitativement en milieu complexant cyanure (complexant fort de Ag^+) ou thiocyanate 6 M et plus, en présence d'un oxydant qui peut être soit du mercure ionique, soit de l'oxygène. La vitesse de réextraction dépend également de la concentration du complexant, elle est de 30 sec en milieu CN^- 2M ou SCN^- 9M.

B. Applications

1. Dosage de l'argent dans une galène (minerai à base de sulfure de plomb).

On procède de la manière suivante:

- Mise en solution du minerai dans l'acide chlorhydrique concentré.

³ A. RINGBOM, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience, 1963.

- Ajustage du pH à environ 7.
- Adjonction d'EDTA, complexant du plomb permettant de le solubiliser et en même temps d'abaisser son potentiel redox, afin d'éviter sa réduction par le mercure.
- Extraction de l'argent en présence d'éthylènediamine, complexant de Hg^{+2} .
- Réextraction de l'argent amalgamé en milieu CN^- 2M ou SCN^- 9M, en présence d'oxygène.
- Dosage de l'argent par activation neutronique, ou par absorption atomique.

2. Dosage de l'argent dans un alliage d'or jaune (or - argent - cuivre).

- Mise en solution dans l'eau régale (HNO_3/HCl 1:3). L'excès de HNO_3 est décomposé par un excès de HCl concentré.
- Ajustage du pH à environ 4.
- Extraction simultanée de l'or et de l'argent par le mercure en milieu Cl^- 1,2 M. La goutte de mercure est lavée successivement avec une solution de Cl^- 1,2 M et avec une solution de NH_4OH 0,1 M. Le cuivre reste en solution.

- Réextraction de l'argent amalgamé en milieu SCN^- 9M; l'or reste dans l'amalgame. L'or peut être ré-extrait en milieu CN^- 2M, en présence de mercure ionique ou d'oxygène. L'argent et l'or sont dosés dans les solutions de réextraction, soit par activation neutronique, soit par absorption atomique.

C. Conclusion

En choisissant des complexants plus forts du mercure (par exemple I^-), il est possible d'appliquer cette méthode de séparation à des éléments ayant un potentiel redox plus bas que l'argent (cuivre, bismuth⁴). Les éléments moins nobles, tels que par exemple le plomb, doivent être réduits par un couple réducteur (par exemple Cr^{+3}/Cr^{+2}) pour être extraits ensuite par le mercure. En choisissant judicieusement le réducteur et le milieu, et en opérant si nécessaire une réextraction, il est possible de rendre cette méthode très sélective, même pour des éléments moins nobles que l'argent.

A. BAUMGARTNER, W. HÆRDI et D. MONNIER
Institut de Chimie Minérale et de Chimie Analytique de l'Université, Ecole de Chimie, 1211 Genève 4

⁴ D. MONNIER, P. GROSS et W. HÆRDI, *Z. anal. Chem.* 236 (1968) 519.

Pseudorotationen bei spirozyklischen Phosphoranen*

Summary

The free energies of activation of the pseudorotational processes in some organyl-bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)-phosphoranes are evaluated by temperature-dependent ¹H-NMR-spectroscopy. The energy barriers range from $\Delta F_{-48}^\ddagger = 11.9$ kcal/mol (organyl = β -naphthyl) to $\Delta F_{+54}^\ddagger = 17.1$ kcal/mol (organyl = α -naphthyl) and show significant dependence on the steric requirements of the organyl-group. By combining these results with other published work it is shown, that the most stable conformations of these phosphoranes are chiral trigonal bipyramids which equilibrate over a tetragonal pyramidal transition state.

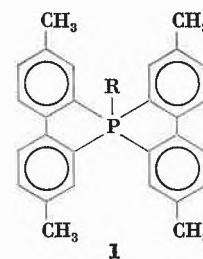
Polarimetrische Untersuchungen haben gezeigt, daß Bis-(2,2'-biphenylyl)-organyl-phosphorane in enantiomeren trigonal-bipyramidalen Konformationen (TBP) vorliegen, die bei Raumtemperatur rasch miteinander äquilibrieren^{1a-c}.

Aus der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren² geeignet substituierter Spirophosphorane 1 sind nun auch Werte für die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger dieser Pseudorotationsprozesse ermittelt worden.

* Eingang: 11. Oktober 1968.

¹ a) D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.* 99 (1966) 3628, b) 99 (1966) 3642, c) 99 (1966) 3660.



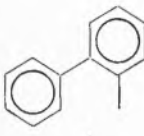
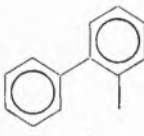
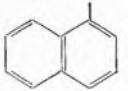
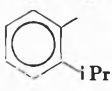
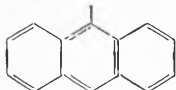
² D. HELLWINKEL, *Angew. Chem.* 78 (1966) 749, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 5 (1966) 725.



$\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebungen für langsame Pseudorotation ($\pm 0,3$ Hz). T_c = Koaleszenztemperatur (± 2 bis 3°). ΔG_c^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie bei T_c ($\pm 0,2$ bis $0,4$ kcal/Mol). In Klammer sind die aus publizierten Daten³ für die jeweilige T_c errechneten Werte des 1-Isopropylphenyl-Derivates angegeben. Fehler der chemischen Verschiebungen: $\pm 0,02$ p.p.m. Die Messungen bei Normal- ($\leq +35^\circ$) und Tieftemperatur wurden in $CS_2/Pyridin = 3/2$ durchgeführt ($c = 0,1$ bis $0,25$ Mol/Liter). Zu Hochtemperaturmessungen wurde in Brombenzol gelöst.


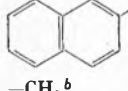
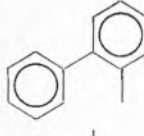
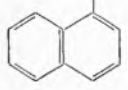
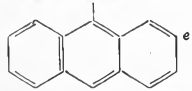
Tabelle 1 lehrt, daß bei Phosphoranen 1 die chiralen trigonal-bipyramidalen Konformationen bei unterschiedlichen Temperaturen soweit stabilisiert sind, daß im Protonenresonanzspektrum verschiedene Methylsignale auftreten können, die den an den axialen und äquatorialen

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten und freie Aktivierungsenthalpien für Bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)-organyl-phosphorane 1

Organyl R =	Signalzahl bei +35°C (τ)	Signalzahl, τ, bei T	T (°C)	Δν (Hz)	T _c (°C)	ΔG _c [‡] (ΔG _c [‡] err. ³)
	1 (7,91)	1 (7,99)	- 60° ^a	-	-	-
	1 (7,95)	2 (8,07; 7,97)	- 54°	~ 6 ^b	- 48°	< 11,9 (18,4)
-CH ₃	1 (7,78)	2 (8,00; 7,68)	- 60°	19,3	- 26°	12,5 (18,2)
-C ₂ H ₅	1 (7,78)	2 (7,98; 7,65)	- 60°	19,7	- 4°	13,6 (18,0)
-CH ₂ Ø	1 (7,80)	2 (8,03; 7,69)	- 60°	20,4	- 36°	12,0 (18,3)
	1 (8,00) ^c	2 (8,03; 7,83)	+ 20°	10,5	+ 30° ^d	15,8 (17,7)
	1 (7,91, breit)	4 (8,05; 7,97; 7,87; 7,79)	- 30°	5	+ 20° ^d	15,7 (17,8)
	2 (8,18; 7,99) ^e	1 (8,14)	+ 120°	11,3	+ 54°	17,1 (17,6)
	4 -	1 -	+ 130°	-	-	E _a = 20,8 ³ log A = 15
	2 (8,14; 7,91) ^f	-	-	13,8	-	-

a: Signal schwach verbreitert. b: noch keine vollständige Aufspaltung. c: + 100°. d: ± 5°. e: - 60°, bei + 35° ist die Dublettaufspaltung nicht vollständig (6 Hz). f: reines CS₂ als Solvens. Wegen der Instabilität des 9-Anthrylderivates konnte hier noch kein ΔG_c[‡] ermittelt werden.

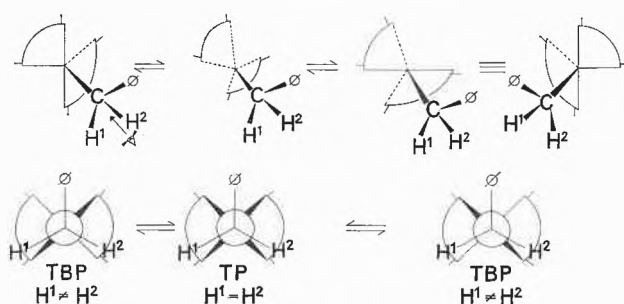
Tabelle 2. Synthesen und Eigenschaften von Spirophosphoranen 1

R	Methode	Roh- ausbeute	Schmp. ^a	Kristallisiert aus	Berechnet			Gefunden		
					C	H	P	C	H	P
	A B	93 70	219-220	THF/Ät.	87,15	6,24	6,61	87,01	6,52	6,52
	A	74	210-212	THF/Ät.	88,00	6,03	5,97	87,73	6,14	6,01
-CH ₃ ^b	A	87	209-210	Aceton	85,68	6,69	7,62	85,48	6,53	-
-C ₂ H ₅ ^c	B	83	186-189	Aceton	85,68	6,95	7,36	85,39	6,92	7,46
-CH ₂ Ø ^d	B	83	146-148	Äther	87,10	6,48	6,42	87,05	6,41	6,48
	A	64	215-216	Aceton	88,20	6,11	5,69	88,26	6,41	5,68
	A	96	200-203	Aceton	88,00	6,03	5,97	88,06	6,30	6,05
	A	40	~ 164 ^f	THF/Ät.	88,70	5,85	5,45	88,57	5,68	5,41

a: unkorrigiert. b: τ H₃C-P = 7,99; J_{HCP} = 10,8 Hz. c: τ H₃CCP = 9,07; J_{HCCP} = 22 Hz; J_{HCCH} = 7,5 Hz. d: τ ØCH₂P = 6,29; J_{HCP} = 10,8 Hz; τ ØCH_AH_BP (-60°) = 5,9; 6,7 J_{H_AH_B} (-60°) = 10 Hz. e: gelbe Kristalle. f: Umlagerung zu einem Isomeren. Ät. = Äthanol.

Phenylresten befindlichen Methylgruppen zukommen (Abb. 1). Stellt man die aus den Aufspaltungstemperaturen errechneten ΔG_c^\ddagger -Werte den entsprechenden Daten des 1-Isopropyl-phenyl-Derivates³ gegenüber, so zeigt sich, daß die Energieschwelle für den Umklappvorgang mit zunehmender Sperrigkeit der Reste R ansteigt.

Für R = Benzyl läßt sich außerdem bei tiefen Temperaturen die Ungleichwertigkeit der beiden benzyli-schen Wasserstoffe in der Nachbarschaft der chiralen trigonalen Bipyramide feststellen^{3,4}, was man anhand einer modifizierten, der Koordinationszahl 5 am Phosphorzentrum angepaßten Newman-Projektion verdeutlichen kann⁵.



Daß im Falle R = 2-Biphenyl bei tiefen Temperaturen ein Quartett von gleichintensiven Methylsignalen beobachtet wird, beweist, daß hier nicht nur die Pseudorotationen, sondern auch die Rotationen der Biphenyl-Gruppe um die P-C-Bindung eingeschränkt sind. Bei vorsichtigem Abkühlen kann man eine primäre Aufspaltung zu einem Dublett realisieren.

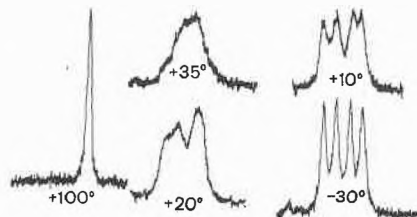
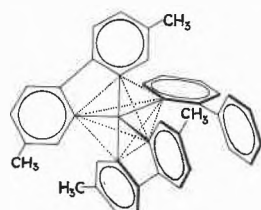


Abb. 1. NMR-Spektren für 1 mit R = 2-Biphenyl

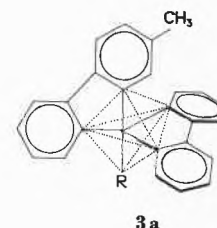
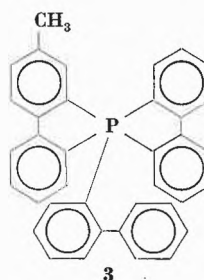
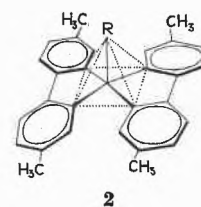
Auch für R = 1-Naphthyl war eigentlich ein Methylprotonen-Quartett zu erwarten, da die 1-Naphthyl-Gruppe in ihrer freien Drehbarkeit mindestens ebenso stark wie die 2-Biphenyl-Gruppe behindert ist. Daß hier nur ein Methyl-Dublett beobachtet wird, dürfte auf

³ Vgl. G. M. WHITESIDES und M. BUNTING, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6801.

⁴ Analoge Diastereotopieeffekte wurden auch bei Verbindungen des pentakoordinierten Arsens festgestellt. D. HELLWINKEL und B. KNABE, vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Hamburg 1968. B. KNABE, Diplomarbeit, Heidelberg 1968.

⁵ Daß die benzyli-schen Protonen bei tiefen Temperaturen in Form je eines Triplets erscheinen, rührt von der zufälligen Gleichheit der geminalen H-H-Kopplung mit der H-C-P-Kopplung her.

der zufälligen Koinzidenz der chemischen Verschiebungen zweier Methylgruppen-Sorten beruhen. Wenn R = Phenyl, scheinen die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Methyl-Protonen-Signale selbst bei -60° zu gering für eine Aufspaltung zu sein. Aus der Verbreiterung des Signals bei -60° und dem Vergleich mit den übrigen Spirophosphoranen darf man jedoch schließen, daß auch das Phenylderivat bei tiefen Temperaturen in seinem Pseudorotationsvermögen beeinträchtigt wird.



Für die in dieser Arbeit beschriebenen Pseudorotationsprozesse kommt nur der Verlauf über *tetragonal-pyramidale Übergangszustände*^{1a-c, 2} (TP) 2 in Frage, da die Alternative, das transitionäre Auftreten einer *achiralen trigonalen Bipyramide*, entsprechend 3a, u. a. auch wegen der unter den Bedingungen der NMR-Messungen

(bis etwa $+60^\circ$) beobachteten Konfigurationsstabilität des optisch aktiven Phosphorans 3^{1b, 6} ausgeschlossen werden kann.

Eine Zuordnung der Methylprotonensignale zu äquatorialen bzw. axialen Positionen ist vorläufig zumindest für die Alkylspirophosphorane (siehe Tabelle 1) sinnvoll, da diese übereinstimmend je ein Signal im normalen

⁶ Sowohl Phosphoran 3 als auch ein vergleichbares Produkt mit zwei Methylgruppen in 4,4'-Stellung am gleichen Biphenylylen-Rest zeigen wie 1 (R = 2-Biphenyl) im ¹H-NMR-Spektrum ein Methylquartett bei tiefen Temperaturen. Entsprechende Ergebnisse wurden bei analogen Arsen- und Antimonverbindungen erhalten.

Tolyprotonenbereich und ein Signal bei wesentlich höherem Feld aufweisen. Anhand von Abb. 1 und Kalottenmodellen läßt sich demonstrieren, daß die an den äquatorialen Phenylgruppen befindlichen Methylreste innerhalb des Abschirmbereichs der axialen Phenylgruppen liegen und somit bei höherer Feldstärke absorbieren sollten. Für die Derivate mit $R = \text{Aryl}$ scheinen ähnliche Gesetzmäßigkeiten zu gelten, wenn auch hier wegen der nicht ohne weiteres abschätzbaren Abschirmeffekte der zusätzlichen, beweglichen Arylreste bei endgültigen Signalzuordnungen mehr Vorsicht an Platze ist.

Frau G. RISSMANN gilt mein herzlicher Dank für die sorgfältige Durchführung der Kernresonanzmessungen.

Herrn Dr. A. MANNSCHRECK danke ich vielmals für die zahlreichen anregenden Diskussionen zu diesem Thema.

Beschreibung der Versuche: Alle Substanzen wurden nach bereits publizierten Vorschriften^{1b,c,7} aus Bis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)-phosphoniumjodid und Lithiumorganyl (A) bzw. Grignard-Verbindung (B) hergestellt (siehe Tabelle 2). NMR-Gerät: Varian A 60.

DIETER HELLWINKEL

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg (BRD)

⁷ D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.* 98 (1965) 576.

Synthese eines Push-Pull-Cyclobutadiens*

Summary

The synthesis of a cyclobutadiene stabilized by two dimethylamino- and two methoxycarbonyl-groups is reported, proceeding by reaction of two eq. of methyl 3-(dimethylamino)propionate with one eq. of HBF_4 to a cyclic cyanine salt, followed by elimination with $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$.

Äthinylogen Säureamiden (1) kommt im Hinblick auf die Synthese von Push-Pull-Cyclobutadienen (2) besonderes Interesse zu. Sie lassen sich einfach und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden vinylogenen Verbindungen gewinnen¹; ihre thermische Stabilität nimmt in der Reihe (1a) < (1b) < (1c) zu.

Zyklisierungsversuche über die Stufe (3) zu (4) nach der von VIEHE² bei Inaminen entwickelten Methode gelingen nicht, da die durch Addition von HCl oder Essigsäure an (1) gewonnenen Verbindungen (3) bevorzugt eine Umlagerung zu den energetisch günstigeren Säureamiden (5) eingehen³.

Aussichtsreich erscheint dagegen die Protonierung der Acetylene (1) mit Säuren, deren Anionen nur geringe nukleophile Wirkung besitzen, da so der elektrophile Charakter von C_3 in (6) gegenüber (1) oder (3) erhöht wird und zudem die Umlagerungstendenz durch Abnahme des nukleophilen Charakters von N und O in (6) gegenüber (3) zurückgedrängt wird.

Auf elegante Weise läßt sich (7c) ($R = \text{OCH}_3$) durch Zugabe einer frisch bereiteten Lösung eines Äquivalents $\text{HBF}_4/\text{Äther}$ in Tetrahydrofuran zu zwei Äquivalenten

(1c) in abs. Tetrahydrofuran bei -30° darstellen⁴. Seine Struktur wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt: Erwartungsgemäß zeigt das NMR-Spektrum (Abb. 1) zwei Methoxyl-Gruppen bei 3,88 und 3,78 p. p. m. (je 3 H), zwei Signale der infolge fehlender Rotation um die C-N-Bindung unterschiedlichen $\text{CH}_3\text{-N}$ -Gruppen (je 6 H) sowie ein dem Methin-Proton zuzuordnendes Singlett bei 5,03 p. p. m. (1H). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß einige Zeit beständig. Dagegen scheinen (7b) und (7a) nach vorläufigen Befunden wesentlich instabiler zu sein. Immerhin läßt

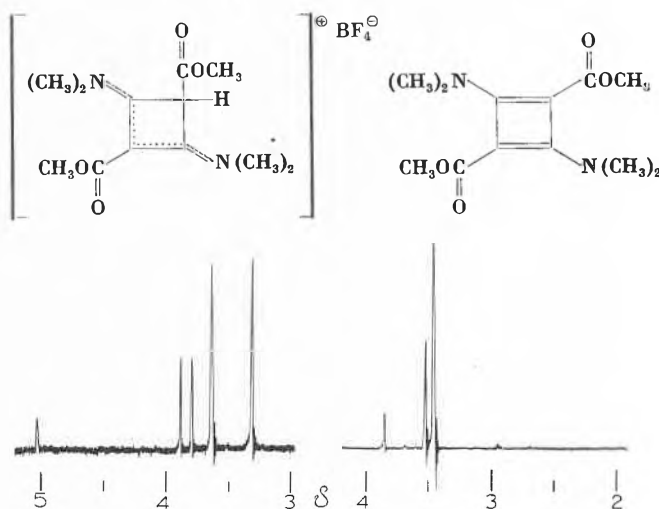


Abb. 1. NMR-Spektrum (Varian A-60A) von (7c) in CDCl_3 und von (2c) in CH_2Cl_2 (das kleine Singlett bei 3,83 p. p. m. entspricht einem Satelliten des Lösungsmittels)

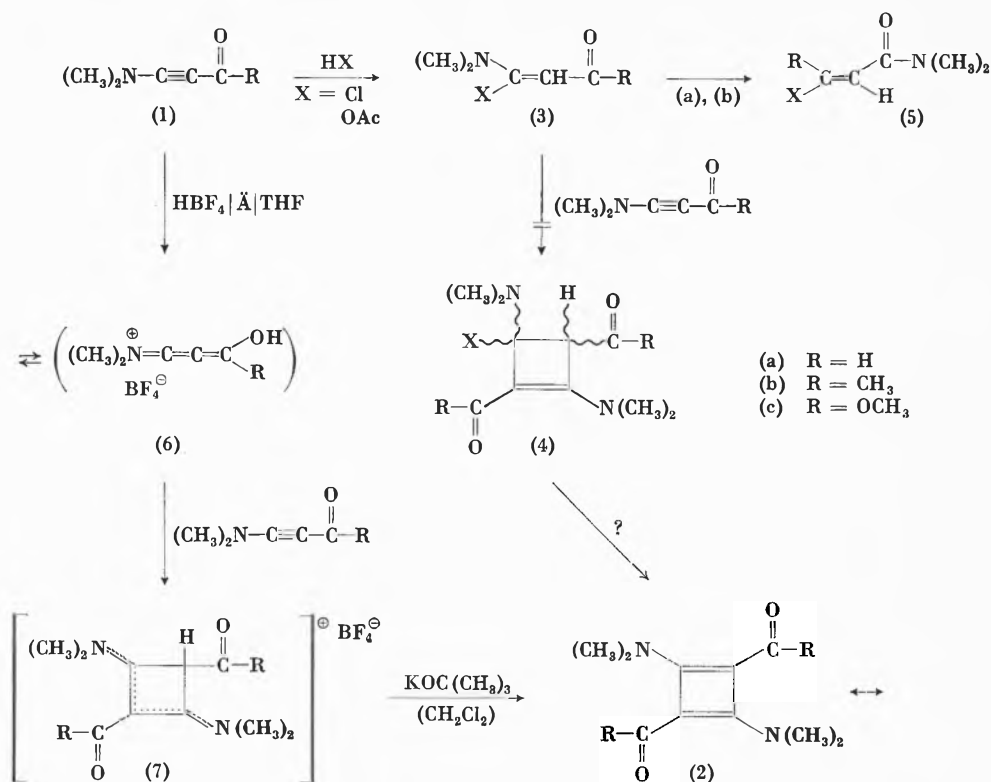
* Eingegangen am 18. November 1968. Vorläufige Mitteilung.

¹ K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 459. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. HAFNER für die freundliche Erlaubnis, die Untersuchungen im Hinblick auf Push-Pull-Cyclobutadiene in Bern weiterzuführen.

² H. G. VIEHE, R. BUYLE, R. FUKS, R. MERENYI und J. M. F. OTH, *Angew. Chem.* 79 (1967) 53.

³ M. NEUENSCHWANDER und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 444, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 460.

⁴ Unabhängig von uns haben kürzlich R. GOMPPER und G. SEYBOLD (*Angew. Chem.* 80 [1968] 804) auf einem etwas anderen Wege ein weiteres Push-Pull-Cyclobutadien hergestellt. Das entsprechende Acetylen (1) wurde analog zu dem von uns entwickelten Verfahren¹ bereitet.



sich (7b) im NMR-Spektrum (CH₂Cl₂) identifizieren: 4,77/S/1H; 3,45/S/6H; 3,20/S/6H; 2,41/S und 2,40/S/total 6H.

Die Eliminierung des Cyclobutencyaninsalzes (7c) zum Push-Pull-Cyclobutadien gelingt bei Zugabe kleiner Portionen KOC(CH₃)₃ zu einer Lösung von (7c) in CH₂Cl₂. Wichtig ist jedoch, daß Basenüberschuß vermieden wird.

Für die Struktur (2c) sprechen insbesondere die spektroskopischen Befunde: Das NMR-Spektrum (CH₂Cl₂) enthält zwei Singletts bei 3,52 und 3,44 p.p.m. im Verhältnis 1:2. Im Vergleich zu 3-Dimethylaminoacrylsäuremethylester ist das Signal der Methoxylgruppe um 0,13 p.p.m. nach höherem Feld, das der Dimethylamino-Gruppe um beträchtliche 0,55 p.p.m. nach tieferem Feld verschoben. Dies spricht für einen wesentlich größeren Push-Pull-Effekt der beiden Gruppen im Cyclobutadien. – Das IR-Spektrum (CH₂Cl₂) enthält im Bereich der C=O- und N=C-C-Streckfrequenzen zwei intensive Banden bei 1660 und 1610 cm⁻¹, im UV-Spektrum (CH₂Cl₂)⁵ liegt die intensivste Bande bei 301 cm⁻¹.

(2c) ist in inertem absolutem Lösungsmittel bei Raumtemperatur einige Stunden haltbar, reagiert aber mit

Tabelle 1. Physikalische Daten von (7c) und (2c)

Ausbeute %	Fp. °C	NMR $\bar{\nu}$ (p.p.m.)	IR(CH ₂ Cl ₂) $\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹) $\nu_{\text{N=C-C}}$	UV(CH ₂ Cl ₂) λ_{max} (nm); log ϵ	MS M ⁺ (m/e)
(7c)	60	5,03/S/1H 3,88/S/3H 3,78/S/3H 3,62/S/6H 3,30/S/6H (in CDCl ₃)	1745 1712 1633	285; 4,47	254 (M-HBF ₄) [⊖]
(2c)	etwa 50	3,52/S/3H 3,44/S/6H (in CH ₂ Cl ₂)	1660 1610	301 272	Dimer: 508 [⊖]

Wasser spontan. Beim Umsatz mit einem Äquivalent verdünnter HBF₄ setzt sich (2c) wieder zum Cyclobutencyaninsalz (7c) um.

Mit der Untersuchung der Anwendungsbreite des neuen Syntheseverfahrens sind wir zur Zeit beschäftigt.

M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER
 Institut für organische Chemie der Universität Bern

⁵ Da die Verbindung stark hygroskopisch ist und zudem noch einige Prozent Verunreinigungen enthält, wird auf die Angabe des Extinktionskoeffizienten verzichtet.

[⊖] Das Massenspektrum des Monomers (2c) konnte bisher wegen der ausgeprägten Dimerisierungstendenz nicht registriert werden.