

## Kurze Mitteilungen

Bis am 15. 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

## Über die Struktur der Pyrimido(1,2-b)pyridazinone

### Summary

Condensation of 3-Aminopyridazine with 1,3-dicarbonyl compounds to pyrimido(1,2-b)pyridazinones is described. The structure of these bicyclic products as well as the one of pyrido(1,2-a)pyrimidines is discussed and evidence from NMR spectra for their structure is presented especially on the basis of  $\pi$ -bond order and coupling constants correlation.

### Einleitung

Als eine weitere Untersuchung des neulich beschriebenen bizyklischen Systems, des Pyrimido(1,2-b)pyri-

dazin<sup>1,2</sup>, haben wir die Reaktion von 3-Aminopyridazinen und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen untersucht. Obwohl die Analogie mit ähnlich verlaufenden Reaktionen bei 2-Aminopyridinen auf eine Struktur des zyklischen Produktes als ein 4-on vermuten ließ<sup>3,4</sup>, haben wir

<sup>1</sup> B. STANOVNIK und M. TIŠLER, *Tetrahedron Letters* 33 (1968).

<sup>2</sup> S. OSTROVERŠNIK, B. STANOVNIK und M. TIŠLER, *Croat. Chem. Acta* 41 (1969) 135.

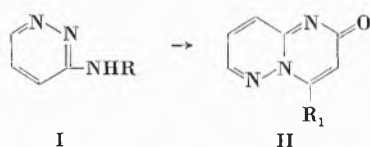
<sup>3</sup> H. ANTAKI und V. PETROW, *J. Chem. Soc.* 1951, 551.

<sup>4</sup> R. ADAMS und I. J. PACTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5491.

die Reaktion bei Pyridazinen, insbesondere in bezug auf die lang verlaufende Auseinandersetzung über die Struktur der Pyrido(1,2-a)pyrimidone, näher untersucht.

### Synthese der Pyrimido(1,2-b)pyridazinone

3-Aminopyridazine reagieren mit  $\beta$ -Keto-Estern auch bei erhöhter Temperatur nicht, und erst beim Zusatz einer Base, z. B. Triäthylamin, konnte das Acylamino-Derivat (I, R = COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> oder COCH<sub>2</sub>COPh) erfaßt werden. Unter Einfluß von heißer Polyphosphorsäure erfolgte danach die Zyklisierung zu II (R<sub>1</sub> = Me, Ph). Dasselbe zyklische 4-Methyl-Derivat (II, R<sub>1</sub> = Me) kann man auch aus 3-Aminopyridazin und Diketen oder in einer direkten Reaktion mit Acetessigester in Gegenwart von Polyphosphorsäure erhalten. In ähnlicher Weise kann man auch andere Verbindungen dieser Klasse darstellen. Das Grundsystem (II, R<sub>1</sub> = H) wurde in einer analogen Reaktionsfolge durch Kondensation von 3-Aminopyridazin mit Oxalessigsäure-Ester, nachfolgender Verseifung des Ester (II, R<sub>1</sub> = COOEt) und Decarboxylierung der Säure (II, R<sub>1</sub> = COOH) erhalten.

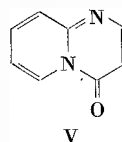


Den zyklischen Produkten schreiben wir auf Grund folgender Beobachtungen die Struktur der 2-one (II) zu. Wie neulich gezeigt wurde<sup>5</sup>, kann man eine Abhängigkeit der Kopplungskonstante für sich in *ortho*-Stellung befindende Wasserstoffatome,  $J_{ortho}$ , von der  $\pi$ -Bindungsordnung,  $p_{ij}$ , auch bei biheterozyklischen Verbindungen feststellen. Bei der Berechnung der  $p_{ij}$ -Werte<sup>6</sup> für Pyrimido(1,2-b)pyridazin-2-on (II, R<sub>1</sub> = H) und -4-on (III, R = R<sub>1</sub> = H) sowie für die isomeren Pyrido-(1,2-a)pyrimidin-2-on (IV) und -4-on (V) erhält man einen größeren  $p_{ij}$ -Wert für die 3,4-Bindung der 2-one als für die 2,3-Bindung der isomeren 4-one (Tabelle 1). Eine analoge Abhängigkeit von Kopplungskonstanten konnte auch in allen anderen Fällen beobachtet werden.

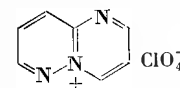


<sup>5</sup> A. J. BOULTON, P. J. HALLS und A. R. KATRITZKY, *Org. Magnet. Reson.* 1 (1969) 311.

<sup>6</sup>  $p_{ij}$ -Werte für alle Systeme wurden nach der Hückelschen HMO-Methode berechnet. Dabei wurden die von STREITWIESER (*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, 1961) vorgelegenen Parameter benutzt.



V



VI

Tabelle 1

Verbindung	$\pi$ -Bindungsordnung		Kopplungskonstanten		
	2,3-Bindung	3,4-Bindung	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,9}$
II, R <sub>1</sub> = H	0,4845	0,8057		6,3	0,1
III, R = R <sub>1</sub> = H	0,6614	0,4922			
IV	0,4886	0,8135		7,5	0,1
V	0,6627	0,5423	6,2		
VI	0,6124	0,7153	4,5	6,7	0,9

Dieselben Regelmäßigkeiten kann man auch beim völlig aromatischen Pyrimido(1,2-b)pyridazinium-Perchlorat (VI) beobachten, das erstmalig aus 3-Aminopyridazin und 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan in Gegenwart von Polyphosphorsäure synthetisiert wurde. Die Anwendung von Polyphosphorsäure als Zyklisierungsmittel erwies sich auch bei der Synthese von isomeren 4-onen (III) als vorteilhaft. So konnte z. B. die Reaktion von 3-Amino-6-chlorpyridazin mit Äthoxymethylenmalonsäureester, die vorher nur das Zwischenprodukt ergeben hatte<sup>1</sup>, bis zum zyklischen Produkt (III, R = COOEt, R<sub>1</sub> = Cl) geführt werden.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen den isomeren -onen bietet die Kopplungskonstante  $J_{4,9}$ , die nur bei in Stellung 4 und 9 unsubstituierten Pyrimido(1,2-b)pyridazinen und Pyrido(1,2-a)pyrimidinen, nicht aber bei den isomeren 4-onen auftritt. In ähnlicher Weise wurde bei den 4-Methyl-Verbindungen eine zwar kleine Kopplungskonstante  $J_{3,4-Me}$  beobachtet (0,4 bis 0,8), während im Falle der 2-Methyl-Derivate keine Kopplung  $J_{3,2-Me}$ , bemerkt werden konnte. Auf Grund aller dieser Beobachtungen ist die Struktur der Pyrido(1,2-a)pyrimidone, die aus 2-Aminopyridin und Diketen<sup>7</sup> oder Acetessigester<sup>8</sup> erhalten werden, tatsächlich die der 4-one, und nicht der 2-one, wie früher vermutet wurde. Zur Zeit sind wir mit eingehenderen Untersuchungen über den Verlauf der Zyklisierung bei den erwähnten und ähnlichen Systemen beschäftigt.

A. POLLAK, B. STANOVNIK und M. TIŠLER

Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, 6 Murnikova, Ljubljana (Jugoslavija)

<sup>7</sup> G. STÖCKELMANN, H. SPECKER und W. RIEPE, *Chem. Ber.* 102 (1969) 455.

<sup>8</sup> M. SHUR und S. S. ISRAELSTAM, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3015.

## Contribution à l'étude de la séparation et du dosage de traces d'hafnium dans le scandium\*

### Summary

The authors present a rapid destructive method for the determination of hafnium traces in scandium. The separation of Hf and Sc as sulphuric complexes is performed on anion-exchanger. After separation Hf is determined by neutron activation analysis.

Based on experimental results an hypothesis has been made about the presence of a fourth sulphuric complex of hafnium.

Le problème du dosage de traces d'hafnium dans le scandium s'est posé il y a un an environ, lorsque des alliages de ces deux métaux ont été expérimentés avec succès en astronautique. Nous avons alors pensé mettre au point une méthode rapide de dosage de l'hafnium en présence de grandes quantités de scandium. Cette méthode peut s'appliquer à des séries de dosages. L'analyse non-destructive par activation aux neutrons thermiques, basée sur la formation de radioisotopes de périodes courtes, n'est pas applicable ici en raison de la formation simultanée d'hafnium-179m ( $T_{1/2} = 19$  s;  $E_{\gamma} = 0,16$  MeV) et de scandium ( $T_{1/2} = 19$  s;  $E_{\gamma} = 0,15$  MeV). C'est pourquoi nous avons eu recours à une séparation chimique préalable des deux éléments.

Nous avons choisi la séparation par échangeur d'ions sur colonne. Cette méthode, d'un rendement satisfaisant et demandant peu de manipulations, présente une sélectivité élevée et peut être facilement automatisée.

Le procédé utilise le partage des complexes sulfate anioniques d'hafnium et de scandium, entre une résine échangeur d'anions chargée d'ions sulfate et une solution sulfurique.

Une étude a montré que les coefficients de partage à l'équilibre sont suffisamment différents pour permettre une bonne séparation. En pratique, nous avons pu séparer et doser 1 ppm d'hafnium dans le scandium avec une erreur  $\leq 10\%$ . La durée totale de l'analyse, séparation, élution, activation et sortie des résultats n'excède pas une heure.

Une brève étude théorique nous a permis en outre de formuler une hypothèse sur la structure des complexes formés entre l'hafnium et l'ion sulfate. On admet généralement que l'hafnium forme avec l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , trois complexes stables:  $\text{HfSO}_4^{2+}$ ,  $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$  et  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ .

Nous avons établi une relation entre le coefficient de distribution apparent de l'hafnium et la concentration en sulfate de la solution en tenant compte de ces trois complexes.

Des valeurs du coefficient de distribution apparent de l'hafnium, calculées au moyen de cette équation ont été portées sur un graphique linéaire en fonction de la concentration en sulfate de la solution. Nous avons alors

constaté que la courbe expérimentale ne peut être approximée correctement par des termes s'étendant jusqu'au 3<sup>e</sup> degré, mais bien par une équation de degré supérieur.

Nous formulons à ce propos l'hypothèse suivante: en présence d'un grand excès d'ions sulfate et en milieu relativement peu acide, il y aurait formation d'un second complexe anionique de l'hafnium, vraisemblablement du type  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ . Celui-ci n'est pas décrit dans la littérature, mais des complexes analogues ont été mis en évidence pour le zirconium et le thorium.

En tenant compte de la présence de ces quatre complexes, nous avons établi une nouvelle équation, donnant le coefficient de distribution apparent  $D'_{\text{Hf}}$  en fonction de la concentration en sulfate de la solution. Nous avons alors tracé une nouvelle courbe de distribution. Celle-ci est une approximation nettement meilleure de la courbe expérimentale, sauf pour des concentrations élevées de  $\text{SO}_4$ . Cet écart provient probablement du fait que nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs, de l'action antagoniste des ions sulfate venant se fixer compétitivement sur la résine (voir figure 1).

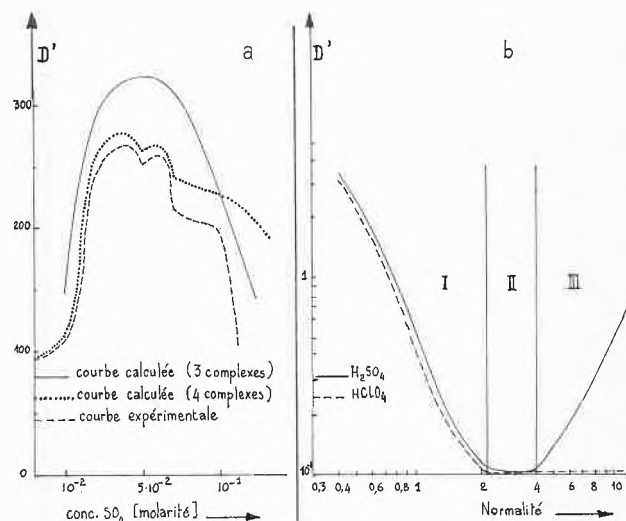


Fig. 1. Coefficient de distribution apparent de l'hafnium en fonction de la concentration  
a) en sulfate à pH constant, b) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{HClO}_4$

Deux constatations expérimentales viennent appuyer l'hypothèse que nous avons faite au sujet de la présence d'un quatrième complexe hafnium-sulfate.

1) En traçant la courbe du coefficient de distribution apparent de l'hafnium pour des concentrations élevées d'acide (voir figure 1) on constate: a) qu'une

\* Communication préliminaire.

- augmentation de la concentration des protons par adjonction d'acide perchlorique ne modifie pas la forme de la courbe d'éluion alors qu'une augmentation de la concentration des protons par adjonction d'acide sulfurique provoque une augmentation de la valeur du coefficient de distribution.
- Dans la première partie de la courbe (zone I), il y aurait formation successive des complexes  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3] \text{H}^-$  et  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3] \text{H}_2$ , les deux courbes se superposent. Dans la zone II, nous nous trouverions en présence du complexe  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3] \text{H}_2$ . On observe aussi la superposition des courbes.
  - Finalement, dans la zone III, il y aurait, avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , apparition d'un complexe du type  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4] \text{H}_n^{4-n}$  qui viendrait se fixer sur la résine.
- 2) La deuxième constatation est la suivante: en procédant à une électrolyse nous avons observé que, pour une même concentration d'hafnium:
- En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  très dilué (0,25 M), il y a migration de l'hafnium vers l'anode ( $[\text{Hf}(\text{SO}_4)]^{2-}$  et  $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3] \text{H}^-$ ).
  - En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  plus concentré (1,5 M), il n'y a pour ainsi dire plus de migration ( $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3] \text{H}_2$ ).
  - En milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (4 M), il y a migration de l'hafnium vers l'anode ( $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_4] \text{H}_n^{4-n}$ ).

L. BALSENC, R. BEELER et W. HÆRDI  
 Département de Chimie Analytique et  
 Laboratoires de Physique Nucléaire Expérimentale  
 de l'Université de Genève

## Elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen\*

### Summary

Electron microscopical samples may decompose under the influence of the electron beam. Such reactions are often topotactic. As examples, the electron induced decompositions of tin(IV)-sulfide and of copper(II)-hydroxide are discussed, of which the first is controlled by epitaxy on inner lattice planes, while the latter starts by nucleation on specific atom rows. A comparison with results on numerous other electron induced decomposition reactions shows that most of these are two or even only one dimensionally controlled. Therefore it becomes obvious that a three dimensional relation between the crystal structures of the compounds involved is by no means a necessary condition for topotaxy.

The differences between electron induced and thermal decompositions show that the former are not due to beam heating of the sample only, but that specific ionisation processes must be involved.

Mehrere Autoren haben bereits in der Anfangszeit der Elektronenmikroskopie festgestellt, daß sich elektronenmikroskopische Präparate unter dem Einfluß des Elektronenstrahls zersetzen. Diese Zersetzungen wurden jedoch auf Objekterwärmung infolge Übertragung kinetischer Energie der Elektronen auf das Präparat zurückgeführt und als unerwünschte Artefakte betrachtet. Erst in der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre erschienen vereinzelte Arbeiten mit genaueren Untersuchungen derartiger Zersetzungsreaktionen. Dabei zeigte sich, daß sie fast immer streng topotaktisch verlaufen, d. h. die Produktkristalle entstehen in einer oder in wenigen kristallographisch äquivalenten Orientierungen in bezug auf den Eduktkristall, und die Reaktion umfaßt das gesamte Volumen des Kristalls. Die Möglichkeit, während der Reaktion Feinbereichs-Elektronenbeugungs-Diagramme zu registrieren, erlaubt eine direkte Verfolgung der mit

topotaktischen Reaktionen verknüpften strukturellen Änderungen in den Kristallen. Das Produkt bildet am Ende der Reaktion meist Pseudomorphosen nach den Ausgangskristallen.

Wir haben eine Reihe ausgewählter elektroneninduzierter Zersetzungen verfolgt, um daraus Gesetzmäßigkeiten von allgemeiner Bedeutung für topotaktische Reaktionen, speziell für elektroneninduzierte, abzuleiten. Als besonders geeignet für diesen Zweck erwiesen sich Verbindungen, die in Schichten- oder Kettengittern kristallisieren, da die hier vorliegenden ausgezeichneten Strukturelemente reaktionslenkend wirken können und zudem solche Substanzen leicht in die für die elektronenmikroskopische Untersuchung benötigte Form dünner, durchstrahlbarer Lamellen zu bringen sind.

In dieser Arbeit werden zwei derartige Reaktionen näher diskutiert und anschließend unter Heranziehung weiterer Ergebnisse allgemeine Schlüsse gezogen.

Das erste Beispiel ist die elektroneninduzierte Zersetzung von Zinn(IV)-sulfid,  $\text{SnS}_2$ <sup>1</sup>. Dieses kristallisiert im Cadmiumjodid- oder C6-Typ. Bereits nach kurzer Bestrahlung treten im Elektronenbeugungsdiagramm neben den Reflexen des unzersetzten Sulfids schwache Zusatzpunkte in zwölfacher Symmetrie auf. Diese können elementarem, tetragonalem Zinn zugeordnet werden, das in drei kristallographisch äquivalenten Orientierungen zum Ausgangsprodukt vorliegt. Gleichzeitig beginnen sich im Kristallinnern Löcher auszubilden, deren Kanten bevorzugte Richtungen aufweisen (Abb. 1). Das verbleibende Material verändert sich in der Folge ebenfalls, bis es durch Bragg'sche Extinktionsbänder erneut als Einkristall charakterisiert wird. Dieses Sta-

\* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 17. Oktober 1970, Basel.

<sup>1</sup> J. R. GÜNTER und H. R. OSWALD, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 196.

dium zeigt Abb.2. Es entspricht lokal nur noch einer der drei vorher gefundenen Orientierungen von Zinn, da die beiden anderen im Laufe der Rekristallisation aufgezehrt worden sind. Die Topotaxiebeziehung der Reaktion lautet  $(001)_{\text{Sn}}$  parallel  $(001)_{\text{SnS}_2}$  und  $[100]_{\text{Sn}}$  parallel  $[100]_{\text{SnS}_2}$ .



Abb.1. Löcher mit kristallographischen Umrissen im Innern eines teilweise zersetzten Zinn(IV)-sulfid-Kristalls



Abb.2. Durch elektroneninduzierte Zersetzung von Zinn(IV)-sulfid hergestelltes, einkristallines Zinn

Als Ursache dieser Orientierungsbeziehung kommen zwei Reaktionsmechanismen in Frage. Die Reaktion kann, wie dies in der älteren Literatur über Topotaxie immer vorausgesetzt worden ist, durch eine Verwandtschaft der Kristallstrukturen von Edukt und Produkt in allen drei Raumrichtungen gelenkt werden. Andererseits bietet sich die Möglichkeit von epitaktischer Keimbildung auf inneren Gitterebenen als Erklärung an, was einer bloß zweidimensionalen Steuerung der Reaktion gleichkommt. Welche dieser beiden Möglichkeiten wirklich zutrifft, kann in diesem Fall sowohl theoretisch als auch experimentell nachgewiesen werden. Theoretische Berechnungen nach der Grenzflächentheorie von BOLLMANN haben gezeigt, daß die energetisch günstigste An-

ordnung von Zinn in Zinnsulfid unter der Annahme einer Anpassung der beiden Gitter in allen drei Richtungen nicht der im Experiment gefundenen entspricht, daß aber bei Annahme der (001)-Ebene von  $\text{SnS}_2$  als Phasengrenzfläche, wie dies bei Epitaxie der Fall sein muß, die beobachtete Orientierung tatsächlich energetisch bevorzugt ist.

Eine experimentelle Bestätigung dieses Resultates kann durch Versuche über die Epitaxie von Zinn auf äußeren  $\text{SnS}_2$ -Oberflächen (001) erhalten werden. Tatsächlich wächst Zinn auch in diesem Fall in der gleichen Orientierung zum Sulfid auf, wie sie in der elektroneninduzierten Zersetzung beobachtet worden ist. Dies bestätigt die Annahme eines Reaktionsmechanismus mit epitaktischer Keimbildung auf inneren Gitterebenen des Ausgangskristalls.

Eine weitere interessante Eigenschaft der elektroneninduzierten Zersetzung von Zinn(IV)-sulfid ist ihr von dem der thermischen Zersetzung völlig verschiedener Reaktionsablauf. Während unter Elektronenbeschuß ohne Zwischenstufe direkt elementares Zinn entsteht, führt die thermische Zersetzung zu  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  und dann zu  $\text{SnS}$ , das sehr stabil ist und sich rein thermisch nicht zu elementarem Zinn zersetzen läßt.

Als zweites Beispiel soll die Zersetzung einer Verbindung mit Kettenstruktur, nämlich von Kupfer(II)-hydroxid,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , diskutiert werden<sup>2</sup>. Die Verfolgung des Feinbereichs-Elektronenbeugungs-Diagramms während der elektroneninduzierten Zersetzung zeigt bereits nach kurzer Bestrahlungszeit den Übergang der Einkristallbeugung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in ein Diagramm, das keiner definierten Zone irgendeiner bekannten Verbindung im System Kupfer/Sauerstoff/Wasser zugeordnet werden kann. Es läßt sich jedoch deuten, wenn man annimmt, daß sehr kleine Kriställchen von Kupfer(II)-oxid,  $\text{CuO}$ , vorliegen, deren reale  $[110]$ -Achsen alle parallel zueinander und zudem parallel zur  $[100]$ -Achse des Hydroxids liegen, die Kriställchen aber um diese Richtung als Drehachse mehr oder weniger verkippt sind.

Bei weiterer intensiver Bestrahlung verändert sich das Feinbereichs-Elektronenbeugungs-Diagramm nochmals, und zwar derart, daß es nun Kriställchen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Kupfer(I)-oxid, mit parallelen  $[110]$ -Achsen und unterschiedlich starker Verkipfung um diese Richtung, zugeordnet werden kann.

Diese experimentellen Befunde lassen sich wie folgt deuten:

Die Kristallstruktur von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  besteht aus gewellten Schichten von verzerrten Oktaedern parallel zu den Ebenen (010), mit Oktaederketten entlang der  $[100]$ -Achse. Sie ist der  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  oder Lepidokrokit-Struktur verwandt. Die kürzesten Kupfer-Kupfer-Abstände von 2,95 Å liegen in Bändern entlang der  $[100]$ -Achse. Aus den Elektronenbeugungsdiagrammen geht

<sup>2</sup> J. R. GÜNTER und H. R. OSWALD, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 21.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Ergebnisse über topotaktische elektroneninduzierte Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen mit Schichtstrukturen

Ausgangssubstanz	Strukturerhaltendes Element	Festes Produkt	Topotaxiebeziehung	Quellenangabe
AgN <sub>3</sub>	Schicht (100)	Ag	(100) <sub>Ag</sub>    (100) <sub>AgN<sub>3</sub></sub>	4
Ag <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	Schicht (100)	Ag	(001) <sub>Ag</sub>    (100) <sub>Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub></sub> [110] <sub>Ag</sub>    [010] <sub>Ag<sub>2</sub>CN<sub>2</sub></sub>	5
MoO <sub>3</sub>	Schicht (010)	Mo <sub>8</sub> O <sub>23</sub> Mo <sub>5</sub> O <sub>26</sub>	(010) <sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub></sub>    (010) <sub>MoO<sub>3</sub></sub>	3, 8
Mg(OH) <sub>2</sub>	Schicht (001)	MgO	(111) <sub>MgO</sub>    (001) <sub>Mg(OH)<sub>2</sub></sub> [110] <sub>MgO</sub>    [010] <sub>Mg(OH)<sub>2</sub></sub>	3, 7
γ-Zn(OH) <sub>2</sub>	Kette [001]	ZnO	[110] <sub>ZnO</sub>    [001] <sub>Zn(OH)<sub>2</sub></sub>	3, 8
PbJ <sub>2</sub>	Schicht (001)	Pb	(111) <sub>Pb</sub>    (001) <sub>PbJ<sub>2</sub></sub> [110] <sub>Pb</sub>    [010] <sub>PbJ<sub>2</sub></sub>	3, 9
CdJ <sub>2</sub>	Schicht (001)	Cd	(001) <sub>Cd</sub>    (001) <sub>CdJ<sub>2</sub></sub> [100] <sub>Cd</sub>    [100] <sub>CdJ<sub>2</sub></sub>	3, 10
Cu(OH) <sub>2</sub>	Kette [100]	CuO	[110] <sub>CuO</sub>    [100] <sub>Cu(OH)<sub>2</sub></sub>	2, 3
CuO	Kette [110]	Cu <sub>2</sub> O	[110] <sub>Cu<sub>2</sub>O</sub>    [110] <sub>CuO</sub>	2, 3
SnS <sub>2</sub>	Schicht (001)	Sn	(001) <sub>Sn</sub>    (001) <sub>SnS<sub>2</sub></sub> [100] <sub>Sn</sub>    [100] <sub>SnS<sub>2</sub></sub>	1, 3
TiS <sub>2</sub>	Schicht (001)	Ti	(001) <sub>Ti</sub>    (001) <sub>TiS<sub>2</sub></sub> [100] <sub>Ti</sub>    [110] <sub>TiS<sub>2</sub></sub>	3

hervor, daß sich dieser Abstand während der Zersetzung nur geringfügig auf den Wert von 2,88 Å verkürzt. Das entspricht dem kürzesten Kupfer-Kupfer-Abstand in der Struktur von CuO. Dessen Gitter besteht aus kreuzweise gestapelten Bändern von verzerrten Sauerstoff-Koordinationsquadraten um die Kupferionen. Derartige Bänder sind aber, zumindest in einer Richtung, bereits im Hydroxidgitter vorgebildet als äquatoriale Querschnittsflächen der entlang [100] verknüpften Koordinationsoktaeder. Aus dieser Tatsache kann ein hypothetischer Übergang von der Hydroxid- in die Oxidstruktur abgeleitet werden, der die tatsächlich beobachtete relative Orientierung der beiden Phasen erklärt:

In der Hydroxidstruktur bleibt jedes zweite Band erhalten, während die dazwischenliegenden OH-Ionen abwechselungsweise nach vorne unten und nach hinten oben verschoben werden. Die daraus abgeleitete Anordnung kann durch Kondensation von je zwei Hydroxidionen zu einem Wassermolekül und einem Oxidion in ein leicht deformiertes CuO-Gitter übergeführt werden. Da in diesem Fall nur ein eindimensionales Strukturelement, nämlich die Rechteckkette entlang [100] des Hydroxids, durch die ganze Reaktion hindurch als Struktureinheit erhalten bleibt, wird verständlich, daß sich die Kristallite um diese einzige feste Achse leicht mechanisch verkippen können. Diese Verkipfung wird weiter dadurch erleichtert, daß in den anderen beiden Raumrichtungen eine beträchtliche Gitterkontraktion eintritt.

Im zweiten Reaktionsschritt, von CuO zu Cu<sub>2</sub>O, müssen aus den Sauerstoff-Zickzack-Ketten der CuO-Struktur die Hälfte der Oxidionen das Gitter verlassen. Dadurch entsteht eine der Cu<sub>2</sub>O-Struktur sehr ähnliche Anordnung.

An diesem Reaktionsmechanismus fällt auf, daß während der ganzen zweistufigen Umsetzung nur eine ganz bestimmte Kette von Atomen im wesentlichen unverändert erhalten bleibt.

Eine tabellarische Zusammenstellung aller bisher untersuchten elektroneninduzierten Zersetzungen von Schichten- oder Kettengittern, Tabelle 1, zeigt, daß durchwegs die Schichten oder Ketten reaktionslenkend wirken und in keinem dieser Fälle eine dreidimensional gesteuerte Umsetzung vorliegt. Daraus folgt, daß bei topotaktischen Umsetzungen derartiger Kristalle gar keine dreidimensionale Verwandtschaft der beteiligten Strukturen vorliegen muß. Offensichtlich ist der eigentlich reaktionslenkende Schritt die Keimbildung der neuen Phase. Diese erfolgt entweder epitaktisch auf besonderen Gitterebenen, oder in der Ausgangsstruktur vorhandene Atomketten bilden die neuen Keime. Das weitere Wachstum der Keime erfolgt in der Regel in der von diesen zuerst angenommenen Orientierung, kann aber auch durch Rekristallisation, wie im Falle von Zinn aus Zinnsulfid, oder durch mechanische Lageveränderungen nur schwach fixierter Kristallite, wie im Falle von Kupferoxid aus Kupferhydroxid, beeinflusst werden.

<sup>3</sup> J. R. GÜNTER, Dissertation Universität Zürich, 1970.

<sup>4</sup> M. CAMP *et al.*, *Proceedings of the 4th International Symposium on Reactivity of Solids, Amsterdam 1960*, Elsevier, Amsterdam 1961, S. 321.

<sup>5</sup> H. M. MONTAGU-POLLOCK, *Proc. Roy. Soc. A* 269 (1962) 219.

<sup>6</sup> E. PERNOUX und R. BORRELLY, *J. Microscopie* 2 (1963) 407.

<sup>7</sup> R. S. GORDON und W. D. KINGERY, *J. Amer. Ceram. Soc.* 49 (1966) 654.

<sup>8</sup> R. GIOVANELLI, H. R. OSWALD und W. FEITKNECHT, *J. Microscopie* 4 (1965) 711.

<sup>9</sup> A. J. FORTY, *Phil. Mag.* 6 (1961) 895.

<sup>10</sup> J. R. GÜNTER und H. R. OSWALD, *J. Microscopie* 8 (1969) 439.

Speziell auf elektroneninduzierte Reaktionen bezogen zeigen die in der Tabelle enthaltenen Angaben zudem, daß die Reaktionsprodukte und auch die -mechanismen nicht immer die gleichen sind wie bei der thermischen Zersetzung. Als Reaktionsursache kann damit zumindest in gewissen Fällen nicht nur die Objekterwärmung be-

trachtet werden, sondern es spielen spezifische, durch den Elektronenbeschuß hervorgerufene Ionisierungsprozesse eine maßgebende Rolle (vgl. GÜNTER und OSWALD<sup>10</sup>).

J. R. GÜNTER und H. R. OSWALD

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,  
Rämistrasse 76, 8001 Zürich

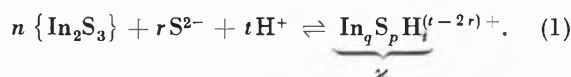
## Die Löslichkeit von Indiumsulfid\*

### Summary

The solubility of  $\text{In}_2\text{S}_3(\text{s})$  has been investigated spectrophotometrically and by atomic absorption spectroscopy respectively in the range of  $\text{pH}$  0 to 2 (Fig. 3). At higher  $\text{pH}$ -values the precipitates have badly ordered lattices (Fig. 1) and consist of very small particles. According to our solubility measurements, the solutions contain the complexes  $\text{In}(\text{SH})_2^{2+}$  and  $\text{In}(\text{SH})_2^+$ . Their stability constants are given at the end of this paper.

### 1. Thiokomplexe

Frühere Löslichkeitsbestimmungen<sup>1</sup> anschwermelöslischen Metallsulfiden wie  $\{\text{HgS}\}$  und  $\{\text{Ag}_2\text{S}\}$  zeigten, daß die Löslichkeit nicht allein durch die Konzentration des freien Aquoions des betreffenden Metalles in der Lösung gegeben ist, sondern vielmehr durch die Anwesenheit verschiedener Thiokomplexe (bezeichnet mit  $\kappa$ ), die sich mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befinden und aus dem Niederschlag nach folgender Gleichung entstehen:



Die Indizes können im Prinzip beliebige ganze Zahlen sein, aber nur  $t$  kann negative Werte annehmen (Hydroxokomplexe).

Die Lösung enthält je nach  $\text{pH}$ -Wert verschiedene Protonierungsstufen von Sulfidion

$$[\text{S}]_t = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = \alpha \cdot [\text{S}^{2-}], \quad (2)$$

wobei  $\alpha$  durch das  $\text{pH}$  der Lösung und die beiden Aciditätskonstanten des Schwefelwasserstoffs gegeben ist.

$$\alpha = \frac{[\text{H}]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{H}]}{K_2} + 1. \quad (3)$$

Die Konzentration des Komplexes  $\kappa$  läßt sich wie folgt mit der Gleichgewichtskonstante des Vorganges (1) ausdrücken:

$$[\kappa] = K_1 \cdot [\text{S}]_t^r \cdot \alpha^{-r} \cdot [\text{H}]^t. \quad (4)$$

\* Vorgetragen am 17. Oktober 1970 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH und M. WIDMER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2613, 49 (1966) 111.

Gemäß (4) hat die Konzentration jedes denkbaren Komplexes eine charakteristische Abhängigkeit von  $\text{pH}$  und  $[\text{S}]_t$  (= Totalkonzentration des überschüssig anwesenden Sulfides):

$$d \log [\kappa] / d \log [\text{S}]_t = r. \quad (5)$$

$$d \log [\kappa] / d \text{pH} = -r \cdot \frac{d \log \alpha}{d \text{pH}} - t. \quad (6)$$

Durch eine experimentelle Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{pH}$  und  $[\text{S}]_t$  ist es möglich, über die Zusammensetzung der gelösten Komplexe wichtige Aussagen zu machen. Aber durch die Ermittlung von  $r$  und  $t$  ist die Zusammensetzung des Komplexes  $\kappa$  noch nicht eindeutig festgelegt, da verschiedene  $p$  und  $q$  denselben  $r$ -Wert ergeben können:

$$r = p - \frac{3}{2} q. \quad (7)$$

Diese Mehrdeutigkeit rührt davon her, daß durch die Anwesenheit des Bodenkörpers ein Freiheitsgrad verlorengeht, da bei vorgegebenem  $[\text{S}]_t$  und  $\text{pH}$   $[\text{In}]_t$  festgelegt ist. Es ist jedoch meist möglich, durch Berücksichtigung chemischer Erfahrung die richtigen  $p$ - und  $q$ -Werte zu finden.

Indiumsulfid wurde aus Lösungen von Indiumperchlorat bestimmter Konzentration (1 bis  $2 \cdot 10^{-3}$  M/Liter) und konstanter ionaler Stärke  $\mu = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) bei verschiedenen  $\text{pH}$ -Werten ausgefällt und unter Sauerstoffausschluß bei  $20^\circ\text{C}$  equilibriert.

Im  $\text{pH}$ -Bereich 0 bis 6 entstanden Niederschläge von verschiedener Farbe, die sich von Ziegelrot um  $\text{pH} = 0$  bis Blaußgelb bei  $\text{pH} = 6$  änderte. Diese Erscheinung führte zur Frage, ob eventuell zwei verschiedene  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Modifikationen entstehen könnten. HAHN und KLINGLER<sup>2</sup> berichteten über die Anwesenheit von zwei Indiumsulfid-Modifikationen mit unterschiedlicher Kristallstruktur, was jedoch von ROOYMANS<sup>3</sup> bestritten wurde.

Unsere röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen\* (Abb. 1 und 2) zeigten

\* An dieser Stelle möchten wir Herrn Professor R. OSWALD und seinen Mitarbeitern, Herrn Dr. W. STÄHELIN und Herrn A. PORTMANN (Universität Zürich), für die wertvollen Röntgen- bzw. elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzlich danken.

<sup>2</sup> H. HAHN und W. KLINGLER, *Z. anorg. Chem.* 260 (1949) 97.

<sup>3</sup> C. M. ROOYMANS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 11 (1959) 78.



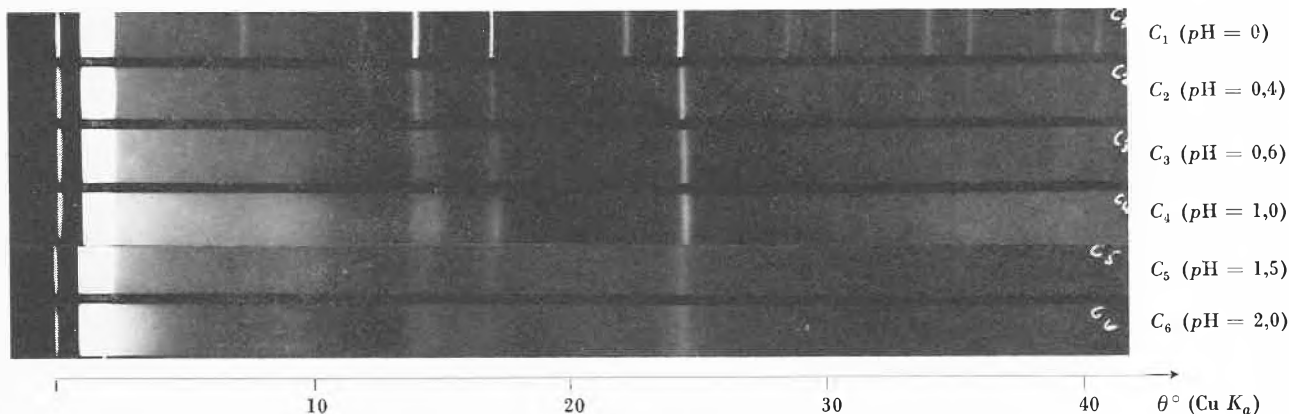


Abb.1. Röntgenaufnahmen der Fällungen (alle Proben sind 2 Tage alt)

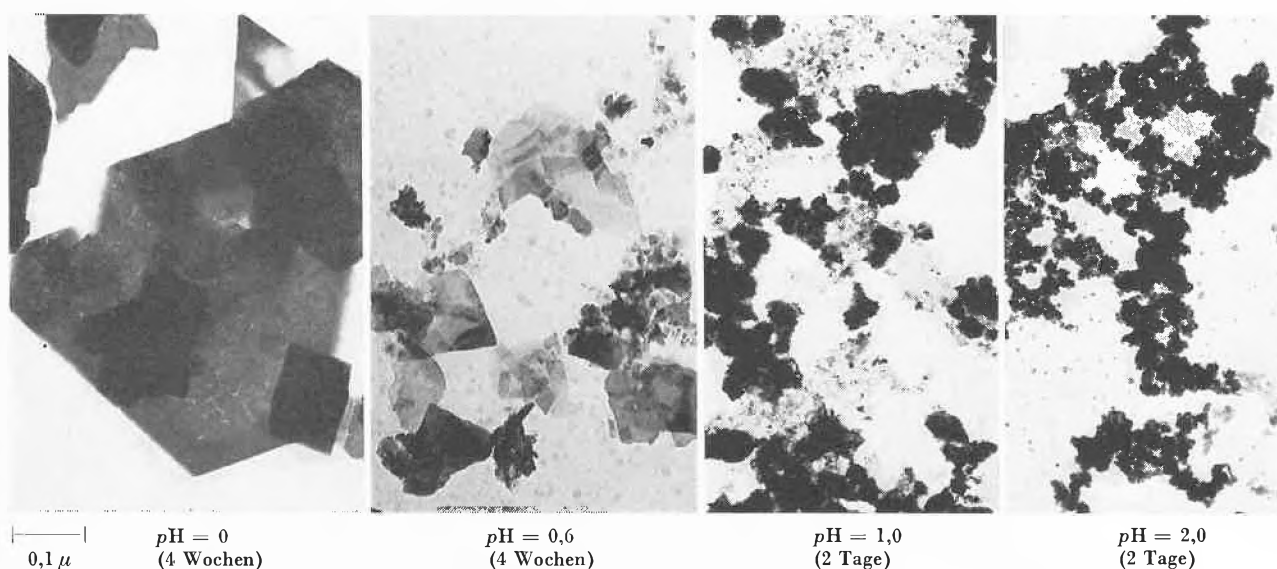


Abb.2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einiger Proben (unter jedem Bild sind pH und Equilibrierzeit der Fällungen angegeben)

jedoch, daß die Farbänderung von Rot zu Gelb vor allem auf die Abnahme der Korngröße mit zunehmendem pH zurückzuführen ist, wobei Fehlordnung auch eine gewisse Rolle spielt.

Die Löslichkeit des Indiumsulfides, d.h. die totale Indiumkonzentration über dem Bodenkörper, wurde nach sorgfältiger Filtration sowohl spektralphotometrisch als auch mit Hilfe der Atomabsorption bestimmt. Es zeigte sich, daß sich das Gleichgewicht sehr langsam einstellt und auch nach drei bis vier Monaten noch nicht erreicht war, da sich große Diskrepanzen ergaben zwischen Suspensionen, bei denen von festem  $\text{In}_2\text{S}_3$  (sowohl die rote als auch die gelbe Form wurden eingesetzt) ausgegangen wurde, und denen, die durch Fällung erzeugt wurden.

Die von uns zur Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexe bzw. zur Berechnung der Stabilitätskonstanten herangezogenen Resultate stammen aus Suspensionen, die etwa drei Jahre equilibriert wurden. Nach dieser Zeit war der Indiumgehalt der Suspensionen der

Fällungen mit demjenigen der Aufschlemmungen identisch. In Abb.3 sind die Ergebnisse dargestellt und zeigen die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit im pH-Gebiet 0 bis 2,1. Bei höheren pH-Werten entstehen schwer filtrierbare Niederschläge, deren Röntgendiagramme und elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß sie wegen zu kleiner Korngröße und Fehlordnung für Löslichkeitsmessungen nicht geeignet sind.

Im untersuchten pH-Bereich, wo alles überschüssige Sulfid als  $\text{H}_2\text{S}$  vorliegt, nimmt die Gleichung (6) folgende Form an:

$$\frac{d \log [\alpha]}{d \text{pH}} = \frac{d \log [\text{In}]_t}{d \text{pH}} = 2r - t. \quad (8)$$

Man erkennt, daß die Neigung der Löslichkeitskurve in diesem pH-Bereich mit dem negativen Betrag der Ladung des Komplexes identisch ist, falls nur ein einziger Komplex vorkommt. Wie aus Abb.3 hervorgeht, fällt die Löslichkeit von  $\text{In}_2\text{S}_3$  mit steigendem pH zunächst mit der Neigung  $-2$  und oberhalb  $\text{pH} = 1,5$



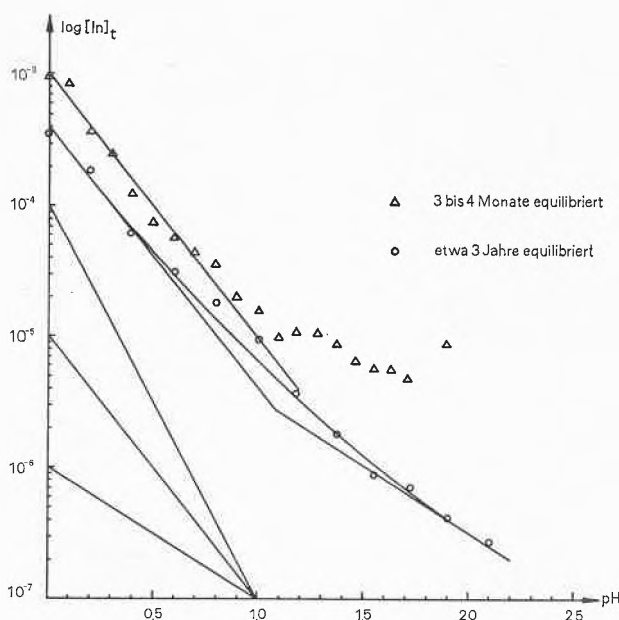


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Indiumsulfid

mit derjenigen von  $-1$ . Dies bedeutet, daß zwei Komplexe  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  miteinander im Gleichgewicht sind, einer mit der Ladung  $+2$ , der um  $pH = 0$ , und ein zweiter mit der Ladung  $+1$ , der um  $pH = 2$  dominiert.

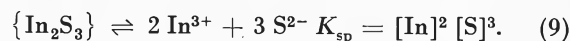
Da  $[S]_t$  nicht variiert worden ist, kennen wir  $r$  (Gleichung 5) nicht, und die Anzahl der rein algebraisch möglichen Komplexe ist überaus groß. Nun befinden wir uns aber bei den kleinen festgestellten Totkonzentrationen  $[In]_t$  sehr wahrscheinlich unterhalb des «mononuclear wall»,<sup>4</sup> so daß nur die Mononuklearen in Betracht zu ziehen sind.

Für  $\kappa_1$  ergeben die Spezies  $In(OH)_2^{2+}$  ( $t = -1$ ),  $In(SH)_2^{2+}$  sowie die Serie  $In(SH) \cdot (H_2S)_n$  die experimentell festgestellte Neigung. Von diesen Komplexen ist lediglich  $In(SH)_2^{2+}$  sinnvoll, denn Hydroxokomplexe des Indiums können sich unterhalb  $pH = 3$  nicht bilden<sup>5</sup>, und die Koordination von nicht deprotoniertem Schwefelwasserstoff ist äußerst unwahrscheinlich. Für  $\kappa_2$  sind  $In(OH)_2^+$  ( $t = -2$ ) und die Serie  $InS(H_2S)_n^+$  algebraisch möglich, von denen der Hydroxokomplex und die Serie mit  $n > 1$  aus den erwähnten Gründen wieder wegfallen. Von den bleibenden Möglichkeiten  $InS^+$  und  $In(SH)_2^+$  ist sicher der zweite Komplex sehr viel wahrscheinlicher als der erste. Wir kommen also zum Schluß, daß sich im untersuchten pH-Bereich lediglich die beiden ersten Komplexe der Serie  $In(SH)_n^{(3-n)+}$  mit dem festen Indiumsulfid im Gleichgewicht befinden.

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten von  $In(SH)_2^{2+}$  und  $In(SH)_2^+$  benötigt man außer  $[HS^-]$  und den Konzentrationen der Komplexe, die durch die Löslichkeitsbestimmung bekannt wurden, noch die Konzentration des freien Indiumaquions. Diese kann nicht

mit einer In-Elektrode bestimmt werden, da In-Metall auf kleine Konzentrationen von  $In^{3+}$  nicht Konzentrationsrichtig anspricht<sup>6</sup>. Deshalb mußte diese Konzentration aus dem Löslichkeitsprodukt von  $In_2S_3$  berechnet werden, und dieses kann nur auf thermodynamischem Wege erhalten werden.

## 2. Das Löslichkeitsprodukt



$K_{sp}$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (9) und steht mit ihrer freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  in folgender Beziehung:

$$\Delta G = -RT \ln K_{sp} = 2 \Delta G_f^0(In^{3+}) + 3 \Delta G_f^0(S^{2-}) - \Delta G_f^0(In_2S_3) \quad (10)$$

Aus der Verbrennungswärme von  $In_2S_3$  ergab sich die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0(In_2S_3) = -101,6 \pm 3$  kcal/Mol<sup>7</sup>, die in Kombination mit der Standardentropie des Sulfides ( $+29,9 \pm 0,1$  e. u.)<sup>8</sup>  $\Delta G_f^0(In_2S_3) = -95,4 \pm 3$  kcal/Mol lieferte.

Für die freien Bildungsenthalpien von  $In^{3+}$  und  $S^{2-}$  können nicht die Werte der NBS-Tabellen<sup>9</sup> übernommen werden. In diesen ist  $\Delta G_f^0(In^{3+})$  und  $\Delta H_f^0(In^{3+})$  durch einen Irrtum vertauscht, was man beim Vergleich mit dem Normalpotential<sup>6</sup> von  $In^{3+}$  erkennt. Beim Sulfidion sind für die NBS-Tabellen die unrichtigen Aciditätskonstanten des  $H_2S$  von KUBLI<sup>10</sup> verwendet worden, was schon LATIMER<sup>11</sup> bemerkt hat. Die  $pK$ -Werte des Schwefelwasserstoffs betragen  $pK = 6,67$  und  $pK_2 = 14,01$  für  $20^\circ$  und  $\mu = 1$  ( $NaClO_4$ )<sup>12</sup>, welche mit der Dissoziationsenthalpie kombiniert werden können, um die freie Bildungsenthalpie des Sulfidions in unserem Lösungsmittel und bei  $25^\circ C$  zu bekommen [ $\Delta G_f^0(S^{2-}) = 19,9 \pm 0,2$  kcal/Mol]. Wenn man diese Daten in Gleichung (10) einsetzt, ergibt sich:  $\log K_{sp} = -76,6 \pm 2,4$  ( $\mu = 1$ ,  $t = 25^\circ C$ ) und mit Berücksichtigung der Lösungswärme von  $In_2S_3$  ( $\Delta H = +68$  kcal/Mol) für unsere Versuchstemperatur:

$$\log K_{sp} = -77,4 \pm 2,4 \quad (\mu = 1, t = 20^\circ C)$$

Die verhältnismäßig große Unsicherheit ergibt sich aus dem großen Fehler von  $\Delta H_f^0(In_2S_3)$ .

In der Literatur ist bereits eine Angabe für das Löslichkeitsprodukt von Indiumsulfid zu finden, nämlich

<sup>6</sup> E. HATTOX und T. DE WRIES, *J. Amer. Chem. Soc.* 58 (1936) 2126.

<sup>7</sup> H. HAHN und F. BUROW, *Angew. Chem.* 68 (1956) 382.

<sup>8</sup> O. KUBASCHEWSKI und E. L. EVANS, *Metallurgische Thermochemie*, Berlin 1959.

<sup>9</sup> ROSSINI, *NBS Circular* 500 (1950).

<sup>10</sup> H. KUBLI, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1962.

<sup>11</sup> W. LATIMER, *Oxidation Potentials* 71, New York 1953.

<sup>12</sup> G. SCHWARZENBACH und M. WIDMER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 266.

<sup>4</sup> G. BIEDERMANN, *Ark. Kemi* 9 (1956) 277.

<sup>5</sup> ROSSOTTI/ROSSOTTI, *Acta Chim. Scand.* 10 (1956) 779-92.

der von TERPILOWSKI und STAROSCIK<sup>13</sup> 1962 thermodynamisch berechnete Wert:

$$\log K_{sp}(\text{In}_2\text{S}_3) = -73,24 \quad (\mu \rightarrow 0, t = 25^\circ\text{C}).$$

Diese Berechnung beruht aber auf den Angaben in den NBS-Tabellen, und der richtige Wert für  $\mu \rightarrow 0$  muß etwa  $\log K_{sp} = -83$  betragen.

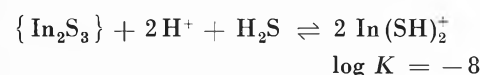
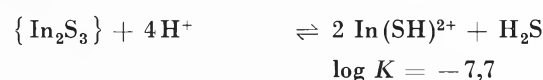
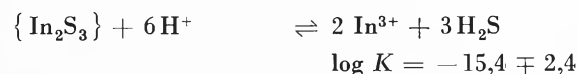
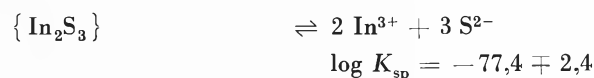
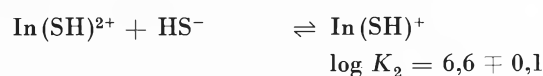
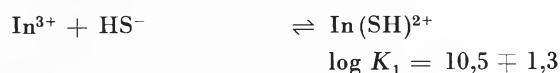
Dem Wert von TERPILOWSKI und STAROSCIK würde für unsere Versuchsbedingungen ( $20^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1$ ) ein Löslichkeitsprodukt von etwa  $10^{-67}$  entsprechen, so daß die Konzentration des Aquoions im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper bei  $\text{pH} = 0$  etwa  $7 \cdot 10^{-2}$  und bei  $\text{pH} = 1$   $7 \cdot 10^{-5}$  sein müßte, also etwa 10 bis 100 mal größer als die experimentell festgestellte Löslichkeit.

Zudem zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{pH}$ , daß diese vornehmlich durch die Komplexe  $\text{In}(\text{SH})_2^{2+}$  und  $\text{In}(\text{SH})_2^+$  bedingt ist, denn sonst würde die Neigung der Löslichkeitskurve im untersuchten  $\text{pH}$ -Bereich  $-3$  betragen, was durch die Befunde ebenfalls nicht bestätigt wird (Abb.3).

<sup>13</sup> J. TERPILOWSKI und R. STAROSCIK, *Chimia Analytica (Warsaw)* 7 (1962) 629.

### Stabilitätskonstanten

Mit den obigen Angaben werden die Gleichgewichtskonstanten folgender Prozesse bekannt. Alle Angaben gelten für  $\mu = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) und  $t = 20^\circ\text{C}$ .



K. TUNABOYLU und G. SCHWARZENBACH

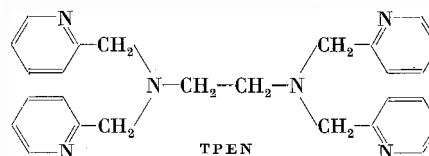
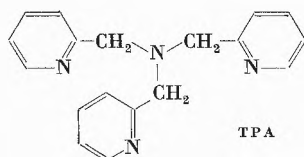
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich

## Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit Pyridinliganden\*

### Summary

The enthalpy changes involved in the metal complex formation with N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-ethylenediamine (TPEN) and tris-(2-pyridylmethyl)-amine (TPA) have been determined calorimetrically. The thermodynamic data are discussed.

Polyamine wie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (PENTEN)<sup>1</sup> und Tris-(2-aminoäthyl)-amin (TREN)<sup>2</sup> bilden bekanntlich stabile Komplexe mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen. In der vorliegenden Arbeit wurden Metallkomplexe mit zwei ganz ähnlichen Systemen untersucht: Mit dem tetradentaten Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (TPA)<sup>3</sup> und dem hexadentaten N,N,N',N'-Tetrakis-(2-pyridylmethyl)-äthylendiamin (TPEN)<sup>3</sup>; das drei bzw. vier heteroaromatische Stickstoffe enthält.



Die beiden Liganden zeichnen sich durch ihre wesentlich geringere Basizität gegenüber ihrem Analogen TREN bzw. PENTEN aus (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gegenüberstellung der Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten verschiedener Liganden<sup>1,2,3,4</sup> ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0,1$ )

L	$\log K_{ML}$									
	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
TPA	6,2	4,4	2,6	—	5,6	8,7	11,4	14,5	16,2	11,0
TREN	10,3	9,6	8,6	—	5,8	8,8	12,8	14,8	18,8	14,7
TPEN	7,2	4,9	3,3	2,8	10,3	14,6	...	(18,0)	20,6	(18,0)
PENTEN	10,2	9,7	9,1	8,6	9,4	11,2	15,8	19,3	22,5	16,2

$K_{ML} = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}]$

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Stabilität der Metallkomplexe mit TPA kleiner ist als mit TREN. Die K-Werte der meisten TPEN-Komplexe sind größer als

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1970 in Basel.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH und P. MOSER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 581.

<sup>2</sup> J. E. PRUE und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 963.

<sup>3</sup> G. ANDEREGG und F. WENK, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2330.

<sup>4</sup> E. HUBMANN, Diss. ETH, Nr. 4422 (1970).

die entsprechenden mit PENTEN (mit der Ausnahme von Cu-TPEN<sup>2+</sup>). Auffallend ist die sehr große Stabilität des Eisen(II)-Komplexes mit TPEN gegenüber jener mit PENTEN.

Um die Bindungsverhältnisse in den Komplexen mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen besser verstehen zu können, wurden Spektren aufgenommen, die Reaktionsenthalpien kalorimetrisch bestimmt und die Reaktionsentropien damit berechnet.

Tabelle 2. Thermodynamische Daten der 1 : 1-Komplexbildung mit TPA und TPEN ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0,1$ )

L	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
TPA: $\Delta H$ (kcal/Mol)	-6,2	-7,8	-11,2	-16,2	-17,5	-9,8
$\Delta S$ (cal/Mol·grad)	4,5	12,9	13,9	11,3	14,3	16,8
TPEN: $\Delta H$ (kcal/Mol)	-11,4	-16,7	-17,2	-23,6	-23,1	-14,8
$\Delta S$ (cal/Mol·grad)	8,0	9,9	...	(1,6)	15,5	(31,9)

Die Spektren wurden auf einem «Cary 14 Recording Spectrophotometer» aufgenommen, die Enthalpien im früher beschriebenen Reaktionskalorimeter<sup>5</sup> bestimmt und zum Teil mit einem käuflichen LKB-Präzisionskalorimeter kontrolliert. Die Messungen erfolgten bei 20°C und einer ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>). Die Genauigkeit der bestimmten Daten liegt um  $\pm 0,30$  kcal/Mol. Bei der Interpretation solcher thermodynamischen Größen geht man im allgemeinen wie folgt vor:

Die Reaktionsenthalpie einer Komplexbildung vom Typ  $M + L \rightleftharpoons ML$  setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$\Delta H = \Delta H_f(ML) - \Delta H_f(L) - \Delta H_f(M),$$

wobei  $\Delta H_f$  die Bildungsenthalpie des in Klammern angegebenen Teilchens ist. Auf Grund dieser Gleichung wurden in der Literatur oft Komplexe eines Metalls mit verschiedenen Liganden verglichen. CIAMPOLINI, PAOLETTI und SACCONI<sup>6</sup> haben z. B. die  $\Delta H$ -Werte für die Bildung der Übergangsmetallkomplexe von TREN (1:1-Komplexe) mit jenen von N,N'-Di-(2-aminoäthyl)-äthylenamin (TRIEN) (1:1-Komplexe) und jenen mit Äthylen-diamin (EN) (1:2-Komplexe) verglichen. Die Form der Kurve der graphischen Darstellung  $\Delta H$  vs. Ordnungszahl (OZ) ist bestimmt durch die Größe der Bildungsenthalpie des Metallions und des Komplexes. Die Autoren haben festgestellt, daß die Kurven der Enthalpien der Bildung von M-TRIEN<sup>2+</sup> und M(EN)<sub>2</sub><sup>2+</sup> annähernd parallel verlaufen (siehe Abb.1). Man kann in diesem Fall annehmen, daß die Komplexe mit einem Metallion von Ligand zu Ligand die gleiche Struktur aufweisen und daß die Bindungsverhältnisse gleich sind. Beim Vergleich der Kurven in Abb.1 fällt auf, daß die Bildung von Zn-TREN<sup>2+</sup> exothermer ist als erwartet. Bei allen besprochenen Zinkkomplexen werden vier Stickstoffatome koordiniert, was gleich exothermen Komplexbildungen

<sup>5</sup> G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2813.

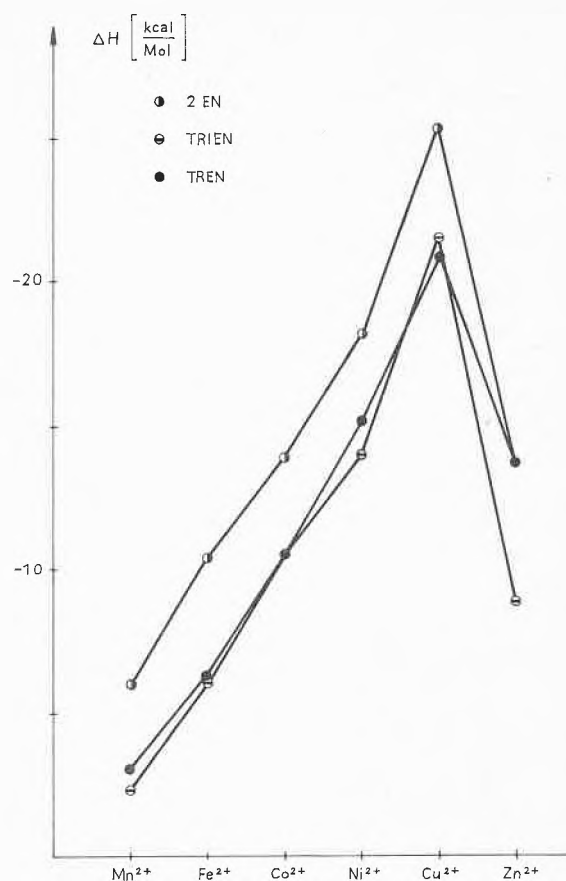


Abb.1. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der  $M(EN)_2^{2+}$ ,  $M-TRIEN^{2+}$ - und  $M-TREN^{2+}$ -Ionen

entsprechen sollte. Der Unterschied kann also nur von den andern am Zentralion koordinierten Ligandmolekeln verursacht werden. Dies ist z. B. mit der Beibehaltung einer Wassermolekel mehr im Zn-TREN<sup>2+</sup> gegenüber den andern zwei Zinkkomplexen zu erklären<sup>6</sup>, da das Freisetzen von Wassermolekeln ein endothermer Vorgang ist. Weil dem Zn(EN)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und dem Zn-TRIEN<sup>2+</sup> die Koordinationszahl vier zugesprochen wird, ist für Zn-TREN<sup>2+</sup> eine solche von fünf zu erwarten<sup>6</sup>.

Wenn man die Enthalpie der Komplexbildung von TPA und von TRIEN vergleicht (Abb.2), zeigt sich eine gewisse Parallelität der Kurven zwischen Eisen und Nickel. Für die entsprechenden TRIEN-Komplexe wird eine oktaedrische Struktur angenommen<sup>6,7</sup>. Bemerkenswert ist die große Exothermie der Bildung des Mangan-TPA-Komplexes: Die gleiche Erscheinung wurde bei der Bildung von Mn-EDTA<sup>2+</sup> und Mn-PENTEN<sup>2+</sup> beobachtet<sup>6</sup>. Für den EDTA-Komplex nimmt man – in Übereinstimmung mit den Resultaten von röntgenographischen Untersuchungen<sup>8</sup> – an, daß das relativ große

<sup>6</sup> M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI und L. SACCONI, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds* (ed. S. KIRSCHNER), Macmillan, New York 1961.

<sup>7</sup> P. PAOLETTI, M. CIAMPOLINI und L. SACCONI, *J. Chem. Soc.* 676 (1963) 3589.

<sup>8</sup> J. HOARD, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 27.

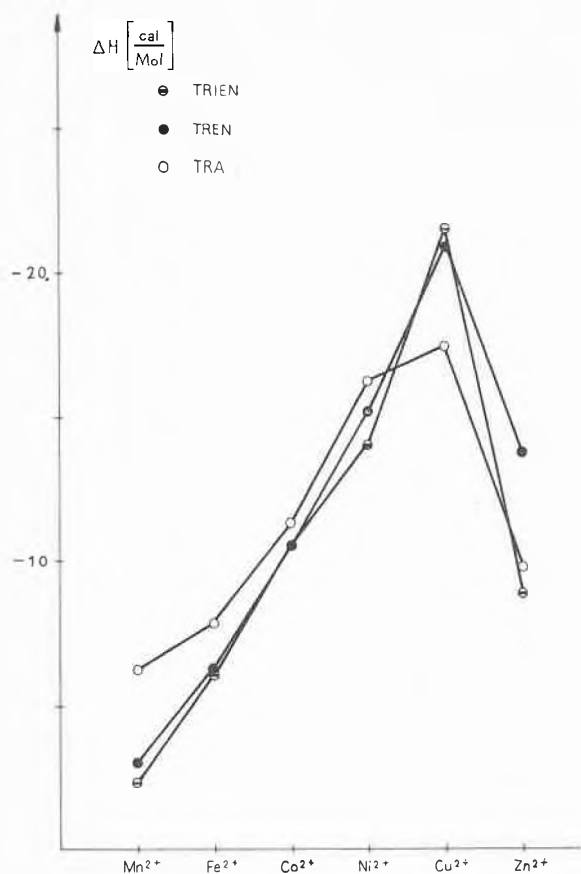


Abb. 2. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der M-TRIE N<sup>2+</sup>-, M-TREN<sup>2+</sup>- und M-TPA<sup>2+</sup>-Ionen

Manganion im Komplex eine koordinierte Wassermolekel besitzt. Die Beibehaltung einer Wassermolekel mehr als in den andern oktaedrischen 3-d-Metallkomplexen kann für Mn-TPA<sup>2+</sup> ebenfalls angenommen werden. Zum gleichen Schluß führt die Interpretation der Reaktionsentropie, wie weiter unten gezeigt wird. Zur Ergänzung der kalorimetrischen Daten sind im folgenden einige Resultate von VIS-Spektren wiedergegeben: Diese zeigen eindeutig, daß der Kobalt-TPA-Komplex ( $\lambda_{\max}$  bei 479 nm,  $\epsilon = 47$ ) wie der entsprechende TRIEN-Komplex oktaedrisch ist<sup>7</sup>. Beim Nickel-TPA ( $\lambda_{\max}$  bei 562 nm,  $\epsilon = 13,5/\lambda_{\max}$  bei 908 nm,  $\epsilon = 25$ ) scheint das auch der Fall zu sein. Die Bildung von Cu-TPA<sup>2+</sup> ist wesentlich endothermer, als man auf Grund der Werte von Cu-TREN<sup>2+</sup> und Cu-TRIE N<sup>2+</sup> erwartet. Ob die Verzerrung der oktaedrischen Struktur diese Enthalpiedifferenz bewirken kann, bleibt offengestellt. Auf eine solche Änderung in der Struktur deuten die Spektren hin: Die Banden des Kupfer-TPA-Komplexes sind gegenüber dem TREN-Komplex nach größeren Wellenlängen verschoben ( $\lambda_{\max}$  bei 872 nm,  $\epsilon = 214/\text{Schulter}$  bei 985 nm,  $\epsilon = 162$ )<sup>9</sup>. Die Reaktionsenthalpien bei der Bildung von Zn-TPA<sup>2+</sup> und Zn-TRIE N<sup>2+</sup> sind annähernd

gleich groß und weisen beide auf Koordinationszahl vier für das Zink-Ion hin<sup>6</sup>. Die Reaktionsentropie bei der Bildung solcher 1:1-Komplexe setzt sich aus drei Termen zusammen:

$\Delta S = S^0(\text{ML}) - S^0(\text{L}) - S^0(\text{M})$ , wobei  $S^0$  die Standardentropie des in Klammern angegebenen Teilchens ist. Für Komplexe mit einem einzigen Liganden ist die Standardentropie  $S^0(\text{L})$  des Liganden selber konstant.

Abb. 3 zeigt, daß die Reaktionsentropie der Komplexbildungen mit TPA in Funktion der oz ähnlich verläuft wie die entsprechende mit TREN und mit TRIEN. Die verschiedene Standardentropie  $S^0(\text{L})$  der drei Liganden mag einer der Gründe sein für die tiefer liegenden Werte der TPA-Komplexe. Die Werte für die oktaedrischen Komplexe von Eisen bis Kupfer liegen so, wie sie auf Grund der andern beiden Kurven zu erwarten sind. Im allgemeinen wird  $\Delta S$  besonders groß sein bei jenen Reaktionen, die mit einer Abnahme der Koordinationszahl verbunden sind, da in diesen Fällen mehr Wassermolekeln freigesetzt werden. Beispiele dafür sind die Bildung von Zn-TRIE N<sup>2+</sup> und Zn(EN)<sup>2+</sup>, die eine Koordinationszahl von vier aufweisen. Gegenüber den oktaedrischen Komplexen werden hier nicht nur vier, sondern sechs Wassermolekeln freigesetzt<sup>6</sup>. Der große Entropiewert für den Zink-TPA-Komplex ist in dieser Weise zu verstehen. Bei der Bildung des oktaedrischen

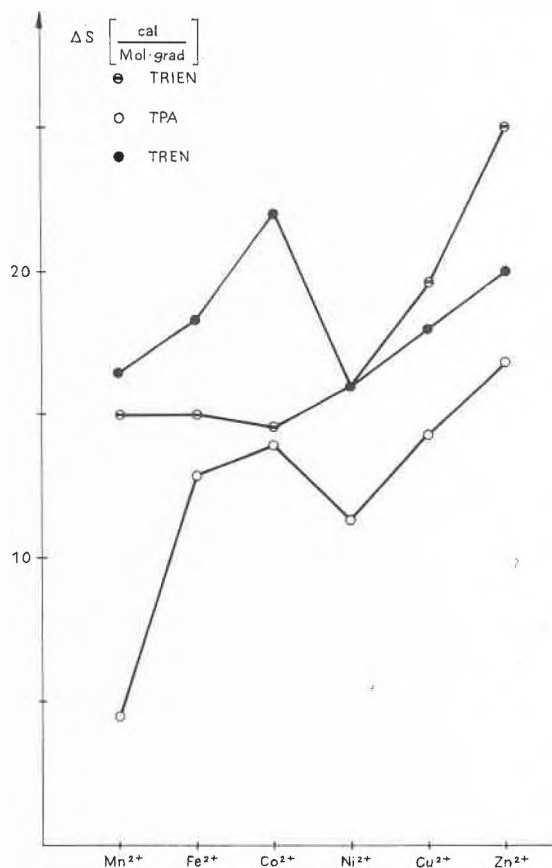


Abb. 3. Reaktionsentropien bei der Bildung der M-TRIE N<sup>2+</sup>-, M-TREN<sup>2+</sup>- und M-TPA<sup>2+</sup>-Ionen

<sup>9</sup> C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 9 (1955) 1362.

Nickel- und Kupferkomplexes wird weniger Wasser freigesetzt als bei der Reaktion zum vierfach koordinierten Zink. Die Reaktionsentropie für die Bildung des Mangan-TPA-Komplexes weicht stark vom erwarteten Wert ab. Das um etwa  $6 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$  zu kleine  $\Delta S$  deutet darauf hin, daß der Komplex noch stark hydratisiert ist: daß also bei der Reaktion relativ weniger Wassermolekeln befreit wurden als bei Bildung anderer Komplexe. Die große Reaktionsenthalpie spricht auch dafür.

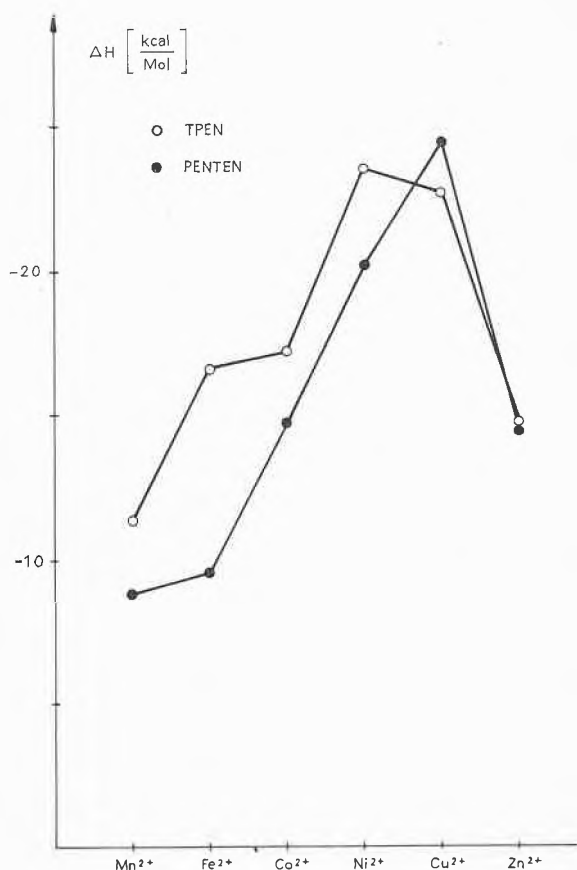


Abb. 4. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der M-PENTEN<sup>2+</sup>- und M-TPEN<sup>2+</sup>-Ionen

Die Reaktionsenthalpien der Metalle mit TPEN zeigen in Funktion der Ordnungszahl (Abb. 4) einen andern Verlauf als jene mit PENTEN. Auf Grund dieser Resultate muß man annehmen, daß entweder die Strukturen der Komplexe mit TPEN und PENTEN nicht die gleichen sind oder die Bindungsverhältnisse mit den Liganden einander nicht entsprechen. Die Spektren der Komplexe mit Kobalt, Nickel und Kupfer weisen alle eindeutig auf oktaedrische Strukturen hin. Gegenüber jenen von PENTEN haben sie allerdings eine Verschiebung gegen kleinere Wellenlängen. Magnetische Messungen ergaben für den Nickelkomplex ein magnetisches Moment von  $\mu = 2,99 \text{ BM}$ , was auf ein oktaedrisch koordiniertes, paramagnetisches Nickel(II)-Ion hinweist<sup>10</sup>. Einzig die

<sup>10</sup> H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1970.

Spektren mit Eisen sind verschieden: Der TPEN-Komplex hat bei  $382 \text{ m}\mu$  eine Bande mit einer molaren Extinktion von  $\epsilon = 1,4 \cdot 10^3$ , der PENTEN-Komplex dagegen bei  $900 \text{ m}\mu$  eine mit  $\epsilon = 2$ . In Abb. 4 fällt auf, daß der Wert für den Kupfer-TPEN-Komplex sehr tief liegt und jener für den Eisenkomplex sehr hoch. Aus sterischen Gründen ist es möglich, daß das Kupfer mit dem TPEN ein regelmäßiges Oktaeder bildet – regelmäßiger eventuell als mit dem PENTEN, das auf Grund kleinerer sterischer Hinderung näher ans Zentralion kommt. Das wäre auch eine Erklärung für die kleinere Reaktionsenthalpie beim TPEN-Komplex. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Stabilität des TPEN-Komplexes von Eisen (II) in weit größerem Maß enthalpisch bedingt ist als diejenige des PENTEN-Komplexes. Die Annahme, daß es sich hier um einen «low spin»-Komplex im Gleichgewicht mit einem «high spin»-Komplex handelt, liegt nahe. Es ist ja auch bekannt, daß die Bildung der «low spin»-Komplexe von Eisen(II) mit Phenanthrolin und  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl von großen Enthalpieänderungen begleitet ist<sup>5</sup>.

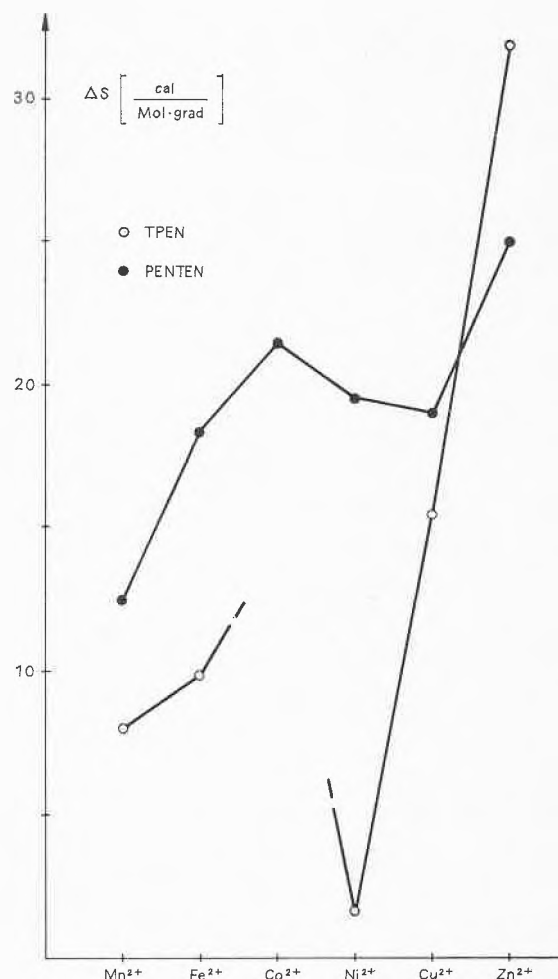


Abb. 5. Reaktionsentropien bei der Bildung der M-PENTEN<sup>2+</sup>- und M-TPEN<sup>2+</sup>-Ionen

In Abb.5 können die Reaktionsentropien nicht vollständig gegeben werden, da die Stabilitätskonstante des Kobaltkomplexes nicht bekannt ist und zudem einige Stabilitätskonstanten noch nicht als endgültig zu betrachten sind. Eine Interpretation dieser Daten ist noch nicht angebracht.

Herrn Professor W. SCHNEIDER möchten wir hier für sein Interesse an dieser Arbeit danken und dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.162.69) für die gewährte Unterstützung.

F. WENK und G. ANDEREGG

Anorganisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

## Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von Metallionen\*

### Summary

Dialkylation reactions at 1 : 2-complexes of various bidentate mercaptophosphines with Ni(II) and Pd(II) can be classified according to two general pathways: 1) Alkylation takes place at the coordinated S-atoms, leading to thioethers; 2) Alkylation leads to elimination of a phosphonium-thioether salt. It is shown how reactions of type 2) can be utilized for the high-yield synthesis of P,S-heterocycles of medium ring size.

Das Koordinationsverhalten von Mercaptanen gegenüber Metallionen ist durch eine außerordentlich große Tendenz zur Bildung über S-Brücken vernetzter Verbände gekennzeichnet. Man kann daher nur in seltenen Fällen<sup>1</sup> von einfachen Mercaptanen andere als hochpolymere Vernetzungsprodukte isolieren. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren zahlreiche Chelatliganden konzipiert worden, welche die Darstellung mononuklearer Mercaptidkomplexe erlauben. Ein besonders günstiges Chelatsystem liegt in den Mercaptophosphinen vor, einer Stoffklasse, die an unserem Institut seit mehreren Jahren bearbeitet worden ist<sup>2-6</sup>. Mononukleare Komplexe bidentater Mercaptophosphine mit den  $d^8$ -Kationen Ni(II), Pd(II) und Pt(II) lassen sich mit weiteren Metallionen zu Polynuklearen definierter Nuklearität umsetzen; Beispiele dafür zeigt Abb.1.

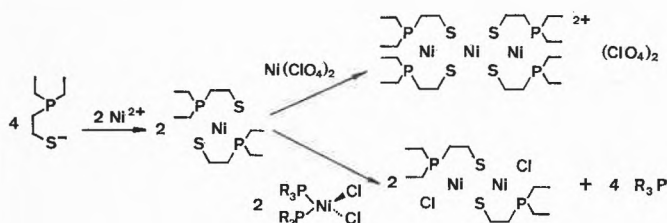


Abb.1

Die Restnukleophilie der mononuklearen Komplexe äußert sich aber auch in deren Reaktivität gegenüber

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1970 in Basel.

<sup>1</sup> E. W. ABEL und B. C. CROSSE, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1377.

<sup>2</sup> A. AREGGER, Dissertation ETH, Nr. 3445 (1963).

<sup>3</sup> R. JACCOUD, Dissertation ETH, Nr. 4022 (1967).

<sup>4</sup> G. SCHWARZENBACH, *Chemické Zvesti* 19 (1965) 200.

<sup>5</sup> G. SCHWARZENBACH und KAKAKU NO RYOIKI, special issue 84 (1968) 85 (japanisch).

<sup>6</sup> P. STRICKLER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 270.

Alkylierungsmitteln. Mercaptidkomplexe, die Schwefel nur in Brückenstellung enthalten, kann man jedoch nicht alkylieren. Die Dialkylierung des Nickelkomplexes von 2-Mercaptoäthyl-diäthylphosphin kann zu verschiedenen Produkten führen. Je nach der Koordinationsfähigkeit des Anions, welches die Abgangsgruppe des Alkylierungsmittels bildet, entsteht dabei ein Komplex der KZ 4 oder 5.

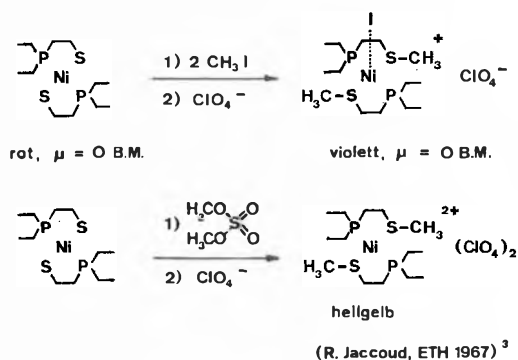


Abb.2

Bei der Umsetzung des entsprechenden Palladiumkomplexes mit Methyljodid kommt es zu einer Substitution eines der alkylierten Liganden durch Jodid, während der dialkylierte Platinkomplex kein koordiniertes Jodid enthält.

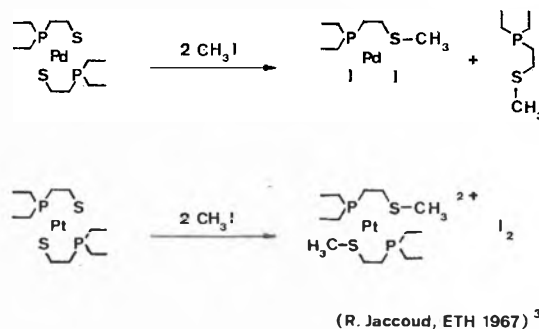


Abb.3

Den Alkylierungsreaktionen in Abb.2 und 3 liegt trotz der Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte ein gemeinsames Prinzip zugrunde: die Alkylierung erfolgt

stets am einfach koordinierten Mercaptidschwefel, welcher dadurch in eine Thioätherfunktion übergeführt wird. Wir möchten solche Reaktionen deshalb als «S,S-Alkylierungen» bezeichnen.

Einen essentiell verschiedenen Ablauf zeigen demgegenüber Alkylierungen an 1:2-Komplexen bidentater Mercaptophosphine mit reduzierter Nucleophilie am Phosphor-Atom. Eine Reduktion der Nucleophilie und Basizität des Phosphors wird erreicht, indem man die Alkylsubstituenten am Phosphor ganz oder teilweise durch Arylgruppen ersetzt. Abb.4 zeigt einige Dialkylierungen an Komplexen solcher Liganden. Bei allen Umsetzungen mit organischen Halogeniden wird einer der beiden Chelatliganden am P und am S alkyliert und abgespalten, und es entsteht ein dinuklearer Halogenokomplex. Wir bezeichnen dieses Verhalten deshalb als «P,S-Alkylierung».

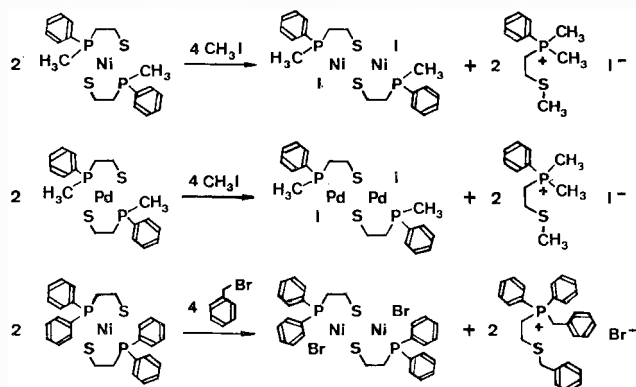


Abb. 4

Ob S,S- oder P,S-Alkylierung stattfindet, hängt nicht nur von der Basizität des P-Atoms, sondern auch von der Koordinationsfähigkeit der Abgangsgruppe des Alkylierungsmittels ab. Wie Abb.5 zeigt, ergeben auch die Komplexe der Arylmercaptophosphine mit  $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$  S,S-Dialkylierungsprodukte, welche mit Halogenid in dunkelgefärbte Komplexe der KZ 5 übergehen, wie sie bei der in Abb.2 (1. Zeile) gezeigten Alkylierung direkt entstehen. Auch der Palladiumkomplex ergibt diesmal einen fünffach koordinierten Monohalogenokomplex.

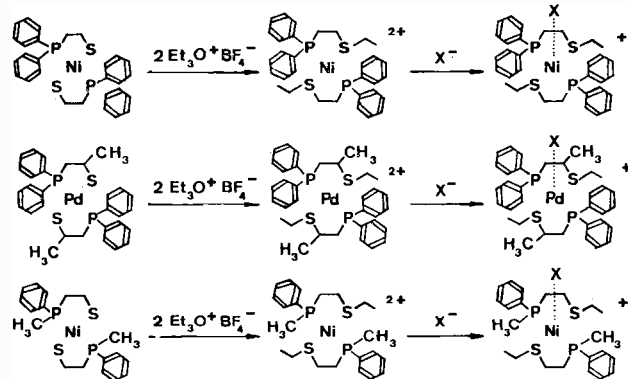


Abb. 5

Dialkylierungen an mononuklearen Mercaptophosphinkomplexen lassen sich aber auch mit organischen Dihalogeniden ausführen. Abb.6 zeigt zwei derartige Reaktionen:

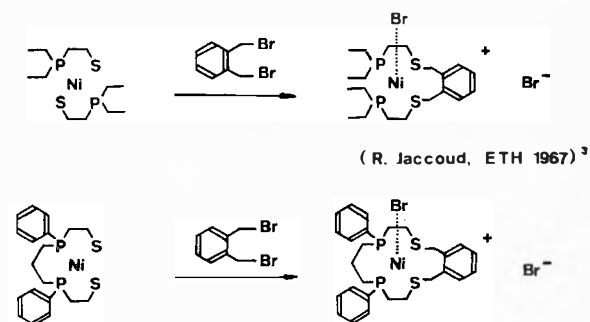


Abb. 6

Der Nickelkomplex von 2-Mercaptoäthyl-diäthylphosphin wird unter *trans-cis*-Isomerisierung S,S-alkyliert. Die Tatsache, daß sich in einer derartigen Umsetzung keine polymeren Produkte bilden, wird nach Busch<sup>7</sup> auf einen kinetischen «*template*»-Effekt zurückgeführt. Bei der zweiten Gleichung in Abb.6 handelt es sich um die Alkylierung des Komplexes eines quadridentaten Liganden, bei der trotz reduzierter Nucleophilie am P eine S,S-Alkylierung eintritt, unter Bildung eines neuartigen makrozyklischen Systems. Demgegenüber geht der Komplex eines analogen bidentaten Mercaptophosphins P,S-Alkylierung ein (Abb.4, Zeile 1). Offensichtlich kann auch ein Chelateffekt darüber entscheiden, ob P,S- oder S,S-Alkylierung stattfindet.

Es ließ sich daher nicht eindeutig voraussehen, welchen Verlauf die Alkylierung an einem Komplex eines bidentaten Liganden mit arylsubstituiertem P mit einem Dihalogenid nehmen würde. Man mußte die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß aus thermodynamischen und kinetischen Gründen wiederum eine S,S-Alkylierung unter Bildung eines neuen Chelatrings erzwungen werden könnte. Die Experimente zeigten aber, daß bei der Reaktion in diesen Fällen eine P,S-Alkylierung eintritt. Besonderes Interesse verdienen diese Prozesse deswegen, weil die dabei eliminierten Phosphoniumthioäther als Heterozyklen in überraschend hohen Ausbeuten entstehen. Abb.7 orientiert über eine Auswahl aus den durchgeführten Synthesen:

Neben 6-, 8-, 10- und 11-gliedrigen Heterozyklen entsteht wieder der entsprechende dinukleare Halogenokomplex. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich stets auf reines, kristallines Produkt. Polymere bildeten sich in keinem Versuch in mehr als 1% der Ausbeute und offenbar unabhängig von der Verdünnung. Die Ausbeuten sind von der Löslichkeit des Heterozyklus im Reaktionsmedium Chlorbenzol abhängig, wobei die

<sup>7</sup> M.C. THOMPSON und D.H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3651.



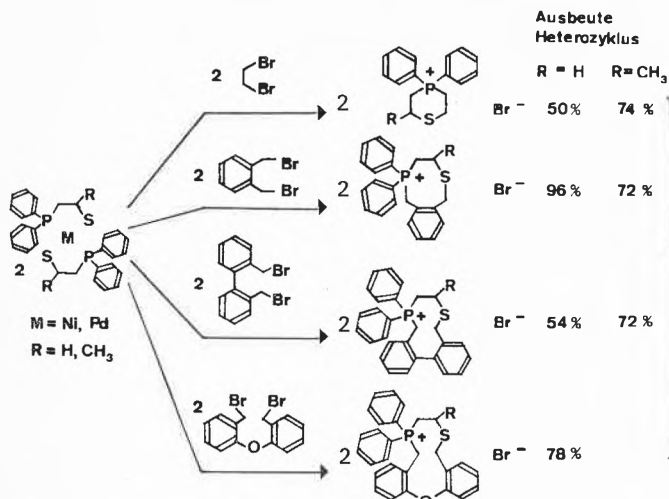


Abb. 7

löslicheren Salze weniger vollständig aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert werden konnten. Die Ausbeuten erwiesen sich dagegen praktisch unabhängig davon, ob der Nickel- oder der Palladiumkomplex eines bestimmten Liganden zur Alkylierung eingesetzt wurde.

Die hohen Ausbeuten, vor allem an Heterozyklen mittlerer Ringgröße, die bei diesen Reaktionen erzielt wurden, lassen uns annehmen, daß auch bei der P,S-Alkylierung ein «template»-Effekt wirksam sein muß. Der Mechanismus wurde noch nicht kinetisch untersucht. Lediglich ein qualitativer Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit verschiedenen Alkylierungsmitteln zeigte, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der P,S-Alkylierung offenbar die Dissoziation einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung sein muß, denn organische Jodide reagieren schneller als Bromide bzw. Chloride und Benzylhalogenide schneller als Alkyl- bzw. Neopentylhalogenide.

Durch die Alkylierung des 1:2-Nickel-Komplexes von 2-Mercaptoäthyl-diphenylphosphin mit 1 Mol Triäthylxoniumtetrafluorborat gelingt es, ein S-Monoalkylierungsprodukt zu erhalten. Dieses reagiert in nichtwässrigen Lösungsmitteln mit Halogenidionen unter Bildung des dinuklearen Halogenokomplexes; dabei wird der Phosphinothioäther-Ligand freigesetzt.

Offenbar stimmen S,S- und P,S-Alkylierung im ersten Alkylierungsschritt überein. Erst das Verhalten der Monoalkylierungsstufe gegenüber dem freigesetzten Halogenidion ist für den unterschiedlichen Ablauf der S,S- und P,S-Alkylierung maßgebend. Ein «template»-Effekt in der P,S-Alkylierung könnte darin bestehen, daß der Alkylierungsschritt am Phosphor spätestens gleichzeitig mit der Ablösung des Phosphors vom Metall erfolgt.

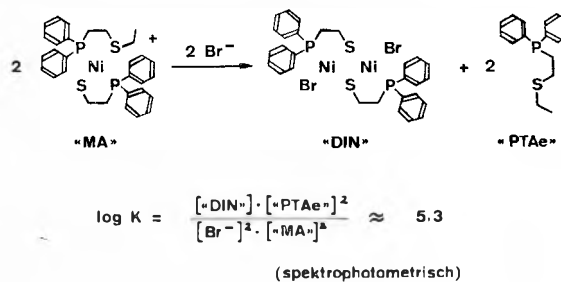


Abb. 8

Gegenwärtig sind wir bestrebt, weitere Beispiele für diesen neuartigen Reaktionstyp zu finden, sowie kinetische und thermodynamische Parameter der einzelnen Schritte von P,S-Alkylierungen zu bestimmen.

W. MARTY und G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich

## Metallkomplexe mit α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkanen\*

### Summary

Complexing agents of the type: 2-pyridyl-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-2-pyridyl with n-values from one to six have been investigated. The stability of the complexes with Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup> have been determined. There is generally a strong decrease in complex stability when n is increased from 0 to 2. An almost constant value is reached by a further increase of the chain length n. The silver and mercury complexes behave exceptionally.

### Einleitung

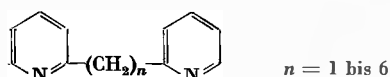
Die Theorie des Chelateffektes von SCHWARZENBACH<sup>1</sup> zeigt, daß die Stabilität der Chelatkomplexe zweizähni-

ger Liganden beim Übergang vom Chelat-5-Ring zum Chelat-7-Ring stark abnimmt. Beim weiteren Vergrößern der Ringgliederzahl treten keine großen Änderungen in der Stabilität mehr auf. Die experimentelle Bestätigung dieser Theorie, z.B. anhand der zweizähligen Polymethyldiamine<sup>1</sup>, stieß auf folgende Schwierigkeiten: Neben den normalen mononuklearen Komplexen mußten auch Hydrogenkomplexe und mehrkernige Teilchen berücksichtigt werden. Zudem fand oft neben der Komplexbildung die Hydrolyse des Metallions statt. Aus diesem Grunde wählten wir die schwach basischen α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkane als Komplexbild-

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober in Basel.

<sup>1</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2344.

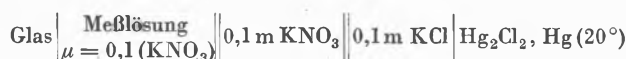
ner. Die Synthesen dieser Liganden sind in der Literatur beschrieben<sup>2-6</sup>.



Es zeigte sich, daß die Hydrolyse der Metallionen bei der Untersuchung unserer Liganden keinen oder nur einen geringen Einfluß hatte.

#### Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Diese Pyridinliganden sind in den meisten Fällen genügend basisch, um die Komplexbildung pH-metrisch untersuchen zu können. Für die Messungen wurde die folgende galvanische Kette verwendet:



Lösungen des protonierten Liganden wurden in Gegenwart eines Metallions mit starker Lauge titriert. Die Auswertung der Meßdaten (zugegebene Lauge, pH) erlaubt die Berechnung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe<sup>7</sup>.

Die Stabilität der Quecksilberkomplexe ist zu groß, um die Komplexbildung pH-metrisch studieren zu können. Hingegen kann man mit dieser Methode die Überführung des Quecksilberkomplexes in das lösliche Quecksilberhydroxid verfolgen, da bei dieser Reaktion zwei Protonen freigesetzt werden.



Je nach Ligand fand diese Hydrolyse im schwach sauren, neutralen oder schwach basischen Gebiet statt. Die Stabilitätskonstante des Quecksilberhydroxids ist bekannt<sup>8</sup>. Aus der Konstante der Reaktion I ist jene des Quecksilberkomplexes zu erhalten. Zudem können Potentialmessungen mit einer Quecksilberelektrode, kombiniert mit pH-Messungen, für die Bestimmung der gewünschten Konstanten dienen<sup>9</sup>.



Bei der Ermittlung der Bildungskonstanten für die Silber- und Quecksilberkomplexe wurde zuerst angenommen, daß lediglich die normalen mononuklearen Komplexe zu berücksichtigen sind. Obwohl diese Annahme bei großen Chelatringen nicht vernünftig scheint, konnten die experimentellen Daten mit den langkettigen Dipyridylalkanen auf diese Weise erklärt werden.

So wurden die Zahlen erhalten, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind. Es mußte abgeklärt werden, ob diese Annahme richtig war oder ob die Komplexbildung auch mit anderen Gleichgewichten zu beschreiben wäre. Dazu wurden folgende Überlegungen angestellt:

<sup>2</sup> E. LEETE, *Can. J. Chem.* 30 (1952) 563.

<sup>3</sup> H. C. BEYERMAN und J. S. BONTEKOE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 74 (1955) 1395.

<sup>4</sup> N. J. LEONARD und J. H. BOYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4818.

<sup>5</sup> J. D. ANDERSON und M. M. BAIZER, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1645.

<sup>6</sup> L. M. JAMPOLSKY und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5222.

<sup>7</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 947.

<sup>8</sup> G. ANDEREGG und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 988.

<sup>9</sup> G. SCHWARZENBACH und G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1289.

Tabelle 1

Metall	Konstante							
		n=0	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
H <sup>+</sup>	log K <sub>1</sub>	4,49	5,18	5,80	6,15	6,25	6,33	6,38
	log K <sub>2</sub>	—	2,69	3,99	4,80	5,27	5,45	5,61
Co <sup>2+</sup>	log K <sub>1</sub>	6,06	3,46	1,3	1,3	1,2	1	1,6
	log K <sub>2</sub>	5,36	2,82					
	log K <sub>1H</sub>		1,9	1	1	<1	<1	1,3
	log K <sub>21</sub>		1,9					
Ni <sup>2+</sup>	log K <sub>1</sub>	7,13	5,02	1,4	1,4	1,2	1	1,6
	log K <sub>2</sub>	6,88	4,15					
	log K <sub>1H</sub>			1,1	1	<1	<1	1,3
Cu <sup>2+</sup>	log K <sub>1</sub>	8,0	6,7	3,41	2,8	2,6	2,7	2,9
	log K <sub>2</sub>	5,6	5,1	2,17				
	log K <sub>1H</sub>			1,3				
	log K <sub>21</sub>			1,4				
Zn <sup>2+</sup>	log K <sub>1</sub>	5,30	2,81	1,4	1,3	1	1	1,5
	log K <sub>2</sub>	4,53	2,39					
	log K <sub>1H</sub>		2,0	1	1	<1	<1	1,1
	log K <sub>21</sub>		2,1					
Cd <sup>2+</sup>	log K <sub>1</sub>	4,25	3,04	1,3	1,3	1,1	1	1,5
	log K <sub>2</sub>	3,6	2,54					
	log K <sub>1H</sub>		2,1	1	1	<1	<1	1,2
	log K <sub>21</sub>		2,1					
Ag <sup>+</sup>	log K <sub>1</sub>	3,84	3,33	3,20	3,44	3,72	4,52	4,1
	log K <sub>2</sub>	3,53	3,08	2,73	2,99	2,72	—	—
	log K <sub>1H</sub>		1	1,3			1,7	1,9
	log K <sub>21</sub>		1,4	1,6				
Hg <sup>2+</sup>	log K <sub>1</sub>	9,64	7,8	7,0	7,8	8,3	9,6	9,2
	log K <sub>2</sub>	7,1	6,5	4,4	4,0	3,2	—	—

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \quad K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2} \quad K_{1H} = \frac{[\text{MHL}]}{[\text{M}][\text{HL}]} \quad K_{21} = \frac{[\text{M}_2\text{L}]}{[\text{ML}][\text{M}]}$$

Es soll ein einziger, aber beliebiger Komplex  $\text{M}_i\text{H}_j\text{L}_n$  mit Stabilitätskonstante  $K$  in Lösung existieren.

$$K = \frac{[\text{M}_i\text{H}_j\text{L}_n]}{[\text{M}]^i[\text{H}]^j[\text{L}]^n} \quad (1)$$

Wir suchen eine Beziehung zwischen einer experimentell bestimmbarer Größe und den Unbekannten  $i$ ,  $j$  und  $n$ .

#### Fall 1

$$[\text{M}]_i = \text{konstant: } [\text{M}] \ll [\text{M}]_i; [\text{L}]_i > 2 [\text{M}]_i;$$

$$[\text{L}]_i \quad \text{wird variiert.}$$

Durch Logarithmieren von (1) erhält man für zwei verschiedene totale Ligandkonzentrationen:

$$[\text{L}]_{i,1}: \log K = \log [\text{M}_i\text{H}_j\text{L}_n]_1 - i \log [\text{M}]_1 - n \log [\text{L}]_1 + j \text{pH}_1 \quad (2)$$

$$[\text{L}]_{i,2}: \log K = \log [\text{M}_i\text{H}_j\text{L}_n]_2 - i \log [\text{M}]_2 - n \log [\text{L}]_2 + j \text{pH}_2 \quad (3)$$

Für gleiches pH ergibt sich aus (2) und (3):

$$i \log \frac{[\text{M}]_1}{[\text{M}]_2} = n \log \frac{[\text{L}]_2}{[\text{L}]_1} \quad (4)$$

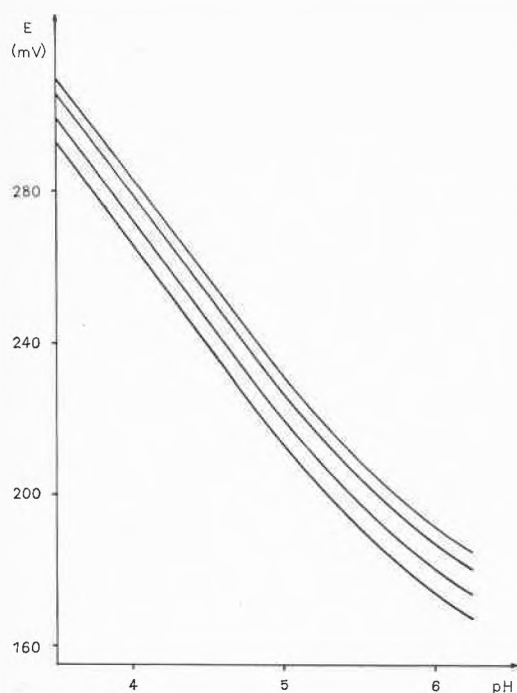


Abb. 1

$[\text{Hg}]_t = 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 $[\text{L}]_t = 0,4 \text{ bis } 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Durch Kombination der Gleichung (4) mit der Nernst'schen Gleichung (5) erhält man die Beziehung (6).

$$\Delta E = \frac{s}{m} \cdot \log \frac{[\text{M}]_1}{[\text{M}]_2} \quad (5)$$

$$\frac{n}{i} = \Delta E \frac{m}{s} \bigg/ \log \frac{[\text{L}]_2}{[\text{L}]_1} \quad (6)$$

Dabei bleibt das Verhältnis der freien Ligandkonzentrationen konstant, so daß der Potentialunterschied  $\Delta E$  proportional  $n/i$  ist. Der Wert für  $n/i$  kann somit experimentell bestimmt werden.

#### Fall 2

$[\text{L}]_t = \text{konstant}; [\text{M}] \ll [\text{M}]_t; [\text{L}]_t > 2[\text{M}]_t;$

$[\text{M}]_t$  wird variiert.

Eine der Gleichung (6) entsprechende Gleichung (7) kann in analoger Weise hergeleitet werden.

$$i = \log \frac{[\text{M}_i\text{H}_j\text{L}_n]_1}{[\text{M}_i\text{H}_j\text{L}_n]_2} \bigg/ \Delta E \frac{m}{s} \quad (7)$$

Die Anwendung dieser Überlegungen auf das System Quecksilber/1,5-Bis(2-pyridyl)-pentan ergab folgende Resultate:

Abb. 1 zeigt die Potentialkurven bei verschiedenen totalen Ligandkonzentrationen. Mit Hilfe der Gleichung (6) kann man das Verhältnis  $n/i$  berechnen. Dieser Quotient ist konstant und beträgt 1.

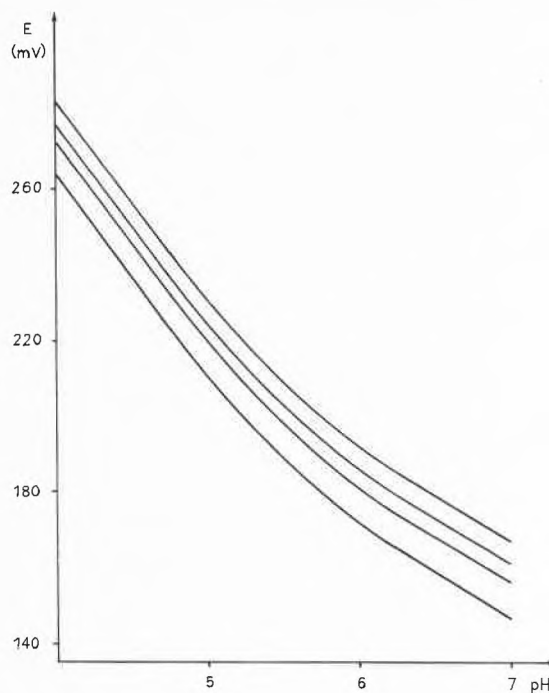


Abb. 2

$[\text{Hg}]_t = 0,5 \text{ bis } 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$   
 $[\text{L}]_t = 10^{-2} \text{ mol/l}$

In Abb. 2 sind die experimentellen Kurven für verschiedene totale Metallkonzentrationen wiedergegeben. Die Beziehung (7) liefert die Anzahl Quecksilberionen pro Komplex. Mit Sicherheit beträgt diese Zahl 1. Da das Produkt  $[\text{Hg}^{2+}][\text{L}]$  bei jedem Meßpunkt gleich groß ist, kann die Bildung von Hydrogenkomplexen vernachlässigt werden.

Es steht somit fest, daß bei unseren experimentellen Bedingungen das Quecksilberion mit 1,5-Bis(2-pyridyl)-pentan nur den 1:1-Komplex bildet.

#### Resultate

Die Tabelle 1 gibt die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Stabilitätskonstanten wieder. Die Werte für  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl ( $n = 0$ ) stammen von ANDEREGG<sup>10</sup>. Alle Messungen wurden bei Ionenstärke 0,1 ( $\text{KNO}_3$ ) und 20° durchgeführt.

In Abb. 3 sind die Bildungskonstanten der 1:1-Komplexe in Funktion der Ringgliederzahl aufgetragen.

#### Diskussion

Der Stabilitätsabfall beim Übergang vom Chelat-5-Ring zum Chelat-7-Ring ist ausgeprägt. Wie zu erwarten war, treten bei den Komplexen der Liganden mit mehr als zwei Methylengruppen keine großen Änderungen in der Stabilität mehr auf. Ein deutlich anderes Verhalten

<sup>10</sup> G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2397.

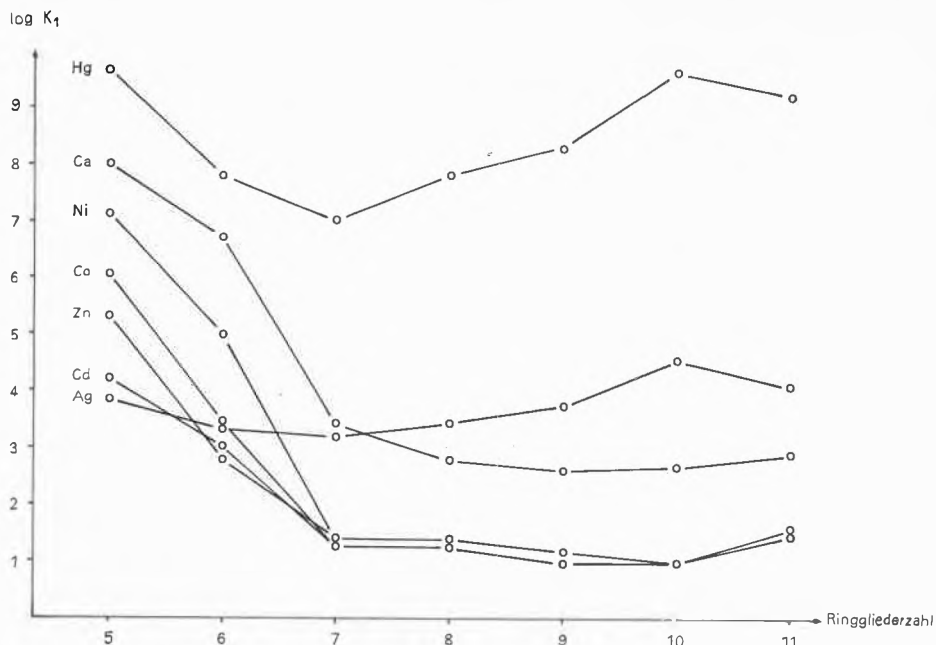


Abb. 3

zeigen die Bildungskonstanten mit Silber und Quecksilber: Beide Metallionen bilden mit 1,2-Bis(2-pyridyl)-äthan den unstabilsten und mit 1,5-Bis(2-pyridyl)-pentan den stabilsten Komplex. Dies ist verständlich, da diese beiden Kationen bestrebt sind, ihre ersten zwei Ligandatome in linearer Anordnung zu binden. Erst bei den langkettigen Dipyridylalkanen ( $n \geq 5$ ) kann

ein spannungsfreier 1:1-Komplex gebildet werden, der diese Bedingung erfüllt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

H. BÜHLER und G. ANDEREGG

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich

## Etude de l'image latente par autoradiographie\*

### Summary

Monocrystalline plates of AgBr were treated on one side with  $\text{Ag}^{110\text{m}}$ , and exposed to a beam of light 1 mm wide. Following by autoradiography the emission of beta-rays in function of time, one observes at first a clear image which enlarges itself, disappears and is replaced by an image of the same width as the beam of light and darker than the surrounding region. Rate of diffusion of silver ions and strong absorption of the beta-rays by silver bromide may be the cause of this phenomenon.

Les travaux consacrés à l'étude de l'image latente font, d'une manière générale, appel au développement de l'image par des révélateurs chimiques ou physiques. Ces méthodes ont l'inconvénient majeur d'impliquer une attaque superficielle. Nous présentons ici une méthode pour étudier la photolyse des halogénures d'argent par autoradiographie.

Des plaques monocristallines de bromure d'argent sont préparées, à partir de la substance en fusion, soit par ascension capillaire entre deux feuilles de verre distantes

de quelques dixièmes de  $\text{mm}^1$ , soit par une méthode<sup>2</sup> dérivée de celles de BRIDGMANN<sup>3</sup> et de STOCKBARGER<sup>4</sup>, ceci sous atmosphère contrôlée d'air ou de brome. Les masses de bromure d'argent obtenues sont débitées en disques de quelques mm d'épaisseur qui sont ensuite polis sur du velours imprégné de cyanure de potassium.

Les cristaux, protégés contre les poussières, sont maintenus à  $130^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures. Après retour à la température ambiante, ils sont couverts d'une goutte de solution 0,1M de nitrate d'argent contenant des ions  $\text{Ag}^{110\text{m}}$ , émetteurs de  $\beta^-$  et  $\gamma$  ( $T_{1/2} = 256$  jours).

Après un jour environ, le cristal est lavé et séché, puis la face marquée est soumise à un faisceau de lumière d'environ 1 mm de largeur provenant d'une lampe à vapeur de mercure (type Osram 3739 spectral Hg/3 KLX) placée à 20 cm du cristal. La durée de l'exposition

\* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie le 17 octobre 1970 à Bâle. Communication préliminaire.

<sup>1</sup> J.-G. FERNANDEZ-GARCIA, R. STEIGER, M. GUILLEMIN et CH.-G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 175.

<sup>2</sup> M. GUILLEMIN, CH.-G. BOISSONNAS et J.-G. FERNANDEZ-GARCIA, *Chimia* 23 (1969) 409.

<sup>3</sup> P. W. BRIDGMANN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 60 (1925) 303.

<sup>4</sup> H. E. BUCKLEY, *Crystal Growth*, Wiley, New York 1951, p. 77.

est comprise entre 5 secondes et 3 minutes. Le cristal est alors posé sur une émulsion nucléaire (Kodak AR 10) sensible uniquement aux  $\beta^-$  de l'argent 110 m (face marquée en contact avec l'émulsion), pendant une durée comprise entre dix heures et deux jours, selon son activité. L'autoradiographie est répétée à des intervalles de l'ordre d'une journée.

Les images autoradiographiques obtenues dépendent de la qualité des cristaux. Ceux qui ont été préparés à l'air (présence d'argent colloïdal) donnent, lors des premières autoradiographies, une image claire de la largeur du faisceau lumineux (fig.1), puis lors d'autoradiographies ultérieures, une image claire deux à quatre fois plus large que le faisceau (fig.2). Une autoradiographie prise plus longtemps encore après l'exposition donne une image de la largeur du faisceau et plus foncée que le fond (fig.3). La vitesse d'élargissement des bandes claires augmente avec la durée d'exposition à la lumière. Les cristaux les plus purs, préparés en présence de brome (pour éviter la décomposition), donnent, dès la première autoradiographie, une image de la largeur du faisceau et plus foncée que le reste du cristal. Les résultats des autoradiographies sont les mêmes si les cristaux sont placés, non pas en contact, mais à plusieurs dixièmes de mm de l'émulsion.



Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

Nous avons montré précédemment<sup>2</sup> que la présence d'argent colloïdal, résultant d'une décomposition partielle lors de la fusion, a pour conséquence une très grande diminution de coefficient de diffusion des ions argent dans le cristal. D'autre part, une couche de brome d'argent de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suffit à absorber une proportion appréciable des radiations  $\beta^-$ . Il se pourrait que les aspects des autoradiographies soient en rapport avec ces constatations. Une étude systématique est en cours afin d'établir une relation plus étroite entre l'autoradiographie et l'image latente.

M. GUILLEMIN, F. SOLLBERGER, J.-G. FERNANDEZ-GARCIA, J.-F. REBER et CH.-G. BOISSONNAS

Laboratoire de chimie physique, Université de Neuchâtel

## On-Line-Computer-Betriebssystem für ein niederauflösendes Massenspektrometer\*

### Summary

An on-line-computer-system for the data-acquisition and the analysis of a low-resolution mass-spectrum is described. It is possible to record the spectrum pointwise or calculate the mass peaks (time and intensity) in real-time, to do the mass assignment, to standardize the peak intensities and to calculate mean values and errors of intensities in different mass recordings. This is accomplished by a small computer with only 8k-core-memory and no bulk-storage device.

Bei der Aufnahme eines Massenspektrums (MS) fällt eine große Menge von Meßdaten an, die üblicherweise mühsam von Hand dem Analogspektrum entnommen werden müssen. Das Massenspektrum einer typischen organischen Verbindung liefert etwa 80 bis 150 Peaks, deren  $m/e$ -Werte im niederaufgelösten MS mit Sicherheit auf eine Einheit genau festgelegt und die zugehörigen Intensitäten ausgemessen werden müssen. Häufig ist es nicht möglich, die Massen durch Abzählen von bekannten Peaks her festzulegen. In diesem Fall müssen die Koeffizienten der Masseneichfunktion aus den Positionen bekannter Peaks bestimmt werden. Gleichung I gibt die Eichfunktion für das hier benützte Massenspektrometer ( $t = \text{Scan-Zeit}$ ).

$$m/e = A * t^2 + B * t + C. \quad I$$

Als Intensitätsmaß wird bei der Auswertung von Hand normalerweise die Peak-Höhe genommen, wobei es bei Verwendung eines Mehrkanal-UV-Schreibers häufig recht schwierig ist, im Spektrum die Peak-Spitzen zu finden. Zudem müssen die exakten Verstärkungsverhältnisse zwischen den Schreiberkanälen bekannt sein.

Diese Arbeiten kann nun der On-Line-Computer übernehmen, der das Spektrum in Tabellenform mit  $m/e$ -Werten und den zugehörigen Intensitäten darstellt.

### Hardware-Konfiguration (Abb. 1)

Die hier benützten Einrichtungen bestehen aus folgenden Teilen: 1) einem Massenspektrometer mit den zugehörigen Analog-Kontrolleinheiten, 2) dem Kleincomputer und 3) der Interface-Einheit.

Computer und Interface stehen nicht ausschließlich diesem Projekt zur Verfügung und sind deshalb für vielseitige Einsatzmöglichkeiten eingerichtet.

\* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1970 in Basel.

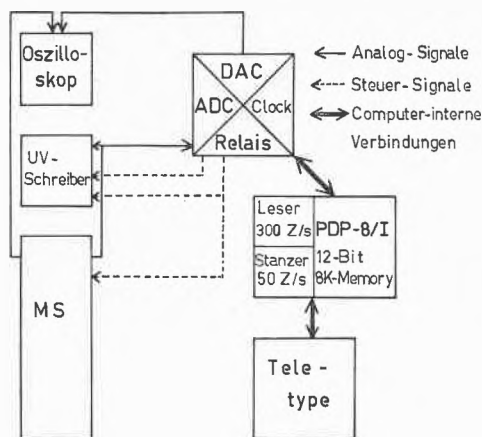


Abb. 1

Zur Massenanalyse wird ein Time-of-Flight-Massenspektrometer (Typ Bendix 12-107, modifiziert) mit einer quadratischen Maßenskala nach Gleichung I verwendet. Ein Oszillograph (Tektronix 545 A) und UV-Schreiber (Typ S. E. 2005) mit 4 Kanälen (1 : 3 : 10 : 30) und einem Markierkanal werden als Analog-Registriergeräte verwendet. Der Oszillograph dient zusätzlich zur Wiedergabe des im Computer gespeicherten Punktspektrums.

Als Kleincomputer steht ein PDP-8/I (Digital Equipment Corp.) mit 12 Bit Wortlänge und 8K-Kernspeicher zur Verfügung. Als periphere Geräte werden ein Fernschreiber Modell Teletype ASR 33, ein schneller optischer Leser sowie ein schneller Lochstreifenstanzer benötigt.

Von der für verschiedene Zwecke gebauten Interface-Einheit<sup>1</sup> werden die folgenden Einrichtungen gebraucht:

1. Ein 12-Bit-AD-Converter (Prinzip sukzessiver Approximation, Öffnungszeit  $35\mu\text{s}$ ) mit Multiplexer. Die maximale Signalfrequenz beträgt bei voller Amplitude 2,2 Hz. Diese Bedingung wird für das hier verwendete Massenspektrometer gerade erfüllt. Für höhere Frequenzen müßte eine Sample-and-Hold-Einheit eingebaut werden.
2. Eine Real-Time-Clock als Zeitbasis für das Sampling. Nach Ablauf der eingestellten Zeit (1 ms) wird ein Flag gesetzt, der auf den CPU-Interrupt geschaltet wird.
3. Zwei 12-Bit-DA-Converter zur Wiedergabe des punktweise gespeicherten Spektrums auf dem Oszillographen.
4. Als digitaler Ausgang 3 Relais (2 ms Ansprechzeit) zur Übermittlung der Start/Stop-Befehle für den Massen-Scan und Papiervorschub des UV-Schreibers. Das dritte Relais steuert den Peak-Marker des UV-Schreibers.

<sup>1</sup> Entwurf und Ausführung: K. GRUBER.

## Anforderungen

### 1. Programmsteuerung

Der Dialog mit dem Computer und die Kontrolle des Programmablaufs erfolgt über den Teletype. Start- und Stop-Befehle für MS und UV-Schreiber werden vom Computer gegeben, hingegen werden die Einstellungen am MS von Hand vorgenommen.

### 2. Zu speichernde Daten

Das Spektrum soll auf zwei Arten gespeichert werden können:

- a) Peak-Position und zugehörige Intensität (Normalfall).
- b) Alle Meßpunkte des Spektrums (Punktspektrum) zur Überprüfung der Aufnahmebedingungen und zur Weiterverarbeitung auf einem andern Computer.

### 3. MS-Output

- a) Teletype: Massenspektrum in Tabellenform ( $m/e$  und Intensitäten).
- b) Lochstreifen-Stanzer: Originaldaten auf Lochstreifen für Aufbewahrung oder Weiterverarbeitung.
- c) UV-Schreiber: Registrierung des zugehörigen Analogspektrums mit automatischer Markierung der vom Computer registrierten Massenpeaks.
- d) Kathodenstrahl-Oszillograph: Wiedergabe eines gespeicherten Punktspektrums zur Überprüfung der Aufnahmebedingungen (Störsignale, Anzahl Meßwerte pro Peak, usw.)

### 4. On-Line-Weiterverarbeitung

- a) Bestimmung der Eichfunktion  $m/e = f(t)$  (Massenzuordnung).
- b) Normierung der Intensitäten.
- c) Berechnung von Mittelwert und Streuung der Intensitätswerte gleicher Massenpeaks aus verschiedenen Aufnahmen.

## Software

Das nach den im vorangehenden Kapitel erwähnten Anforderungen entwickelte Programm setzt sich aus 18 Befehlen zusammen (siehe Anhang). Diese Befehle können auch – im besondern für die Auswertung – auf Lochstreifen programmiert und über den optischen Leser eingegeben werden. Für diverse Optionen wird das Switch-Register der Computer-Konsole benützt. Das Programm ist jedoch so ausgelegt, daß für den Normalbetrieb die Kontrolle über den Teletype genügt. Computer und Interface können deshalb in einem andern Labor aufgestellt werden. Auf diese Weise kann der Computer wirkungsvoller für verschiedene Aufgaben ein-

gesetzt werden, ohne daß dadurch auf die Vorteile eines «dedicated system» verzichtet werden müßte.

Um den Kernspeicher optimal auszunützen, wurde das Programm in Assembler-Sprache geschrieben, unter Benützung eines «Arithmetic-Floating-Point-Package» (Digital-8-5-S).

Da kein schneller Massenspeicher vorhanden ist, muß das digitalisierte Spektrum in dem vom Programm nicht benutzten Teil des Kernspeichers untergebracht werden. Dazu stehen etwa 3600 Adressen zur Verfügung. Für die Aufnahme eines einzigen Spektrums zwischen  $m/e = 12$  und 200 werden rund 10 000 Meßwerte benötigt. Deshalb müssen die Meßdaten in Real-Time, d.h. noch während der Aufnahme, in die effektiv benötigte Information umgewandelt werden. Diese besteht, wie früher gezeigt, aus Position und Intensität für jeden Peak.

Als Intensitätswert kann man das Peak-Maximum festhalten oder über alle Meßwerte eines Peaks summieren. Um den Digitalisierungsfehler kleiner als 1% zu halten, werden pro Peak etwa 20 Meßwerte benötigt.

Zur Bestimmung der Peak-Position gibt es ebenfalls zwei Möglichkeiten: Man kann die Position des Maximums festhalten oder diejenige des Schwerpunktes berechnen. Mit der ersten Methode werden zur Real-Time-Verarbeitung eines Meßwertes nur  $150 \mu s$  benötigt. Zudem wird das Peak-Maximum bei überlappenden Peaks weniger stark verschoben. Bei der Schwerpunktsbestimmung werden etwa  $450 \mu s$  benötigt. Mit der integrierten Intensität und der Schwerpunktsposition erhält man bei guter Auflösung bessere Resultate, da der ganze Peak und nicht nur das Maximum berücksichtigt wird. Für die Position des Schwerpunktes  $T_s$  gilt Gleichung II:

$$T_s = \frac{\sum t_i \cdot \text{Int}_i}{\sum \text{Int}_i} \quad \text{II}$$

Der Zähler kann umgeformt werden zu:

$$\sum t_i \cdot \text{Int}_i = t_1 \cdot \text{Int}_1 + (t_1 + \Delta t) \cdot \text{Int}_2 + (t_1 + 2\Delta t) \cdot \text{Int}_3 + \dots, \quad \text{III}$$

und man erhält mit  $\Delta t = 1$ :

$$T_s = t_1 + \frac{(\text{Int}_2 + 2 \cdot \text{Int}_3 + \dots)}{\sum \text{Int}_i} = t_1 + \frac{S_2}{S_1} \quad \text{IV}$$

Zur Reduktion des Spektrums in Real-Time auf die signifikante Information genügt es also, für jeden Peak die Startzeit festzuhalten sowie die Summen  $S_1$  und  $S_2$  zu bilden. Diese drei Werte werden als Fixed-Point-Zahlen mit doppelter Genauigkeit (24 Bit) gespeichert und benötigen somit  $3 \cdot 2 = 6$  Speicherworte pro Peak. Die Umwandlung in 3-Wort-Floating-Point-Format (36 Bit) und die Berechnung der  $T_s$  erfolgt automatisch nach Abschluß einer Aufnahme. Die beiden Werte für Position und Intensität benötigen dann je 3 Speicherworte und werden an den gleichen Adressen gespeichert,

die vorher  $t_1$ ,  $S_1$  und  $S_2$  enthielten. Total können etwa 500 Peaks gespeichert werden.

Ein weiteres Problem bildet die automatische Peak-Erkennung. Die Registrierung eines Peaks beginnt, wenn das Signal einen festgelegten Schwellenwert überschritten hat, und wird beendet, sobald dieser wieder unterschritten wird. Nicht aufgelöste Peaks, zwischen denen das Signal nicht unter den Schwellenwert sinkt, können getrennt werden, indem man die Neigung des Signals verfolgt. Um zu verhindern, daß ein einzelner abweichender Meßwert (Rauschen) den Peak zerschneidet, werden immer drei aufeinanderfolgende Meßwerte gespeichert und miteinander verglichen.

L	Peak		42 PEAKS	
	m/e	O-INT	N-INT	
1	15,0	478	42	
2	16,9	34	3	
3	18,0	410	36	
4	26,0	384	34	
5	27,0	2930	257	
6	28,0	857	75	
7	29,0	96	8	
8	30,0	23	2	
9	31,0	47	4	
10	31,9	108	9	
11	39,0	9376	823	
12	40,0	1509	132	
13	41,2	53327	4679	
14	42,1	7122	625	
15	43,3	958	84	
16	45,0	355	31	
29	91,1	160	9	
30	93,0	612	54	
31	95,0	622	55	
32	105,2	817	72	
33	107,0	527	46	
34	107,9	55	5	
35	109,0	245	21	
36	112,0	165	14	
37	114,0	15	1	
38	121,0	14641	1285	
39	123,3	17055	1497	
40	200,0	102	9	
41	202,0	237	21	
42	204,0	103	9	

Abb. 2

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum von Propylen-di-bromid. Die  $m/e$ -Werte wurden aus den Schwerpunktspositionen berechnet, und für die Intensitäten wurden die Flächensummen bestimmt. Neben den Originalintensitäten sind die normierten Werte aufgeführt, wobei in diesem Fall die Summe aller Intensitäten gleich 10 000 gesetzt wurde. Das Triplet bei  $m/e = 200$  gehört zum Molekül-Peak mit zwei Brom-Atomen.

Über die Genauigkeit der Intensitätsmessung gibt Abb. 3 Aufschluß. Aus 10 Aufnahmen wurden Mittelwert und Streuung für die Massen 121 und 123 berechnet. Bei den Originalintensitäten erkennt man einen Drift, der auf den Druckabfall während der Messungen zurückzuführen ist. Die prozentualen Streuungen liegen entsprechend hoch bei etwa 7 und 8%. Durch die Normie-



V	RUN:	M/E:	121, 123		
	RUN	O-INT	N-INT	M/E:	121
1	14988	1272			
2	14641	1285			
3	13781	1281			
4	13911	1299			
5	13510	1276			
6	13461	1291			
7	12872	1273			
8	12641	1281			
9	12246	1272			
10	12134	1296			
	MITTEL	SIGMA	IN %	N	
O	13418	0,9586635E+03	0,7144404E+01	10	
N	1282	0,9776243E+01	0,7622588E+00	10	
	RUN	O-INT	N-INT	M/E:	123
1	17679	1900			
	MITTEL	SIGMA	IN %	N	
O	15539	0,1276869E+04	0,8218436E+01	10	
N	1484	0,1907875E+02	0,1288611E+01	10	

Abb. 3

Die Intensitäten über das ganze Spektrum fällt der Drift heraus, und die Streuungen liegen bei etwa 1%.

### Anhang

#### Zusammenfassung der Programmbefehle

Mit diesen Befehlen wird der entsprechende Programmteil aufgerufen und – wenn weitere Informationen benötigt werden – ein Dialog mit dem Teletype eingeleitet.

#### Aufnahme

- zA** z repetitive Aufnahmen (Runs). Position und Intensität werden gespeichert (Sampling-Intervall und Aufnahmezeit wählbar).
- zB** wie A, aber alle Meßwerte werden gespeichert (Punktspektrum).

#### Kontrolle der Aufnahmebedingungen

- D** Wiedergabe des Punktspektrums «B» auf dem Oszillographen.

#### Wahl eines Runs für die Auswertung

- zR** Die Daten des Runs z können ausgewertet werden.

#### Listing

- x,y L** Listing des Spektrums von Peak x bis y. x und y können Peak-Nummern oder m/e-Werte bedeuten (Option mit Switch-Register).

#### Massenzuordnung

Für die Identifizierung der Eich-Peaks stehen drei verschiedene Befehle zur Verfügung.

- C** Berechnung der Eichkoeffizienten A, B und C durch quadratische Regression.

#### Weitere Auswertung der Intensitäten

- x,y N** Normierung. Summe der Intensitäten der Peaks x bis y wird gleich 10000 gesetzt.
- V** Berechnung von Mittelwert und Streuung der Intensitäten aus mehreren Runs.

**Dokumentation** (wird nur mit dem Teletype geschrieben und nicht gespeichert)

Drei Befehle für Aufnahmeprotokoll, Peak-Zuordnung und beliebigen Text.

#### Diverse

- zF** Run z löschen.
- x,y G** Für die Run x bis y je eine wählbare Folge von Befehlen ausführen (speziell geeignet für die Auswertung).
- «x,y» bezieht sich auf den ersten und letzten Run bzw. Peak, mit dem der Befehl ausgeführt werden soll. Wird diese Angabe weggelassen, so gilt der Befehl für alle Runs bzw. Peaks.

R. KNUTTI und R. E. BÜHLER

Physikalisch-Chemisches Laboratorium ETH Zürich

## En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen\*

### Summary

Ester of the cyanic and isocyanic acids as well as 1,4- and 1,2-quinones perform en-syntheses with azulenes and some heterocycles. These reactions are catalysed by heat, UV-light and Lewis-acids. Some of the reactions-products of the azulenes are easily polarised, visible by changes of colour.

Chemische Abwandlungen an den farbigen, basischen Azulenen sind durch auftretende Farbänderungen dem Auge wahrnehmbar, so daß Azulene als Schrittmacher für das Auffinden und die Untersuchung neuartiger Re-

aktionen verwandter farbloser organischer Verbindungen dienen konnten<sup>1</sup>. Optische, für die Azulenchemie charakteristische Verschiebungssätze<sup>2</sup> gestatten hierbei,

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen anlässlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel am 17. Oktober 1970.

<sup>1</sup> W. TREIBS, Azulene als Schrittmacher neuer elektrophiler Reaktionen, *Chemiker-Ztg.* 90 (1966) 691.

<sup>2</sup> Vgl. E. HEILBRONNER, in D. GINSBURG, *Non benzenoid aromatic compounds*, Interscience, New York/London 1959, S. 221.

analytisch Ort und Art des chemischen Angriffs festzustellen. An umfangreichen Versuchsreihen konnten wir zeigen, daß sich Dienophile an Azulene nicht zyklisierend in Form von Diels-Alder-Reaktionen anlagern, sondern genau wie an Pyrole<sup>3</sup> und einige andere Heterozyklen, substituierend, und zwar an den elektronenreichsten Molekülstellen 1 und 3 des Azulenfünfrings.

Außer den bekannten Dienophilen ließen sich auch die neuerdings leicht darstellbaren Cyansäureester, ferner Isocyanat-ester und Chinone an das unsubstituierte Azulene I und an 1,3-Dimethyl-7-isopropylazulene (Guajazulene) II substituierend anlagern, Umsetzungen, die bei Normalbedingungen äußerst langsam verlaufen und wie die früheren En-Synthesen der Azulene durch Temperaturerhöhung, UV-Bestrahlung und besonders durch Lewis-Säuren beschleunigt werden.

Auch cyansaure Salze ließen sich unter den gleichen Bedingungen mit Azulenen zu kristallisierten Addukten umsetzen.

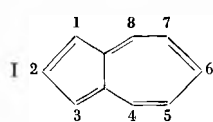
### B) Isocyanat-ester als Enophile

Als Enophile dienen:

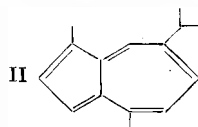
V	Phenyl-isocyanat	$C_6H_5-N=C=O$
VI	<i>p</i> -Chlorphenyl-isocyanat	$Cl-C_6H_4-N=C=O$
VII	Cyclohexyl-isocyanat	$C_6H_{11}-H=C=O$

Isocyanat-ester  $R_1-N=C=O$  setzen sich bekanntlich mit Alkoholen  $R_2OH$  zu Urethanen  $R_1-NH-COOR_2$ , mit Aminen  $R_2NH_2$  zu Harnstoffen  $R_1-NH-CO-NH-R_2$  um. Bei Azulenen (AzH) und ähnlichen Verbindungen waren analoge Additionsprodukte  $R_1-NH-CO-Az$  zu erwarten:

Addukt	FP	Maximum sichtbar ( $m\mu$ )	IR ( $cm^{-1}$ ; KBr)			
I + V: gelbe Kristalle	Zersetzung	458	3120	1665/15	1540	1500
I + VI: gelbes Öl		457	3100	1600	1560	1500
I + VII: gelbes Öl		460	3200	1635	1550	1500
II + V: blaue Kristalle	174/175	588	3180	1630	1570	1520
II + VI: blaue Kristalle	227/228	586	3180	1640	1580	1520
II + VII: blaue Kristalle	147	597	3100	1610		1500



Maximum ( $m\mu$ ): 583

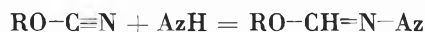


603

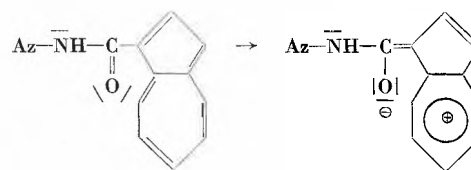
### A) Cyansäureester als Enophile

Von Cyansäureestern standen 2,4-Dimethyl-cyanat  $(CH_3)_2C_6H_3-O-C\equiv N$  (III) und 1-Naphthylcyanat  $C_{10}H_7-O-C\equiv N$  (IV) zur Verfügung.

Beide Ester setzten sich mit Azulenen (AzH) I und Guajazulenen II in Gegenwart von Lewis-Säuren bei längerem Stehen oder kurzem Sieden in Schwefelkohlenstoff oder Dioxan zu den 1:1-Moladdukten (I + III), (I + IV), (II + III) und (II + IV) um unter jeweils hypsochromer Verschiebung des Hauptmaximums des Ausgangsazulens im Sichtbaren:



Bei Additionen der Isocyanat-ester V, VI, VII an Grundazulene I, nicht dagegen an Guajazulene, gehen die Additionsprodukte in die gelben inneren Salze (Dipole) höherer Schmelzpunkte über, wobei die Konjugation über das einsame Elektronenpaar der NH-Gruppe verläuft und die Arylreste von V und VI die Konjugation vermehren.



Aus Guajazulenen II und Isocyanat-estern bilden sich neben den blauen Addukten stets in geringer Menge rote Isomere:

Addukt	Fp	Maximum sichtbar ( $m\mu$ )	IR ( $cm^{-1}$ , KBr)					
I + III: rot zäh		542	3200	1670	1620	1520	760	
I + IV: rote Nadeln	64	543	3150	1660	1580	1510	780	
II + III: blaue Nadeln	201	564	3150	3001	1700	1600	500	780
II + IV: blaue Nadeln	76	565	3180	3000	1700	1620	1510	750

<sup>3</sup> K. ALDER, in W. FOERST, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1963, S. 291.

### C) Chinone als Enophile

1,2- und 1,4-Chinone addieren substituierend an den elektronenreichsten Molekülstellen 1 und 3 der Azulene. Diese En-Synthesen werden ebenfalls durch höhere Temperaturen (siedende Lösungsmittel geeigneter Kochpunkte), UV-Licht, besonders aber durch Lewis-Säuren

3. Die meist bereits spontan entstehenden Enolketone II und V zeigen außergewöhnlich starke Abhängigkeit der Farben ihrer Lösungen von der Polarität der Lösungsmittel. Schon visuell ist von Cyclohexan über Aceton und Eisessig zu Pyridin Farbvertiefung von Rot über Violett nach Tiefblau festzustellen. Absorptionsmaxima:

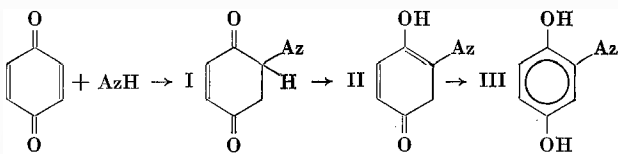
Addukt	in Cyclohexan ( $m\mu$ )	in Methanol ( $m\mu$ )	in Eisessig ( $m\mu$ )
1,4-Naphthochinon + Azulen	512	524	536
» + Guajazulen	569	585	596
1,2-Naphthochinon + Azulen	505	560	565
» + Guajazulen	585	590	606

(mit besten Ausbeuten durch  $\text{BF}_3$  und sein Diätherat) beschleunigt.

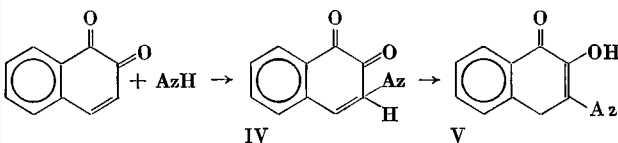
Die Aufklärung der Konstitution dieser Reaktionsprodukte wurde durch drei Faktoren sehr erschwert:

1. Die primären Additionsprodukte, die Diketone I und IV, können sich, je nach den Reaktionsbedingungen, in zwei Stufen zunächst zu Enolketonen II und V und schließlich zu 2wertigen Phenolen III enolisieren.

1,4-Chinon:

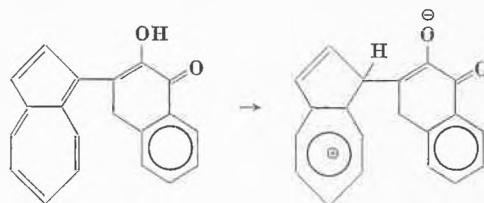


1,2-Naphthochinon:



2. Die Ketoenole II und V bilden beim Versuch der chromatographischen Trennung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumkomplexe, über Kieselgel salz- oder esterartige Verbindungen, so daß diese sonst im Azulengebiet so nützlichen Trennungsmethoden ausscheiden.

Es liegen also Fälle positiver *Solvatochromie*, d.h. Absorptionsbanden chromophorer Elektronensysteme, vor, an deren Mesomerie zwitterionische Grenzstrukturen beteiligt sind, etwa in folgender Form:



Ester der Cyan- und Isocyan säure und Chinone lassen sich zwar auch an 2-Methylindol, Indolizine und Ferrocene substituierend addieren. Doch nehmen die Azulene insofern eine Sonderstellung ein, als sie sich in Lösungsmitteln verschiedener Polarität verschieden stark polarisieren lassen und dabei ihre Farbe chameleonartig von Rot über Violett nach Blau verändern. Im Grenzfall gehen sie irreversibel in gelbe innere Salze (Dipole) über. Die optischen Verschiebungssätze haben nur eingeschränkte Geltung.

Für die Überlassung der Cyan- und Isocyan säureester danke ich Bayer-Leverkusen, für Guajazulen der Dragoco-Holzminnen, für fleißige Mitarbeit Fr. Dr. A. BHARAMAMBA und Dipl.-Chem. K. EL AZEM.

W. TREIBS

Bergstraße 33, D-69 Heidelberg

## Asymmetric Hydrogenation of Ketones An Example of Rate-Dependent Specificity\*

The asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate to methyl-3-hydroxybutyrate over Raney nickel catalyst modified with D-(-)-tartaric acid is shown to be rate-dependent; i.e., the optical activity of the product changes during the course of the reaction and is dependent

on the amount of catalyst present. Rate-dependent specificity has also been reported in enzymatic systems<sup>1</sup>.

AKABORI, IZUMI, TATSUMI and others<sup>2,3</sup> have studied the effects of the structure of the modifying agent and of the modification conditions on the selectivity of this

\* Vorgetragen am 17. Oktober 1970 aus der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

<sup>1</sup> R. DENKEWALTER and R. HIRSHMANN, *Amer. Scientist* 57 (1969) 389.

reaction. KISHIDA<sup>4</sup> has reported that the hydrogenation of acetone over Raney nickel proceeds according to the Langmuir-Hinshelwood mechanism.

Nickel-alumina alloy (1:1) was treated with 20% aqueous NaOH, washed with water, and modified at 100°C with 2% aqueous D-(-)-tartaric acid adjusted to pH  $5.1 \pm 0.1$  in the manner reported by IZUMI<sup>2</sup>. Methyl acetoacetate was then hydrogenated with this catalyst in a stirred autoclave at 60°C under 90 kg/cm<sup>2</sup> hydrogen pressure. Samples were removed during the reaction. Analysis and separation of the unreacted ketone from the alcohol product was carried out using preparative gas-liquid chromatography. The optical activity of the pure alcohol was measured as the angle of rotation of sodium D light at 20°C, and reported as % optical activity, based on  $-20.9$  degrees<sup>5</sup>. Reactions were carried out at three different catalyst concentrations: 0.10, 0.05 and 0.025 g/ml\*\*. The kinetic curves and optical activity as a function of conversion are shown in Figures 1 to 3.

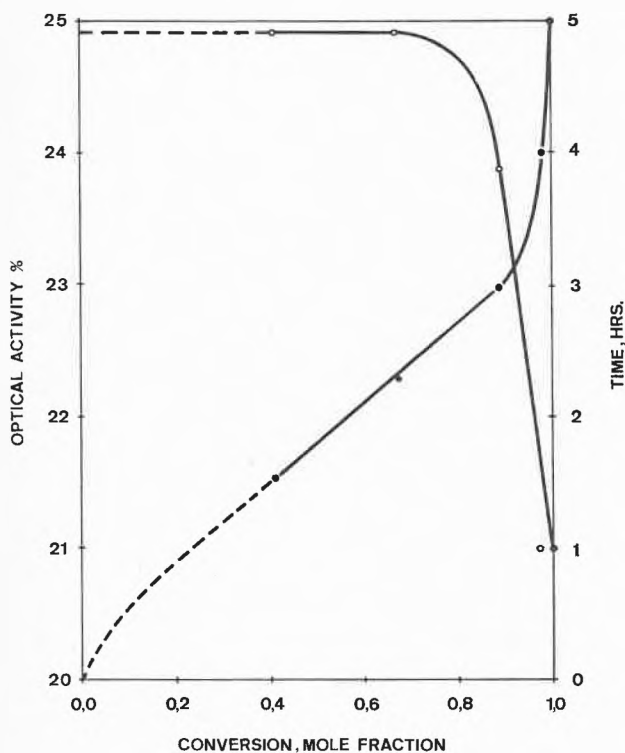


Fig. 1. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(-)-tartaric acid: [Cat.] = 0.10 g/ml;  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{H}_2} = 90$  atm.  $\circ\text{---}$ : Optical Activity vs. Conversion;  $\text{---}\bullet\text{---}$ : Time vs. Conversion

\*\* Weight of untreated Ni-Al alloy per milliliter ketone at the beginning of the reaction.

<sup>2</sup> Y. IZUMI, M. IMAIDA, H. FUKAWA and S. AKABORI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36 (1963) 21, 155; S. TATSUMI, M. IMAIDA, Y. FUKUDA, Y. IZUMI and S. AKABORI, *ibid.* 37 (1964) 846, 38 (1965) 1206; Y. IZUMI, S. TATSUMI and M. IMAIDA, *ibid.* 39 (1966) 2223; S. TATSUMI, *ibid.* 41 (1968) 408; Y. IZUMI, S. TATSUMI and M. IMAIDA, *ibid.* 42 (1969) 2373.

<sup>3</sup> S. MITSUI, Y. SENDA, T. SHIMODAIRA and H. ICHIKAWA, *ibid.* 38 (1965) 1897.

<sup>4</sup> S. KISHIDA, S. KAJIMOTO and I. TERANISHI, *Shokubai* 9 (1967) 58.

<sup>5</sup> P. A. LEVENE and H. L. HALLER, *J. Biol. Chem.* 65 (1925) 51.

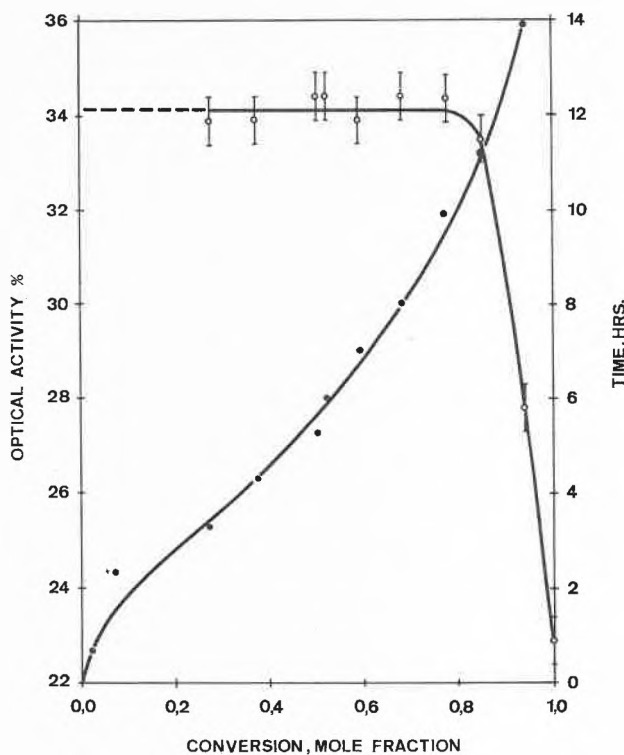


Fig. 2. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(-)-tartaric acid: [Cat.] = 0.05 g/ml;  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{H}_2} = 90$  atm.  $\circ\text{---}$ : Optical Activity vs. Conversion;  $\text{---}\bullet\text{---}$ : Time vs. Conversion

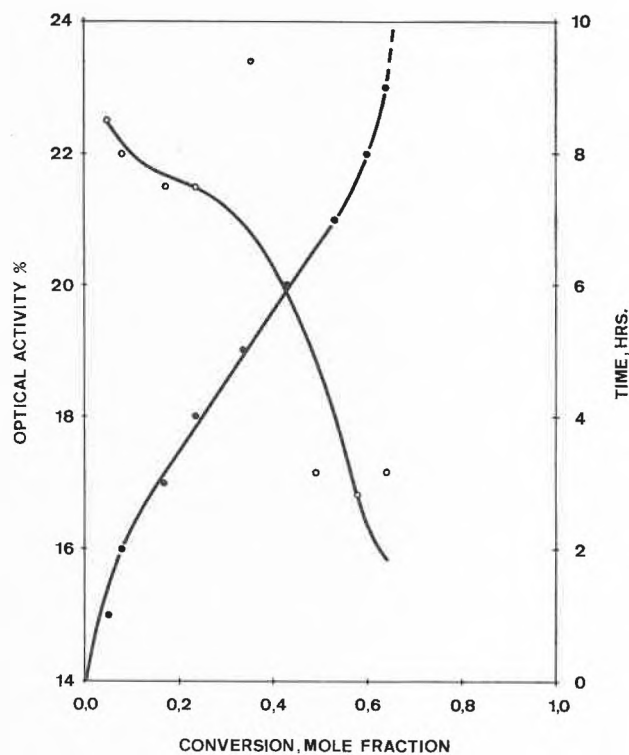


Fig. 3. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(-)-tartaric acid: [Cat.] = 0.025 g/ml;  $T = 60^\circ\text{C}$ ;  $p_{\text{H}_2} = 90$  atm.  $\circ\text{---}$ : Optical Activity vs. Conversion;  $\text{---}\bullet\text{---}$ : Time vs. Conversion

At all three catalyst levels, the optical activity of the alcohol product remains constant up to a certain conversion and then suddenly decreases. Sufficient lowering of catalyst concentration tends to shift the transition point (at which the optical activity drops) to lower conversion; i.e. the asymmetric behavior depends on the amount of catalyst present. However, since freshly prepared catalyst was used for each reaction and the amount of adsorbed modifying agent was not measured, the shift in transition point as well as differences in initial level of optical activity could be caused by different amounts of adsorbed modifying agent.

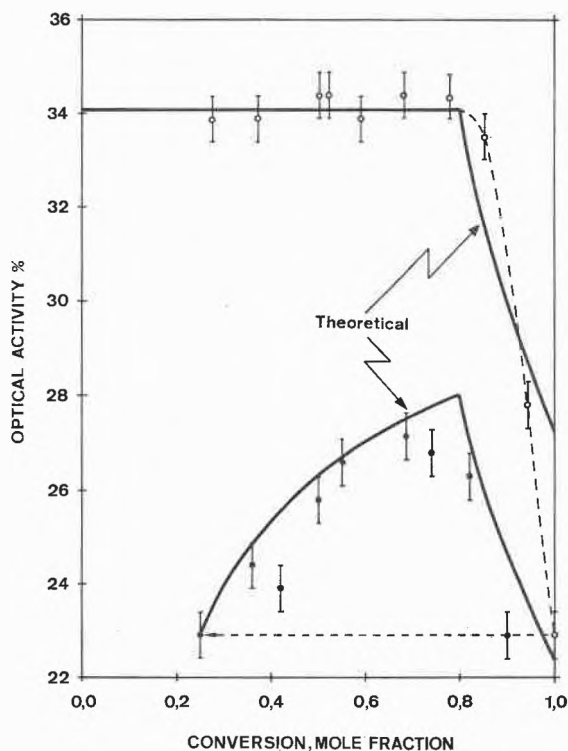


Fig. 4. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(-)-tartaric acid: [Cat.] = 0.05 g/ml;  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ;  $p_{\text{H}_2} = 90 \text{ atm}$ . ○—: Reaction A 15; ●—: Reaction A 15 R

The decrease of optical activity with conversion was not caused by poisoning of the catalyst. The continuing activity of the catalyst in the reaction product A 15 was allowed to settle to the bottom of the autoclave and remain, while 75% of the alcohol was replaced with fresh ketone (this process being indicated by the dotted line). The reaction was then restarted. The optical activity of the product formed increased at first and again showed a decrease in the neighborhood of 70 to 80% conversion. This response can be approximated by a step-function model, indicated by the solid lines marked «theoretical» in Figure 4. They were calculated assuming that alcohol having a constant value of optical

activity was produced up to 80% conversion, after which only the racemate was formed; i.e. the instantaneous value of optical activity discontinuously drops from a constant level to zero at 80% conversion. The constant value for reaction A 15 R which best fits the data is 30.4%, indicating a slight decrease from the 34.1% level of the previous reaction A 15. Based on this simple model, however, the nature of the asymmetry response is the same for both reactions.

The initial optical activity of the hydrogenation product depends on the rate of reaction normalized by catalyst concentration, as shown by the following:

Initial reaction rate, ml/g-hr	1.67	1.87	3.08	3.64
Initial optical activity, %	34.1	30.4	24.9	21.5

Increasing the reaction rate causes a decrease in asymmetry. A possible explanation is that, as the amount of adsorbed modifying agent is increased (causing a decrease in the overall reaction rate), the stereospecific influence on the surface reaction is greater. This in turn, produces a product of greater asymmetry. Competitive adsorption of reactants and product is suggested as one factor causing the decrease in specificity with conversion. As more product is formed its adsorption onto the catalyst surface could block the stereospecific action of the modifying agent, causing the production of product of lower optical activity. One could possibly explain the observed decrease in optical activity after 80% conversion by assuming that at this conversion level the optically active alcohol can compete with the ketone for the active catalytic sites, undergoing a racemisation. However, we found that under the same reaction conditions used in the hydrogenation experiments no racemisation occurred.

It has recently been reported that olefins can be hydrogenated to optically active products in a homogeneous reaction, using optically active phosphine-rhodium (III) complexes as catalysts<sup>6</sup>, suggesting similarities in mechanism between homogeneous and heterogeneous modes of asymmetric hydrogenation.

In order to investigate these hypotheses, the interaction of diffusion, adsorption and reaction in heterogeneous systems is being further studied in this laboratory. A more detailed discussion of the mechanism of asymmetric hydrogenation is in preparation<sup>7</sup>.

*Acknowledgement:* The support of this work by the «Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch Wissenschaftliche Forschung» is gratefully acknowledged.

D. O. HUBBELL and P. RYS  
 Technisch-Chemisches Laboratorium  
 Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

<sup>6</sup> Hydrogenation Reactions Take on New Life, *Chem. & Eng. News* 48 (1970) 41.

<sup>7</sup> P. Rys et al., *Helv. Chim. Acta*, to be published.