

## 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. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

### Quelques considérations sur l'utilisation des électrodes à membrane et leur limite de sensibilité\*

Dédié au Professeur DENYS MONNIER à l'occasion de son 70<sup>e</sup> anniversaire

#### Summary

Results with different types of electrodes have shown that the sensitivity and especially the selectivity of the solid state electrodes is adequate for determining traces of ions in complex medium. This does not seem to be the case with liquid ion exchange membrane electrodes owing to their poor selectivity. On the other hand, our experiments have confirmed that these two types of electrodes enable one to study the behaviour of inorganic compounds in pure solutions.

La connaissance des réactions chimiques qui peuvent prendre naissance dans les milieux naturels, prend actuellement une importance considérable, et, dans cet esprit, les électrodes à membrane semblent offrir des caractéristiques particulièrement intéressantes pour l'étude du comportement des ions minéraux dans les eaux. Leurs principaux avantages sont :

- la simplicité des manipulations et de l'appareillage nécessaire,
- leur relativement grande sensibilité,
- et surtout, le fait que leur emploi ne nécessite généralement aucune modification de la composition du milieu, ou qu'une modification relativement faible.

Une série de travaux ont été entrepris dans nos laboratoires afin de vérifier expérimentalement les possibilités d'application réelles de ces électrodes dans ce milieu. Ils portent essentiellement sur l'étude des électrodes à échangeur d'ions liquide et à membrane solide.

#### I. Electrodes à échangeur d'ions liquide

Les électrodes de ce type que nous utilisons, sont les électrodes au Ca (II) (Orion N° 92-20) et aux ions bi-

valents (Orion N° 92-32). D'une manière générale, nous avons pu observer que la sélectivité de ces électrodes est faible, non seulement vis-à-vis des ions bivalents mais également vis-à-vis des ions monovalents.

Nous avons déterminé avec l'électrode au Ca (II), les constantes de sélectivité,  $\bar{K}$ , de cet ion, par rapport à différents cations, en maintenant dans la solution des concentrations constantes de Ca (II) ( $10^{-3}$ M) et de bromure de tetraméthylammonium ( $10^{-1}$ M) et en faisant varier la concentration de l'ion interférant (réf. 10).

Le tableau I donne les valeurs ainsi obtenues ainsi que celles citées par d'autres auteurs, bien que ces deux séries ne soient pas directement comparables puisque la seconde a été obtenue en l'absence de bromure de tetraméthylammonium.

$K$  est lié au potentiel de l'électrode par l'équation :

$$E = E_0 + k \cdot \ln (a_{Ca^{+2}} + K a_i^{z/2}),$$

où :

- $E_0$  = potentiel standard de l'électrode par rapport à l'électrode de référence utilisée,
- $k$  = sa pente ( $k \simeq R \cdot T/nF$ ),
- $a_{Ca^{+2}}$  = activité des ions  $Ca^{+2}$ ,
- $a_i$  = activité de l'ion interférant,
- $z$  = sa charge.

Tableau I. Constantes de sélectivité de l'électrode au Ca (II), Orion N° 92-20, par rapport à quelques ions mono et bivalents

Ions interférants	Constantes déterminées dans nos laboratoires	Constantes citées dans réf. 9	Constantes citées dans réf. 1
H <sup>+</sup>	40	10 <sup>5</sup> —10 <sup>7</sup>	2·10 <sup>3</sup> —1,3·10 <sup>4</sup>
Na <sup>+</sup>	0,04	1,6·10 <sup>-3</sup> —3·10 <sup>-3</sup>	5,3·10 <sup>-4</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,15	10 <sup>-4</sup>	—
Mg <sup>+2</sup>	0,028	10 <sup>-2</sup> —1,4·10 <sup>-2</sup>	2,5·10 <sup>-2</sup> —5,5·10 <sup>-2</sup>
Mn <sup>+2</sup>	0,21	—	—

\* Communication présentée le 11 mai 1973 à l'Assemblée de la Société suisse de Chimie, à Bâle.

Ce manque de sélectivité a été utilisé pour construire une électrode sensible de manière identique à tous les ions bivalents et nous avons pu effectivement vérifier que l'électrode Orion N° 92-32 répond indifféremment à  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ , ou  $\text{Zn}^{+2}$ . En solution pure on peut donc étudier le comportement de ces ions dans un milieu donné avec la même méthode, ce qui permet une comparaison plus facile des résultats obtenus.

Cependant, ce manque de sélectivité présente deux graves inconvénients : d'une part, il empêche souvent de travailler à force ionique constante en ajoutant dans la solution un électrolyte en concentration relativement élevée ; d'autre part, il limite considérablement leur application à l'analyse des milieux naturels généralement très complexes. Leur limite de sensibilité n'est d'ailleurs pas très basse. Nous avons pu observer qu'elle est toujours comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  M.

## II. Electrode à membrane solide

Les électrodes solides que nous avons étudiées ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) nous ont permis de constater que leur sélectivité est généralement très supérieure à celle des électrodes à échangeur d'ions liquide. D'autre part, à l'exception de l'électrode au  $\text{Cl}^-$  leur sensibilité est meilleure (réf. 2, 3). Elles se prêtent donc beaucoup mieux à l'étude de la constitution des milieux naturels que les électrodes à échangeur d'ions liquide. Nous avons donc cherché à étudier de manière détaillée leur comportement dans les solutions très diluées (réf. 6).

Les membranes de ces électrodes sont constituées d'un composé peu soluble dont l'un des ions est celui que l'on cherche à déterminer (par exemple :  $\text{AgCl}$  dans le cas de l'électrode au  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{LaF}_3$  dans le cas de l'électrode au  $\text{F}^-$ ). La solubilité de la membrane elle-même est donc l'un des facteurs qui limite la sensibilité de ces électrodes (réf. 4, 5, 6). Cependant, des observations faites avec

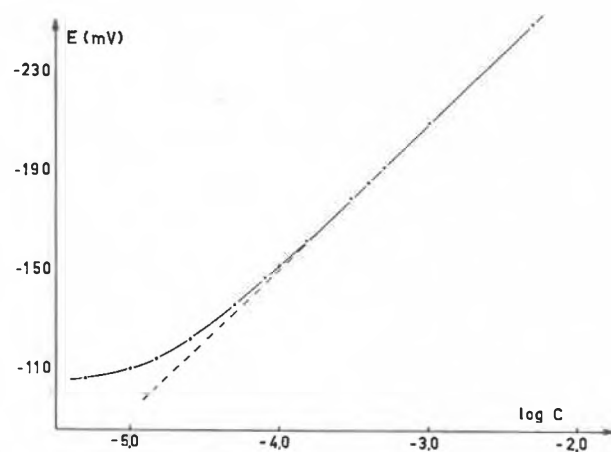


Fig. 1. Courbe d'étalonnage obtenue avec une électrode au  $\text{Cl}^-$ , Beckmann N° 39604. Electrolyte =  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}$  M;  $\text{pH} = 5,0$ ;  $T = 25 \pm 0,1$  °C. Les valeurs de  $E_0$  et  $k$  obtenues par régression linéaire sont respectivement :  $-382,7$  mV et  $58,2$  mV

diverses électrodes nous ont montré que ce facteur n'est pas le seul paramètre important.

La figure 1 représente une courbe d'étalonnage obtenue avec une électrode au  $\text{Cl}^-$ .

Si la solubilité est le seul facteur qui détermine la non linéarité de la courbe, on peut montrer très simplement dans le cas de l'électrode au  $\text{Cl}^-$ , que l'on doit avoir, pour tout potentiel, la relation suivante :

$$\Delta c = K_s \cdot \frac{1}{c_T}$$

où :

$c_T$  = concentration lue sur la droite d'étalonnage extrapolée,  
 $\Delta c$  = différence entre cette concentration et la concentration ajoutée en solution,

$K_s$  = produit de solubilité de la membrane.

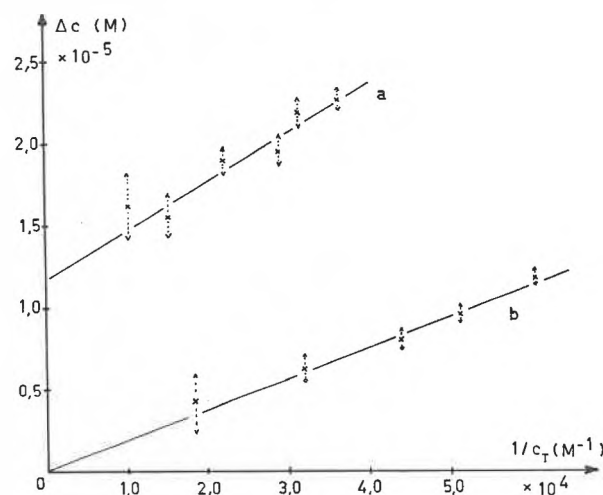


Fig. 2. Relation entre  $\Delta c$  et  $\frac{1}{c_T}$  dans le cas de l'électrode au  $\text{Cl}^-$ , Beckmann.  $\text{pH} = 5,0$ ;  $T = 25 \pm 0,1$  °C. a) Electrolyte =  $0,5$  M; b) Electrolyte =  $10^{-2}$  M. Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine, obtenues par régression linéaire, sont : a) pente =  $(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ ; ordonnée à l'origine non significativement différente de 0; b) pente =  $(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ ; ordonnée à l'origine =  $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$

On peut voir sur la figure 2 que cette relation est effectivement respectée pour l'électrode au  $\text{Cl}^-$ , si on utilise une force ionique  $10^{-2}$ .

La valeur de  $K_s$  trouvée par la pente de cette droite est de :

$$K_s = (1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-10},$$

alors que la littérature donne la valeur de  $1,8 \cdot 10^{-10}$  comme produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ . Des dosages d' $\text{Ag}^+$  dans la solution, par absorption atomique, nous ont également permis de trouver pour cette valeur,  $1,3 \cdot 10^{-10}$ , ce qui confirme le résultat précédent.

Si on utilise le même électrolyte, mais à la concentration  $0,5$  M, on obtient également une droite, dont la pente est légèrement modifiée, et l'ordonnée à l'origine non nulle. Ce fait s'explique soit par la présence d'impuretés dans l'électrolyte, soit par le fait que l'électrode répond, dans une certaine mesure, aux ions de l'électrolyte lui-même.

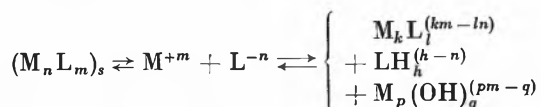
Ces deux phénomènes peuvent théoriquement être distingués l'un de l'autre car seule l'interférence de l'électrolyte est susceptible de modifier la pente de la courbe. Cependant, ce dernier effet est faible et ne peut être mis en évidence que si des mesures très précises de  $\Delta c$  sont possibles.

Quoiqu'il en soit, la somme des deux effets, est donnée par l'ordonnée à l'origine. On dispose donc ainsi d'une méthode qui permet de fixer avec précision le rôle exact joué par la solubilité de la membrane sur la sensibilité de l'électrode dans chaque condition expérimentale.

Cependant, il semble que dans certains cas, un quatrième facteur peut jouer un rôle important. En effet, nous avons pu montrer (réf. 10) dans le cas de l'électrode au  $F^-$ , dont la membrane est constituée d'un cristal de  $LaF_3$ , que les ions  $F^-$  de la solution peuvent s'adsorber à la surface même de l'électrode. Ces ions adsorbés se désorbent lorsque l'électrode est plongée dans une solution de concentration plus faible et augmentent ainsi la concentration réellement ajoutée en solution. Il semble que ce phénomène joue également un rôle dans le cas de l'électrode au plomb, et d'une manière générale, il est probable que ce facteur est plus important que la solubilité dans le cas des électrodes dont la membrane est constituée par un composé dont le produit de solubilité est très faible, tels que  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $Ag_2S$ , et peut-être  $AgI$ .

### III. Exemple d'application des électrodes sélectives à l'étude des propriétés de composés minéraux : détermination des produits de solubilité

On peut représenter la solubilisation d'un composé minéral de la manière suivante :



où  $M_k L_l$  sont les complexes solubles qui peuvent se former entre  $M$  et  $L$ ,  $LH_h$  représente les formes protonées de  $L$ , et  $M_p(OH)_q$  sont les complexes hydroxylés solubles de  $M$ .

La mesure de la solubilité d'un tel composé peut s'effectuer en déterminant, par exemple, la quantité totale de  $M$  dans la solution surnageant sur le solide, une fois que l'équilibre de dissolution est atteint. Ceci peut s'effectuer par une simple méthode de titration, en utilisant, par exemple, une électrode sélective sensible à  $M^{+m}$  comme système indicateur.

Nous avons déterminé de cette manière (réf.10) la solubilité de  $PbCO_3$  en dosant la concentration totale du  $Pb(II)$  dissous par la méthode de GRAN.

La réaction de solubilisation est la suivante :



Nous avons ainsi trouvé une solubilité de  $(4,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-5} M$ , ce qui correspond bien à la valeur que l'on peut calculer à partir des constantes tirées de la littérature

et obtenues dans les mêmes conditions ( $pH = 6,7$ , force ionique =  $0,1 M$ ,  $T = 25^\circ C$ ) par d'autres méthodes :  $S = 5 \cdot 10^{-5} M$ .

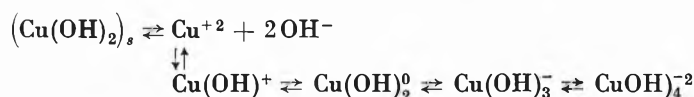
Les constantes utilisées pour trouver cette valeur ont été tirées de la réf. 7 :

$$K_s = 10^{-12,1}, \quad \beta_1 = 10^{10,1}, \quad \beta_2 = 10^{16,4}.$$

Cependant, ce procédé présente la même limitation que lorsque d'autres méthodes de détermination de la concentration totale de  $M$  sont utilisées, telles que spectrophotométrie, polarographie, absorption atomique. Il n'est possible d'obtenir la valeur du produit de solubilité que si le taux de complexation de  $M$  ou  $L$  a été déterminé par des mesures indépendantes.

Par contre, si l'on peut trouver deux électrodes sensibles sélectivement l'une au cation et l'autre à l'anion non complexés, il est alors théoriquement possible d'obtenir la valeur du produit de solubilité, quels que soient les complexes qui peuvent se former à partir des ions libres. Nous avons vérifié ceci en déterminant de cette manière le produit de solubilité de  $Cu(OH)_2$  au moyen des électrodes de verre et du  $Cu^{+2}$ .

L'équilibre de solubilisation est le suivant :



si l'on néglige la formation de complexes polynucléaires.

A partir des valeurs du produit de solubilité et des constantes de ces complexes telles qu'on peut les trouver

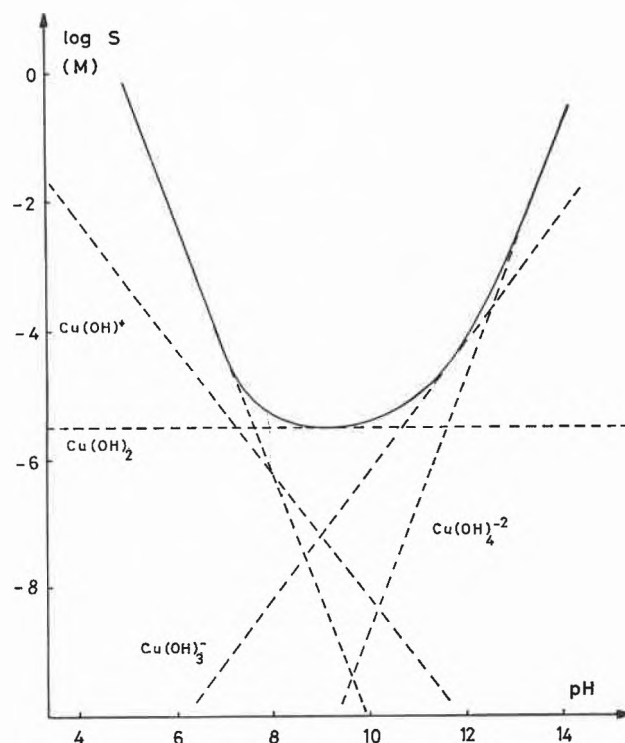


Fig. 3. Solubilité,  $S$ , de  $Cu(OH)_2$  (—) et logarithme des concentrations des différents complexes hydroxylés mononucléaires de  $Cu(II)$  (----) en fonction du  $pH$ . Courbes théoriques calculées à partir des constantes tirées de la réf. 8

dans la littérature (réf. 7, 8) on peut construire la courbe de la figure 3, qui montre que la solubilité totale de  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)_s$  est fortement augmentée par la formation des complexes hydroxylés au-dessus du pH 8.

D'autre part, si on plonge une électrode de Cu(II) dans des solutions contenant une concentration de Cu constante, mais de pH variable, on obtient les courbes de la figure 4.

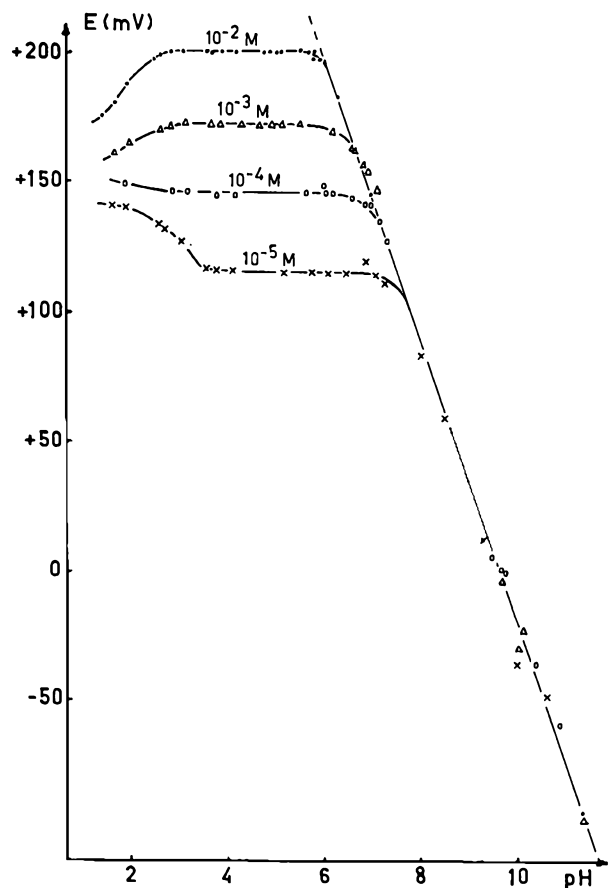


Fig. 4. Relation entre le potentiel d'une électrode au Cu(II) en fonction du pH dans le cas de solutions contenant différentes concentrations totales de Cu(II) (valeurs indiquées sur les courbes)

Dans le domaine des pH compris entre 4 et 7, le potentiel est constant car la concentration de Cu libre ne varie pas.

Lorsque le pH devient supérieur à 7-8, les composés hydroxylés peuvent se former et la concentration du Cu libre diminue. On peut vérifier à partir de la figure 3 que la courbure apparaît à un pH correspondant à la limite de solubilité. D'autre part, dans le domaine des pH supérieurs à 7-8, la courbe est indépendante de la concentration totale de cuivre, confirmant ainsi que, dans ce domaine, la solution est en équilibre avec une phase solide d'hydroxyde de Cu.

Lorsque cet équilibre est réalisé, et si on fait l'hypothèse que le potentiel de l'électrode n'est pas modifié par la présence de complexes hydroxylés du Cu, on peut alors combiner la loi de NERNST qui lie le potentiel de l'électrode de Cu(II) à l'activité de  $\text{Cu}^{+2}$  libre :

$$E = E'_0 + k \cdot \ln a_{\text{Cu}}$$

avec l'équation du produit de solubilité :

$$a_{\text{Cu}} - (a_{\text{OH}})^2 = K_s^{\text{Cu}},$$

$$\text{ou } \ln a_{\text{Cu}} = \ln K_s^{\text{Cu}} - 2 \ln K_e - 2 \cdot \text{pH},$$

$K_e$  représentant le produit ionique de l'eau.

On obtient alors l'équation suivante :

$$E = E'_0 + k \cdot \ln (K_s^{\text{Cu}}) - 2k \cdot \ln (K_e) - 2k \cdot \text{pH}$$

qui montre que l'on doit effectivement obtenir une droite dont la pente est égale à  $2k$  comme on peut le vérifier sur la figure 4.

On peut alors calculer le produit de solubilité par l'ordonnée à l'origine, puisque  $k$  et  $E'_0$  peuvent facilement être déterminés en effectuant une droite d'étalonnage dans des conditions de pH où la concentration de cuivre libre en solution est égale à la concentration totale de Cu ajouté. Un autre intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il est possible d'obtenir directement le produit de solubilité thermodynamique si l'électrode est étalonnée par rapport à l'activité du  $\text{Cu}^{+2}$ .

Nous avons obtenu de cette manière :

$$\log K_s^{\text{Cu}} = -18,3 \pm 0,6$$

alors que les valeurs citées dans la littérature, et obtenues par d'autres méthodes sont environ :

$$\log K_s^{\text{Cu}} = -18,2$$

dans les mêmes conditions (force ionique  $10^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Il semble donc que cette méthode de mesure des produits de solubilité donne de bons résultats, tout au moins dans le cas de l'électrode au Cu, et ceci malgré une forte complexation des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Compte tenu des électrodes existantes, cette méthode devrait également pouvoir être utilisée dans le cas des hydroxydes, sulfures et halogénures métalliques.

N. PARTHASARATHY, J. BUFFLE, J.-CL. LANDRY,  
C. BIRRAUX, J.-F. MONN, M.-C. ARRIGO et  
W. HÆRDI

Département de Chimie Minérale et Analytique,  
Université de Genève

#### Bibliographie

- 1 G. J. MOODY et J. D. R. THOMAS, *Selective ion sensitive electrodes*, Merrow, 1971; G. J. MOODY, R. B. OKE et J. D. R. THOMAS, *Analyst* 95 (1970) 910.
- 2 M. R. FRANT et J. W. ROSS, *Science* 154 (1966) 2553.
- 3 J. W. ROSS, *Ions selective electrodes*, NBS special publication N° 314, ch. II, p. 57 (1969).
- 4 A. K. KORRINGTON, *Ions selective electrodes*, NBS special publication N° 314, ch. III, p. 97 (1969); J. N. BUTLER, *Ions selective electrodes*, NBS special publication N° 314, ch. V, p. 143 (1969).
- 5 J. BUFFLE, N. PARTHASARATHY et D. MONNIER, *Anal. Chim. Acta* 59 (1972) 427-38.
- 6 N. PARTHASARATHY, J. BUFFLE et D. MONNIER, *Anal. Chim. Acta*, en cours de publication.
- 7 A. RINGBOM, *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris 1967.
- 8 D. MONNIER, W. HÆRDI et Y. RUSCONI, *Chimie analytique, Analyse qualitative minérale*, Georg, 1968; A. F. CLIFFORD, *Inorganic chemistry of qualitative analysis*, Prentice-Hall Inc., 1961.
- 9 Orion Ionanalyser, *Instruction manual calcium ion electrode*, Model 92-20, p. 12 (1966); Orion Research, *Analytical methods guide*, 4<sup>e</sup> édition (octobre 1972).
- 10 Travail en préparation.

# Spektroskopische Untersuchungen an Van-der-Waals-Komplexen von Aluminium- und Galliumatomen mit Edelgasen\*

## Summary

Aluminum and gallium atoms have been trapped in Ne, Ar, Kr and Xe matrices and studied by optical and ESR spectroscopy at 4.2°K and slightly higher temperatures. The results indicate that both metal atoms occupy axially distorted substitutional sites in all rare gas lattices. This elongated tetradecahedral  $\text{MeX}_{12}$  coordination is particularly stable for rare gas complexes of group III metal atoms exhibiting a single unpaired electron in their outermost  $p$  shell. From the ESR data large splittings of the aluminum and gallium  $p$  shells have been derived increasing from  $1600\text{ cm}^{-1}$  in neon to  $3200\text{ cm}^{-1}$  in xenon for both atoms. The corresponding JAHN-TELLER stabilization energies  $E_{JT}$  (increasing from  $\sim 1.5$  kcal/mole for  $\text{MeNe}_{12}$  to  $\sim 3.0$  kcal for  $\text{MeXe}_{12}$ ) can be explained by the " $\sigma$ - $\pi$ " effect: the VAN DER WAALS interatomic correlation energy is maximized and the repulsive exchange energy is minimized by attraction of the equatorial ligand atoms to the metal center and repulsion of the remaining ligands from the  $\sigma$ -antibonding axial positions.

## 1. Einleitung

Auf Grund ihres ungepaarten  $p$ -Valenzelektrons sind die Metalle der 3. Vertikalreihe (B, Al, Ga, In und Tl) äußerst reaktiv und gehen mit allen Atomen des Periodensystems mit Ausnahme der Edelgase chemische Bindungen ein. Im Gegensatz dazu beruht die einzige attraktive Wechselwirkung zwischen Metallatomen und Edelgasen auf interatomaren Elektronenkorrelationskräften, den sogenannten Van-der-Waals-Kräften. Die Bindungsenergie von Van-der-Waals-Komplexen der Edelgase ist im allgemeinen äußerst gering ( $< 1$  kcal/Mol), doch läßt die Theorie für Atome mit  $(ns)^2(np)^1$ -Elektronenkonfiguration (z. B.  $n=3$  für Al,  $n=4$  für Ga) besonders starke Wechselwirkungen mit Edelgasatomen erwarten. Die Methode der Edelgasmatrix-Spektroskopie<sup>1</sup> bietet sich als geeignetes Hilfsmittel an, um diese Hypothese experimentell zu prüfen. Wir haben deshalb Aluminium- und Galliumatome in den Edelgasmatrizen Neon, Argon, Krypton und Xenon isoliert und bei 4,2°K mit Hilfe von optischer Spektroskopie und Elektronenspinresonanz (ESR) untersucht.

## 2. Voraussetzungen für stabile Van-der-Waals-Komplexe

Die Bindungsenergie  $\epsilon$  und der Gleichgewichtsabstand  $R_e$  eines einfachen zweiatomigen Van-der-Waals-Komplexes A-B (z. B. He-Ne) resultiert im allgemeinen aus einer delikaten Balance zwischen attraktiven dynamischen Korrelationskräften, die für große Kernabstände  $R$  asymptotisch mit  $R^{-6}$  abnehmen, und repulsiven «Pauli-Ausschlußprinzip»-Kräften, die ungefähr exponentiell mit dem Überlappungsintegral  $S$  ansteigen<sup>2</sup>. Essentielle Bedingung für ein tiefes Energieminimum  $\epsilon$

ist somit das Vorhandensein starker Van-der-Waals-Kräfte bei Distanzen, wo A und B noch nicht nennenswert überlappen. Grundvoraussetzung für starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind große dynamische Polarisierbarkeiten  $\alpha_A$  und  $\alpha_B$  der Bindungspartner<sup>2</sup>; es läßt sich außerdem zeigen<sup>2</sup>, daß eine wichtige Beziehung zwischen  $\alpha$  und dem optischen Absorptionsspektrum besteht, die man, stark vereinfacht, folgendermaßen ausdrücken könnte: je intensiver und je langwelliger die elektrischen Dipolübergänge eines Systems, desto größer seine Polarisierbarkeit. Dieses Kriterium allein für sich genommen würde die Alkaliatome zu den idealen Van-der-Waals-Bindungspartnern der Edelgase stempeln. Nun ist es aber so, daß die außerordentlich stark polarisierbaren  $ns$ -Valenzorbitale der Alkaliatome gleichzeitig sehr diffus sind und damit auch eine besonders starke Überlappung schon bei relativ großen Distanzen  $R$  bewirken. Alkali-Edelgas-Komplexe sind deshalb nur mäßig stabil; z. B. beträgt  $\epsilon$  (Li-Kr) nur ungefähr  $50\text{ cm}^{-1}$ , d. h. ungefähr  $0,15\text{ kcal/Mol}^3$ . Die einfach besetzten  $np$ -Orbitale der Metallatome der 3. Vertikalreihe sind zwar etwas weniger polarisierbar als die  $s$ -Orbitale der Alkaliatome, haben aber die wichtige Eigenschaft, daß sie die Überlappung mit den gefüllten Valenzschalen der Edelgasatome auch bei relativ kurzen Distanzen  $R$  gering halten können, indem sie ihre Orbitalachse senkrecht zur Kernverbindungsgeraden orientieren. Auf Grund der Tatsache, daß  $p\pi$ - $p\pi$ -Überlappungsintegrale bei gleichen  $R$  viel kleiner sind als  $p\sigma$ - $p\sigma$ - oder  $p\sigma$ - $s$ -Überlappungsintegrale, sind für die Edelgaskomplexe von  $s^2p^1$ -Metallatomen  $\epsilon$ -Werte im Kilokalorienbereich zu erwarten. Semiempirische Rechnungen von BAYLIS<sup>4</sup> für die Edelgaskomplexe von Alkaliatomen im ersten elektronisch angeregten ( $s^0p^1$ )-Zustand ergaben z. B.  $\epsilon \approx 1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3\text{ kcal/Mol}$ ) für Li-Kr, d. h. eine rund zwanzigmal größere Stabilität als für den ( $s^1p^0$ )-Grundzustand).

## 3. Experimentelles

Aluminium- und Galliumatome wurden durch Verdampfen der Metalle bei  $\sim 1000^\circ\text{C}$  aus elektrisch geheizten Tantal- oder Graphitzellen im Hochvakuum erzeugt und in Konzentrationen von  $\sim 1^0/00$  im Edelgasstrom bei Heliumtemperatur kondensiert. Für die optischen Spektren wurde ein kaltes  $\text{CaF}_2$ -Fenster verwendet, für die ESR-Untersuchungen ein kalter Saphirstab, der nachträglich in einen ESR-Hohlraumresonator abgesenkt werden konnte<sup>5</sup>.

## 4. Optische Spektren

Die langwelligsten elektronischen Übergänge der freien Aluminium- und Galliumatome sind die stark dipol-

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Schweizer Anorganiker-Tagung am 11. Mai 1973 in Basel. Ein ausführlicherer Text wird in *Journal of Chemical Physics* publiziert.

erlaubten  $(n+1)s \leftarrow np$ - (bei  $\sim 25\,000\text{ cm}^{-1}$ ) und  $nd \leftarrow np$ - (bei  $\sim 33\,000\text{ cm}^{-1}$ ) Übergänge<sup>6,7</sup>. Der  $s \leftarrow p$ -Übergang konnte auch im Falle der Matrix-isolierten Atome eindeutig identifiziert werden; dagegen bereitete die Interpretation des kurzwelligeren Teils der Spektren Schwierigkeiten. Es zeigte sich, daß die  $(s \leftarrow p)$ -Bande in allen Edelgasmatrizen signifikant nach kürzeren Wellenlängen verschoben waren; die Blauverschiebung ist für die beiden Metallatome in gleichen Matrizen nahezu identisch und steigt in der Reihe  $\text{Xe} < \text{Kr} < \text{Ar} < \text{Ne}$  von ungefähr  $1500\text{ cm}^{-1}$  bis auf ungefähr  $6000\text{ cm}^{-1}$  schrittweise an (siehe Tabelle 1). Vorsichtiges Aufwärmen der Matrizen (bis auf  $\sim 1/3$  der Schmelztemperatur) resultierte

Tabelle 1. Matrix-Verschiebungen für  $(n+1)s \leftarrow np$ -Übergänge von Metallatomen

Metallatom	Al <sup>a</sup>	Ga <sup>a</sup>	Pb <sup>b</sup>
Übergang	$4s(2S) \leftarrow 3p(2P_{1/2})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$5s(2S) \leftarrow 4p(2P_{1/2})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$6p7s(3P_1) \leftarrow 6p^2(3P_0)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
in Xe	+1640	(+520, +2090)	+2480
in Kr	+1820	+1860	+2970
in Ar	+4150	+4360	+5550
in Ne	+5900	+5740	-

<sup>a</sup> Vorliegende Arbeit,  $T = 4,2^\circ\text{K}$

<sup>b</sup> Ref. <sup>8</sup>,  $T = 20^\circ\text{K}$

in reversiblen Rotverschiebungen dieser Bande um  $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ . Weiteres Erhöhen der Temperatur hatte rasches Einsetzen von Diffusion zur Folge: die atomaren Banden verschwanden irreversibel, und neue Banden im sichtbaren Gebiet traten auf, die vermutlich  $\text{Al}_n$ - und  $\text{Ga}_n$ -Clustern zugeschrieben werden können. Die beobachtete Matrix- und Temperaturabhängigkeit der  $(n+1)s \leftarrow np$ -Bande von Al und Ga entspricht ziemlich genau dem Verhalten der  $6p7s \leftarrow 6p^2$ -Bande des kürzlich von

BREWER und CHANG<sup>8</sup> untersuchten Matrix-isolierten Bleiatoms, dessen Matrixverschiebungen hier zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt sind.

## 5. ESR-Spektren

Für freie Atome in  $2P_{1/2}(s^2p^1)$ -Grundzuständen würde man in einem ESR-Experiment isotrope  $g$ -Faktoren von ungefähr  $2/3$  und isotrope Hyperfeinstrukturparameter  $A$ , herrührend von der Wechselwirkung des elektronischen magnetischen Moments mit den magnetischen Kernmomenten von  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ),  $^{69}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ ) und  $^{71}\text{Ga}$  ( $I = 3/2$ ), erwarten. Edelgas-Komplexe  $\text{MeX}_n$  ( $n = 4, 6, 8, 12$ ) kubischer Symmetrie oder Metallatome in kubischen Gitterplätzen von Edelgasmikrokristallen würden ebenfalls isotrope Spektren zeigen, da  $p$ -Orbitale in kubischen Feldern nicht aufspalten. Die tatsächlich beobachteten Spektren zeigten jedoch alle eine ausgeprägte axiale Anisotropie der  $g$ - und  $A$ -Tensoren, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Wie die optischen Spektren sind auch die ESR-Spektren von Matrix-isolierten Al- und Ga-Atomen stark matrix- und temperatur-abhängig. In mehreren Matrizen wurden zwei Spektren mit nur leicht verschiedenen ESR-Parametern gefunden, die außerdem Effekte partieller Orientierung zeigten<sup>5</sup>. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte es sich, daß die Aluminiumspektren schon früher von KNIGHT, EASLEY und WELTNER<sup>9,10</sup> beobachtet worden waren. Diese Autoren wählten die (experimentell nicht bestimmbar) Vorzeichen von  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  positiv und schrieben die Spektren zuerst dem  $\text{AlO}$ -Molekül<sup>9</sup> und später einem nicht identifizierten «schwach gebundenen molekularen Komplex»  $\text{AlX}$  zu<sup>10</sup>. Die Aluminiumanalyse wurde deshalb hier nicht fortgesetzt; die ESR-Daten für Al in Tabelle 2 entstammen der Arbeit von KNIGHT und WELTNER<sup>10</sup>.

Tabelle 2. ESR-Daten für Aluminium- und Galliumatome in Edelgasmatrizen bei  $4^\circ\text{K}$

Atom	Matrix	Nr.	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} (10^{-4}\text{ cm}^{-1})^d$	$A_{\perp} (10^{-4}\text{ cm}^{-1})^d$
$^{27}\text{Al}^a$	Neon	1	2,000 (1)	1,925 (1)	+ 46,3 (0,4)	- 35,3 (0,4)
		2	2,000 (1)	1,927 (1)	+ 46,3 (0,4)	- 35,3 (0,4)
	Argon	1	2,000 (1)	1,952 (1)	+ 47,7 (0,4)	- 34,0 (0,4)
		2	2,000 (1)	1,957 (1)	+ 47,7 (0,4)	- 33,7 (0,4)
	Krypton	1	2,001 (1)	1,989 (1)	+ 45,3 (0,7)	- 30,0 (0,7)
		2	1,997 (1)	1,962 (1)	+ 58,0 (0,7)	- 25,3 (0,7)
Xenon	1	2,001 (2)	2,02 <sup>c</sup>	+ 46,7 (1,0)	- <sup>c</sup>	
$^{69}\text{Ga}^b$	Argon	1	1,9396 (3)	1,5805 (10)	+ 144,97 (0,15)	- 200,62 (0,50)
		2	1,9456 (3)	1,6015 (10)	+ 144,13 (0,15)	- 198,02 (0,50)
	Krypton	1	1,9522 (6)	1,6751 (20)	+ 131,85 (0,30)	- 180,79 (0,90)
		2	1,9602 (6)	1,7014 (20)	+ 130,86 (0,30)	- 177,03 (0,90)
	Xenon	1	1,968 (3)	- <sup>c</sup>	+ 114,0 (2,0)	- <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Von Ref. <sup>10</sup>, siehe Text. <sup>b</sup> Vorliegende Arbeit. <sup>c</sup> Zuordnung unsicher auf Grund großer Linienbreiten. <sup>d</sup> Vorzeichenwahl konsistent mit der Annahme von Matrix-isolierten Atomen

<sup>1</sup> Für eine Übersicht siehe z. B. B. MEYER, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York 1971.

<sup>2</sup> Siehe z. B. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York 1954.

<sup>3</sup> U. BUCK und H. PAULY, *Z. Physik* 208 (1968) 390.

<sup>4</sup> W. E. BAYLIS, *J. Chem. Physics* 51 (1969) 2665.

<sup>5</sup> P. H. KASAI, E. B. WHIPPLE und W. WELTNER Jr., *J. Chem. Physics* 44 (1966) 2581.

<sup>6</sup> C. E. MOORE, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Circ.* 467, Vol. 1 (1949).

<sup>7</sup> C. H. CORLISS und W. R. BOZMANN, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monograph* 53 (1962).

<sup>8</sup> L. BREWER und C. A. CHANG, *J. Chem. Physics* 56 (1972) 1728.

<sup>9</sup> L. B. KNIGHT, Jr., W. C. EASLEY und W. WELTNER Jr., *J. Chem. Physics* 52 (1970) 1607.

<sup>10</sup> L. B. KNIGHT Jr. und W. WELTNER Jr., *J. Chem. Physics* 55 (1971) 5066.

Aus Tabelle 2 kann man entnehmen, daß sich alle  $g$ -Werte stark vom Wert  $g=2/3$  der freien Atome unterscheiden und sich in der Reihe  $\text{Ne} < \text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$  schrittweise dem Wert des freien Elektrons annähern. Der Orbitaldrehimpuls der freien Atome ist somit in der Matrix stark unterdrückt; der Effekt ist außerdem für Al bedeutend stärker als für Ga. Für ein  $^2P_{1/2}$ -Atom in einem starken axialen Kristallfeld  $\Delta E$  hängen die ESR-Parameter nur vom Verhältnis  $x = \zeta_{np}/\Delta E$  ab ( $\zeta_{np}$  = Spin-Bahn-Kopplungsparameter des freien Atoms). Berücksichtigt man nur die linearen Terme in  $x$ , so ergeben sich die folgenden einfachen Beziehungen für die ESR-Parameter:

$$\Delta g_{\parallel} = g_{\parallel} - 2 = 0,$$

$$\Delta g_{\perp} = g_{\perp} - 2 = -2x. \quad (1)$$

$$A_{\parallel} - A_{\perp} = P\{6/5 - (19/10)\Delta g_{\perp}\},$$

$$A_{\text{iso}} = 1/3 (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) = P\{(2/3)\Delta g_{\perp} - \kappa\}. \quad (2)$$

$P = g_e \beta_e \mu_n g_n \langle r^{-3} \rangle_{np}$  ist hier der übliche anisotrope atomare Hyperfeinstrukturparameter und  $\kappa$  ist der atomare Fermi-Kontaktparameter<sup>11</sup>. Das axiale Kristallfeldproblem kann übrigens für diesen Fall exakt analytisch gelöst werden; die resultierenden (etwas unübersichtlicheren) Ausdrücke sollen hier jedoch nicht wiedergegeben werden.

Es zeigt sich, daß die Aluminiumdaten mit den obigen Gleichungen ausgezeichnet beschrieben werden können. Die aus den sechs vollständig analysierten Spektren resultierenden  $P$ - und  $\kappa$ -Parameter sind praktisch konstant und entsprechen mit großer Genauigkeit den bekannten<sup>12</sup> Werten des freien Atoms. Die Identität des Al-Atoms ist damit bewiesen; die aus  $\Delta g_{\perp}$  bestimmten  $\Delta E_{\text{KF}}$ -Parameter (Tabelle 3) scheinen jedoch zum Teil

unverständlich groß. Der positive  $g_{\perp}$ -Shift für Al in Xe ist im Rahmen des Kristallfeldmodells unverständlich.

Für die Kristallfeldanalyse der Galliumdaten ist die Verwendung der exakten Formeln für die ESR-Parameter unerlässlich, weil in diesem Fall  $\zeta \ll \Delta E$  nicht mehr gilt ( $\zeta_{4p}[\text{Ga}] = 550 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_{3p}[\text{Al}] = 75 \text{ cm}^{-1}$ <sup>6,7</sup>). Es zeigte sich, daß die Kristallfeldgleichungen den groben Verlauf der ESR-Parameter qualitativ korrekt wiedergaben; es traten jedoch signifikante Diskrepanzen auf. Der Ersatz der Edelgasumgebung der Atome durch ein effektives Kristallfeld erweist sich als eine zu grobe Näherung: Die Modifikationen der Wellenfunktionen des freien Atoms, die aus der notwendigen Orthogonalisierung zu den Valenzorbitalen des Edelgasatomkäfigs resultieren<sup>13</sup>, bedingen die Einführung von sogenannten Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktoren<sup>14</sup>  $k$  und Spin-Bahn-Kopplungsreduktionsfaktoren  $k^{\zeta}$  in die Ausdrücke für die  $g$ -Werte. Völlige Übereinstimmung mit dem Experiment konnte jedoch erst erreicht werden, wenn der dynamische Jahn-Teller-Effekt<sup>15</sup> mitberücksichtigt wurde. Die aus den ESR-Daten bestimmten «kovalenten» ( $k_{\perp}$ ) und vibronischen ( $\gamma_{\perp}$ ) Reduktionsfaktoren in Tabelle 3 zeigen, daß beide Effekte nicht vernachlässigt werden können. Es stellt sich ferner heraus, daß die durch kleine «Edelgasorbitalbeimischung» erzeugte  $\zeta$ -Reduktion besonders für Al beträchtlich ist. Im extremsten Fall (Al in Xe) tritt sogar eine Überkompensation von  $\zeta_{3p}(\text{Al})$  durch die große Xenon-Spin-Bahn-Kopplung ( $\zeta_{5p} = 5500 \text{ cm}^{-1}$ ) ein, was den positiven  $g_{\perp}$ -Shift erklärt.

Alle diese im relativ zum Kristallfeldmodell beträchtlich verfeinerten vibronischen MO-Modell berücksichtigten Effekte bewirken eine signifikante Reduktion der aus den ESR-Daten hergeleiteten  $\Delta E$ -Werte, wie ein

Tabelle 3. Kristallfeld- und vibronische Molekülorbitalanalyse der ESR-Daten

Atom	Matrix	Nr. <sup>a</sup>	$\Delta E_{\text{KF}}(\text{cm}^{-1})^b$	$\Delta E_{\text{VMO}}(\text{cm}^{-1})^c$	$k_{\perp}^{\zeta d}$	$k_{\perp}^e$	$\gamma_{\perp}$
Al	Neon	1	1980	1610 (150)	0,95 (0,05)	0,913	—
		2	2020	1640 (150)	0,95 (0,05)	0,913	—
	Argon	1	2980	2080 (300)	0,85 (0,15)	0,867	—
		2	3300	2310 (300)	0,85 (0,15)	0,867	—
	Krypton	1	11300	—	0,4 (0,3)	0,852	—
		2	3720	—	0,4 (0,3)	0,852	—
	Xenon	1	—	—	< 0	—	—
	Ga	Argon	1	3032	2540 (60)	0,98 (0,02)	0,875
2			3174	2660 (60)	0,98 (0,02)	0,857	0,95
Krypton		1	3800	2730 (320)	0,92 (0,08)	0,880	0,83
		2	4120	2960 (320)	0,92 (0,08)	0,857	0,86
Xenon		1	5200 §	3200 §	0,87 (0,13) §	—	—

<sup>a</sup> Entsprechen den Spektrennummern von Tabelle 2

<sup>b</sup>  $\Delta E$ , berechnet aus  $g_{\perp}$  unter Verwendung des Kristallfeldmodells

<sup>c</sup>  $\Delta E$ , berechnet aus allen ESR-Daten im Molekülorbitalmodell unter Berücksichtigung von vibronischer Kopplung

<sup>d</sup> Spin-Bahn-Kopplungsreduktionsfaktor, berechnet

<sup>e</sup> Kovalenz-Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktor (für Al berechnet, für Ga aus den ESR-Daten)

<sup>f</sup> Vibronischer Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktor für Ga, aus den ESR-Daten

<sup>g</sup> Extrapolierte Werte

Vergleich der  $\Delta E_{KF}$ - und  $\Delta E_{VMO}$ -Werte in Tabelle 3 zeigt.

**6. Diskussion**

Alle experimentellen Daten lassen sich ausgezeichnet verstehen, wenn man annimmt, daß die Metallatome Edelgasatome in Edelgasmikrokristallen ersetzen. Die resultierenden  $MeX_{12}$ -Tetradekaeder im ungestörten kubisch flächenzentrierten Edelgasgitter<sup>16</sup> besitzen Oktaedersymmetrie. Auf Grund des in Abschnitt 2 erwähnten « $\sigma$ - $\pi$ »-Effektes läßt sich leicht verstehen, daß der  $MeX_{12}$ -Cluster sich durch spontane axiale Verzerrung beträchtlich stabilisieren kann: Die äquatorialen (nur  $\pi$ -antibindenden) Edelgasatome werden näher an das Metallzentrum herangezogen, um die Van-der-Waals-Korrelationsenergie zu erhöhen, während die übrigen Liganden aus den  $\sigma$ -antibindenden Regionen herausgestoßen werden, um die Pauli-Repulsion zu vermindern. Die aus den ESR-Daten bestimmten  $p$ -Orbital-Aufspaltungen  $\Delta E$ , die von  $MeNe_{12}$  bis  $MeXe_{12}$  von  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf  $3200\text{ cm}^{-1}$  ansteigen, entsprechen Jahn-Teller-Verzerrungsenergien<sup>15</sup>  $E_{JT} (\approx \Delta E/3)$  zwischen 1,5 und 3,0 kcal/Mol. Dies genügt für eine starke statische Verzerrung; dynamische Kopplungseffekte ( $\gamma_{\perp} < 1$ ) bleiben aber noch deutlich beobachtbar.

Die Hauptinformation über die Geometrie der untersuchten  $MeX_n$ -Cluster ist in den experimentell bestimmten Orbitaldrehimpulsreduktionsfaktoren ( $k_{\perp}$ ) enthalten. Wir berechneten  $k_{\perp}$  für mehrere Cluster-Geometrien aus den Überlappungsintegralen<sup>14</sup> der Metall- $p$ -Orbitale mit den Valenzschalen der umgebenden Edelgaskoordinationssphäre und fanden gute Übereinstimmung für den Fall des oben postulierten Substitutionsgitterplatzes. Ein analoger Ersatz eines X-Atoms im eng ver-

wandten metastabilen hexagonalen Edelgasgitter<sup>16</sup> wäre ebenfalls mit den experimentellen Daten verträglich. Die simultane Anwesenheit von tetragonal verzerrten kubischen  $MeX_{12}$ -Tetradekaedern und entlang der hexagonalen Achse verzerrten hexagonalen  $MeX_{12}$ -Tetradekaedern bildet eine mögliche Erklärung für das Auftreten von verschiedenen Spektren in derselben Matrix.

Die Resultate dieser spektroskopischen Untersuchung scheinen die Erwartung von bemerkenswert starken Wechselwirkungen von  $s^2p^1$ -Metallatomen mit Edelgasen zu bestätigen. Leider liefern die berichteten Daten keine direkte Information über die Bindungsenergie dieser Komplexe, die vermutlich in der Größenordnung von mehreren kcal/Mol liegt. Die Beobachtung, daß die Spektren bei Temperaturen, wo die Edelgasdiffusion einsetzt, relativ rasch verschwinden, steht dazu nicht in Widerspruch: Nur äquatoriale Edelgasatome werden stark gebunden, und die axialen Koordinationsstellen sind nicht wirksam abgeschirmt gegen hinduzudiffundierende Nachbarmetallatome, d.h. gegen die Ausbildung einer starken, kovalenten Metall-Metall- $p\sigma$ - $p\sigma$ -Bindung.

J. H. AMMETER

Institut für Anorganische Chemie, ETH

und D. C. SCHLOSNAGLE

Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville

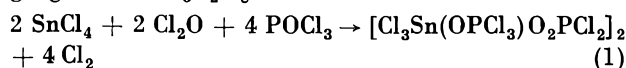
- <sup>11</sup> A. ABRAGAM und M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 135.
- <sup>12</sup> J. S. M. HARVEY, L. EVANS und H. LEW, *Can. J. Physics* 50 (1972) 1719.
- <sup>13</sup> D. Y. SMITH, *Physic. Rev.* 131 (1963) 2056.
- <sup>14</sup> A. A. MISETICH und R. E. WATSON, *Physic. Rev.* 143 (1966) 335.
- <sup>15</sup> F. S. HAM, *Physic. Rev.* 138 (1965) A 1727.
- <sup>16</sup> G. L. POLLACK, *Rev. Mod. Physics* 36 (1964) 748.

**Infrarot- und Raman-Spektren einiger Dihalogenphosphate von Zinn, Titan und Zirkon\***

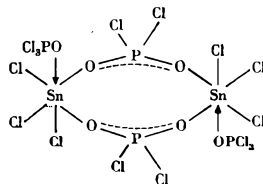
*Summary*

The IR- and (in part) the RAMAN spectra of the dichlorophosphates  $[Cl_3M(POCl_3)_2O_2P_2Cl_2]_2$  ( $M = Sn, Ti, Zr$ ) and of  $[Br_3Ti(POBr_3)_2O_2P_2Br_2]_2$  are assigned according to the structures of bridged eight-membered rings.

Die Kristallstrukturbestimmung des nach Gl. (1) zugänglichen  $SnO_3P_2Cl_8$

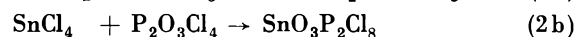


ergab Aufschluß über das Vorliegen einer mit  $POCl_3$  solvatisierten Achtringverbindung<sup>1</sup>:



\* Eingegangen am 29. Mai 1973.

Dieses Präparat kann noch nach zwei anderen Verfahren erhalten werden: durch Auflösen von  $SnOCl_2$  in siedendem  $POCl_3$  (Gl. 2a)<sup>2</sup> und bei der Reaktion von  $SnCl_4$  mit  $P_2O_3Cl_4$  (Gl. 2b):



Aufgrund ihrer Darstellung nach (2a) ist der Verbindung zunächst die Struktur des mit  $POCl_3$  solvatisierten Zinnoxidchlorids zugesprochen worden<sup>2</sup>. Ein Vergleich der Spektren des nach (1) erhaltenen Präparats<sup>3</sup> mit den nach den Gleichungen (2a) und (2b) dargestellten

- <sup>1</sup> D. MORAS, A. MITSCHLER und R. WEISS, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1720.
- <sup>2</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 72.
- <sup>3</sup> D. MORAS und R. WEISS, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1726.



Tabelle 1. IR- und Raman-Spektrum des  $[\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{OPCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCl}_2]_2$ 

(Lit. <sup>3)</sup> IR $\text{cm}^{-1}$	Int.		(Diese Arbeit) IR $\text{cm}^{-1}$	Int.	Raman $\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
1310	s*	$\nu$ P=O	1269	Sch			$\nu$ P=O Gegentakt
			1240	st	1202	st-m	$\nu$ P=O Gleichtakt
1180	st	$\nu_{\text{as}}$ PO <sub>2</sub>	1190	sst	1163	m	$\nu_{\text{as}}$ PO <sub>2</sub> Gegentakt
			1089	Sch, s	1084	s-m	$\nu_{\text{as}}$ PO <sub>2</sub> Gleichtakt
1065	sst	$\nu_{\text{s}}$ PO <sub>2</sub>	1066	sst			$\nu_{\text{s}}$ PO <sub>2</sub> Gleichtakt
675	s	$\nu$ SnO			819	ss	$\nu_{\text{as}, \text{s}}$ SnO <sub>2</sub>
655	s	$\nu$ SnO(OPCl <sub>3</sub> )	730	s			
635	s	$\delta$ PO <sub>2</sub>	636	} sst	629	s-m	$\nu_{\text{as}}$ PCl <sub>2</sub> , $\nu_{\text{as}}$ PCl <sub>3</sub>
620	m	$\nu_{\text{as}}$ PCl <sub>2</sub>	615		604	m	
590	sst	$\nu_{\text{as}}$ PCl <sub>3</sub>	589	st-m	582	st-m	$\nu_{\text{s}}$ PCl <sub>2</sub> , $\nu_{\text{s}}$ PCl <sub>3</sub>
565	m	$\nu_{\text{s}}$ PCl <sub>2</sub>	565	st-m	527	st	
			532	s-m			$\delta_{\text{s}}$ PO <sub>2</sub>
			481	m	463	ss	
			407	st-m			$\delta$ POCl
			392	s			
			370	st-m	372	s, Sch	$\nu_{\text{as}}$ SnCl <sub>3</sub>
			350	st	351	sst	$\nu_{\text{s}}$ SnCl <sub>3</sub>
			335	Sch			
			304	s-m	296	st-m	$\delta_{\text{s}}$ PCl <sub>3</sub> , $\delta_{\text{s}}$ PCl <sub>2</sub>
					250	m	
			222	st			$\delta$ PCl <sub>3</sub>
			210	Sch	206	s-m	
			182	m	176	st-m	$\delta_{\text{s}}$ SnCl <sub>3</sub>
			156	} st-m	146	st	$\nu$ Sn ← O
			148		123	st-m	
							$\delta$ SnO <sub>2</sub>

\* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter

Tabelle 2. IR-Spektren der Dihalogenophosphate des Titan und Zirkon

$[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{OPCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCl}_2]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	$[\text{Br}_3\text{Ti}(\text{OPBr}_3)_2\text{O}_2\text{PBr}_2]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	$[\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{OPCl}_3)_2\text{O}_2\text{PCl}_2]_2$ $\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
1269	Sch					$\nu$ P=O
1243	st	1217	sst	1230	m	$\nu_{\text{as}}$ PO <sub>2</sub> Gegentakt
1200	sst	1153	sst	1185	sst	
1089	sst	1074	st	1083	sst	$\nu_{\text{s}}$ PO <sub>2</sub> Gegentakt
730	ss (?)			965	ss (?)	
629	sst	532	m	632	st	$\nu_{\text{as}}$ PX <sub>3</sub> , PX <sub>2</sub>
613	sst	500	st			
589	st-m	485	Sch	586	st	$\nu_{\text{s}}$ PX <sub>2</sub> , PX <sub>3</sub>
580	st-m					
529	s					$\delta$ PO <sub>2</sub>
483	m	437	m	474	s-m	
415	Sch					$\nu_{\text{as}}$ TiCl <sub>3</sub> + $\delta$ POX
408	} sst	400	ss	402	st	
395		340	Sch	392	Sch	
379	st					$\nu_{\text{s}}$ TiCl <sub>3</sub>
				360	st	$\nu_{\text{as}, \text{s}}$ ZrCl <sub>3</sub>
				346	st	
345	s, Sch	331	} s			$\nu_{\text{as}, \text{s}}$ TiBr <sub>3</sub>
		290		s, br		
304	s			312	s	$\delta$ PCl <sub>2</sub>
272	st-m			298	s	$\delta$ PCl <sub>3</sub>
				289	s	
245	s					$\nu$ Ti → O, $\delta$ TiCl <sub>3</sub> , $\delta$ TiO <sub>2</sub>
202	s					
182	s-m					
140	ss, br					

Verbindungen beweist aber ihre Identität. Auffällige Ähnlichkeiten mit den IR-Spektren analog (1, 2a) zu erhaltener Präparate von Titan<sup>4</sup> und Zirkon<sup>5</sup> sowie spektroskopische Erfahrungen an zahlreichen, in den eigenen Arbeitskreisen dargestellten Dihalogenphosphaten<sup>6</sup> veranlassen uns, die Spektren der früher als POX<sub>3</sub>-Solvate (X = Cl, Br) formulierten Verbindungen MO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (M = Ti, Zr, Sn) und TiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>8</sub> auf der Basis verbrückter Dihalogenphosphate zuzuordnen.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der IR- und Raman-Spektren der Zinnverbindung mit den Zuordnungsvorschlägen. In Tabelle 2 sind die Frequenzwerte der Titan-derivate bzw. des Zirkonderivats zusammengestellt.

Allen Spektren gemeinsam ist eine starke Absorption oberhalb 1200 cm<sup>-1</sup>, die nach allen Erfahrungen der P=O-Valenzschwingung einer mittels des O-Atoms koordinierter OPCL<sub>3</sub> (OPBr<sub>3</sub>)-Molekel zuzuordnen ist<sup>7</sup>. Dies entspricht z. B. den Verhältnissen bei den Solvaten SnCl<sub>4</sub>·2POCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub>·2POCl<sub>3</sub>, bei denen nach übereinstimmenden Befunden von IR-Spektren und <sup>31</sup>P-Kernresonanzmessungen ebenfalls das Sauerstoffatom Donatorfunktion besitzt<sup>8</sup>. Unerklärlicherweise fehlt in dem von WEISS *et al.*<sup>3</sup> angegeben IR-Spektrum der Sn-Verbindung diese Absorptionsbande. Die dort für diese P=O-Schwingung mit 1310 cm<sup>-1</sup> getroffene Zuordnung entspricht der Lage des freien POCl<sub>3</sub>, welches bei Nujolverreibungen gelegentlich auftreten kann.

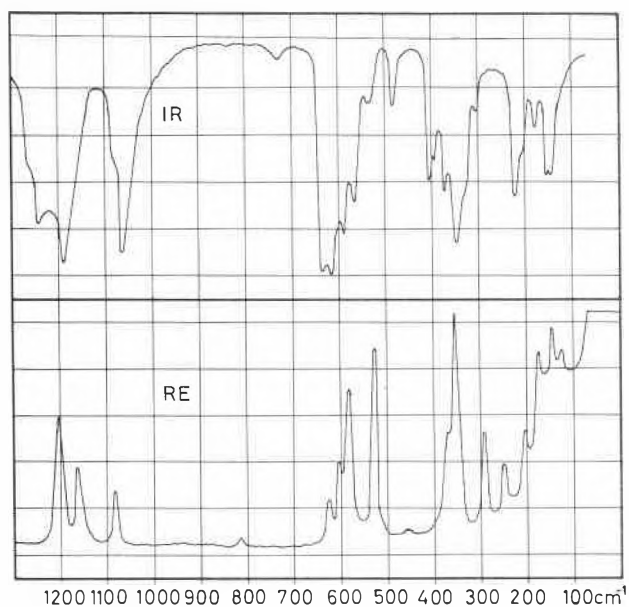


Abb. 1. Schwingungsspektrum von [Cl<sub>3</sub>Sn(POCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PCL<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Weitere Gemeinsamkeiten findet man in allen Spektren mit zwei sehr intensiven IR-Banden zwischen 1000 und 1200 cm<sup>-1</sup>, die unzweifelhaft den PO<sub>2</sub>-Valenzbewegungen der Dihalogenphosphatgruppen, mit asymmetrischem Charakter für die kürzerwellige und mit symmetrischem Charakter für die längerwellige Schwingung, angehören. Diese PO<sub>2</sub>-Schwingungen können in

erster Näherung als charakteristische Schwingungen der Achtringgerüste M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub> angesehen werden. Sie zeigen im Falle der Zinnverbindung Alternativverhalten, was mit der kristallographisch ermittelten Zentrosymmetrie<sup>1</sup> in Einklang steht. Im Gegensatz zu zahlreichen spektroskopischen Erfahrungen bei Dichlorophosphaten<sup>6</sup> liegt für das Dibromophosphat des Ti nur Nd(O<sub>2</sub>PBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub> als spektroskopischer Vergleich vor<sup>9</sup>, doch läßt sich auch hier die Zuordnung der PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen zweifelsfrei treffen.

In Tabelle 3 sind die PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen einiger von uns synthetisierter anorganischer und metallorganischer Dichlorophosphate einander gegenübergestellt. Den in der Liste aufgeführten niedrig assoziierten Verbindungen kommen ausnahmslos gewellte Ringgerüste zu.

Tabelle 3. Vergleich von PO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen

	$\nu_{as}$ PO <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup>	$\nu_s$ PO <sub>2</sub> cm <sup>-1</sup>	Literatur
Be(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1259	1147	10
Al(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1258	1147	10
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[1252] <sup>a)</sup>	[1147]	11
[Cl <sub>2</sub> AlO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1250	1135	12
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> GaO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[1250]	[1117]	11
Ga(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1240	1111	10
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> InO <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[1206]	1070	11
In(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1242	1106	10
Tl(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1185	1080	13
[Cl <sub>3</sub> Ti(POCl <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1200	1089	diese Arbeit
[Cl <sub>3</sub> Zr(POCl <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1185	1083	diese Arbeit
Cl <sub>3</sub> Sn(POCl <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub>	[1176]	[1075]	diese Arbeit
Bi(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> · O PCL <sub>3</sub>	1194 <sup>b)</sup>	1062 <sup>b)</sup>	6
[Cl <sub>3</sub> Sb(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1165	1058	14
O <sub>2</sub> Mo(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) · O PCL <sub>3</sub>	1178	1080	15
Cl <sub>2</sub> VO(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) · POCl <sub>3</sub>	1233	1085	15
Cl <sub>2</sub> V(O <sub>2</sub> PCL <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1206	1094	15

a) Werte in [ ] sind Mittelwerte aus Gleich- und Gegentaktschwingung, alle übrigen Daten sind IR-Banden  
b) Mittelwerte der beiden IR-Angaben

Bemerkenswert ist der extrem große Bereich, den die PO<sub>2</sub>-Schwingungen überstreichen können (etwa 1260 bis

<sup>4</sup> K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 266; *Chem. Ber.* 98 (1965) 290.

<sup>5</sup> K. DEHNICKE und K.-U. MEYER, *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 121.

<sup>6</sup> J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 358 (1968) 13; A. KLOPSCH und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 1304, siehe dort weitere Literatur; B. SCHAIBLE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

<sup>7</sup> E. W. WARTENBERG und J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* 329 (1964) 269.

<sup>8</sup> M. BECKE-GOEHRING und A. SLAWISCH, *Z. anorg. allg. Chem.* 364 (1966) 295; C. C. SMITSKAMP, K. OLIE und H. GERDING, ebenda, 359 (1968) 318.

<sup>9</sup> E. J. SCHIMITSCHEK, J. A. TRIAS und C. Y. LIANG, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2141.

<sup>10</sup> H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350 (1967) 231.

<sup>11</sup> B. SCHAIBLE, W. HAUBOLD und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

<sup>12</sup> J. WEIDLEIN, unveröffentlicht.

<sup>13</sup> S. KAUFFMANN und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 347 (1966) 318.

<sup>14</sup> K. DEHNICKE und R. SCHMITT, *Z. anorg. allg. Chem.* 358 (1968) 1.

<sup>15</sup> A.-F. SHIHADA und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

1160 für die asymmetrische und etwa 1150 bis 1050  $\text{cm}^{-1}$  für die symmetrische Bewegung). In der oberen Hälfte der Liste (Al bis Tl) geht die Abnahme der  $\text{PO}_2$ -Frequenzen einer Zunahme der Zentralatommassen und einer Zunahme des polaren Charakters der Verbindungen streng parallel. Da offensichtlich bei gleichem Zentralatom die weiteren Liganden ohne besonderen Einfluß auf die Frequenzlage der  $\text{PO}_2$ -Schwingungen sind, könnte der abnehmenden Lewis-Säurestärke der Metalle hier die entscheidende Bedeutung zugesprochen werden. Für das (nicht bekannte) freie  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ -Ion kann man aufgrund dieser Überlegungen Werte von  $\sim 1180 \text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische  $\text{PO}_2$ -Valenzschwingung und  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische  $\text{PO}_2$ -Valenzschwingung voraussagen. Bei den rein anorganischen Dichlorophosphaten in der unteren Hälfte der Tabelle 3 (Ti bis V) werden diese Schätzwerte zum Teil zwar unterschritten, doch muß hier zusätzlich zur Masse und Lewis-Acidität der Metalle die hohe Elektronegativität der gebundenen Chloratome berücksichtigt werden. So kann z. B. bei den Derivaten des Sn oder Sb keinesfalls von «ionischen» Verbindungen gesprochen werden, obgleich für die  $\text{PO}_2$ -Schwingungen die Schätzwerte des Ions realisiert sind.

In den Spektren aller Dichlorophosphate ist eine Bandengruppe um  $600 \text{ cm}^{-1}$  – mit zum Teil mehreren intensiven Absorptionen – charakteristisch für die  $\text{P-Cl}$ -Valenzschwingungen (etwa  $500 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{P-Br}$ -Schwingungen im Ti-Dibromophosphat). In den Dichlorophosphaten des Ti, Zr, Sn, Mo und Bi und in anderen Verbindungen mit koordinierten  $\text{POCl}_3$ -Molekeln<sup>7</sup> liegen die  $\text{P-Cl}$ -Valenzschwingungen etwas kurzwelliger als im freien  $\text{POCl}_3$  ( $\nu_{\text{as}} 581$ ,  $\nu_{\text{s}} 486 \text{ cm}^{-1}$ ), was auf eine gewisse Bindungsverstärkung hinweist<sup>7,8</sup>. Sie fallen mit den entsprechenden Schwingungen der  $\text{PO}_2\text{Cl}_2$ -Liganden zusammen, so daß eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich ist. Ähnliche Verhältnisse lassen sich beim Titandibromophosphat und bei dem unten zu besprechenden  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{POBr}_3$ -Addukt erkennen.

Demgegenüber weisen die Metall-Chlor- bzw. Titan-Brom-Valenzschwingungen der in den Verbindungen  $[\text{X}_3\text{M}(\text{OPX}_3)\text{O}_2\text{PX}_2]_2$  sechsfach koordinierten Metalle gegenüber den Tetrahalogeniden deutliche Anzeichen einer Bindungsabschwächung auf, was sich in einer langwelligen Verschiebung äußert. Z. B. liegen die  $\text{TiCl}_3$ -Valenzschwingungen des Dichlorophosphats mit 408, 395 und  $379 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $\text{TiCl}_4$ <sup>16</sup> mit 498 und  $389 \text{ cm}^{-1}$  im Mittel deutlich langwelliger. Man wird hierfür nicht nur den Wechsel der Koordinationszahl verantwortlich zu machen haben, da auch die Zr-Cl-Valenzen der terminalen Chloratome des sechsfach koordinierten polymeren  $\text{ZrCl}_4$ <sup>17</sup> ( $431$ ,  $409$ ,  $392$ ,  $388 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>18</sup> im Zirkondichlorophosphat eine entsprechende langwellige Verschiebung erfahren (siehe Tabelle 2).

Bezüglich der möglichen Lagen der Metall-Donatorschwingungen kommt für die Zinnverbindung die intensive Bande bei 148 bis  $156 \text{ cm}^{-1}$  in Betracht. Sie ist vergleichbar mit der  $\text{Sn} \leftarrow \text{O}$ -Schwingung des

$\text{SnCl}_4 \cdot \text{OPCl}_3$ <sup>19</sup> und im Spektrum des Titanderivats nicht vorhanden. Hier kommt eventuell die Bande bei  $182 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{Ti} \leftarrow \text{O}$ -Schwingung zu.

Während für  $\text{POCl}_3$ -Solvate genügend gesichertes spektroskopisches Vergleichsmaterial vorliegt<sup>7,8</sup>, sind entsprechende Untersuchungen an  $\text{POBr}_3$ -Addukten nur in geringem Umfang durchgeführt worden. Wir haben daher  $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{POBr}_3$  aus  $\text{TiBr}_4$  und überschüssigem  $\text{POBr}_3$  als tiefrote Kristalle dargestellt und das IR-Spektrum registriert, um es als Zuordnungshilfe für das beschriebene Dibromophosphat zu verwenden.

Tabelle 4 enthält die Absorptionsmaxima mit den Zuordnungsvorschlägen.

Tabelle 4. IR-Spektrum und Zuordnung für  $\text{cis-TiBr}_4 \cdot 2\text{POBr}_3$

$\text{cm}^{-1}$	Int.	Zuordnung
1205	st	$\nu \text{ P=O}$ Gleichtakt
1178	sst, br	$\nu \text{ P=O}$ Gegentakt
523	Sch	} $\nu_{\text{as}} \text{ PBr}_3$
505	st	
484	m	$\nu_{\text{s}} \text{ PBr}_3$
407	s, br	$\nu_{\text{s}} \text{ PBr}_3$
307	s	$\nu_{\text{as}} \text{ TiBr}_4$
294	s	$\delta \text{ PBr}_3$
286	s	$\nu_{\text{s}} \text{ TiBr}_4$

Wie zu erwarten, ergibt sich ein zu dem Spektrum des  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$ <sup>20</sup> analoges Bild: das Auftreten zweier starker  $\text{PO}$ -Valenzschwingungen spricht für  $\text{cis}$ -ständige  $\text{POBr}_3$ -Gruppen (Molekülsymmetrie  $\text{C}_{2v}$ ), die gegenüber  $\text{POBr}_3$  erniedrigten  $\text{P=O}$ -Valenzschwingungen<sup>21</sup> sind für eine Sauerstoffkoordination des  $\text{POBr}_3$  zu erwarten. Schließlich erfahren die  $\text{PBr}_3$ -Valenzschwingungen die zur  $\text{PO}$ -Bindungsabschwächung entsprechende Verstärkung, erkennbar an der gegenüber freiem  $\text{POBr}_3$  kurzwelligen Verschiebung der Valenzschwingungsbanden.

Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein Beckman-IR-11/12-Gerät sowie eines der Firma Perkin-Elmer, Typ 21, zur Verfügung. Das Raman-Spektrum der  $\text{Sn}$ -Verbindung wurde mittels eines Cary-81-Gerätes registriert.

Dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung.

#### JOHANN WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Stuttgart  
D-7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

#### und KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn  
D-355 Marburg/Lahn, Lahnberge

<sup>16</sup> H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, 1966, S. 66.

<sup>17</sup> B. KREBS, *Angew. Chem.* 81 (1969) 120.

<sup>18</sup> J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 253.

<sup>19</sup> H. A. BRUNE und W. ZEIL, *Z. physik. Chem.* 32 (1962) 384.

<sup>20</sup> J. C. SHELDON und S. Y. TYREE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4775.

<sup>21</sup> M. L. DELWAULLE und F. FRANÇOIS, *J. Chim. Physique* 45 (1948) 50.

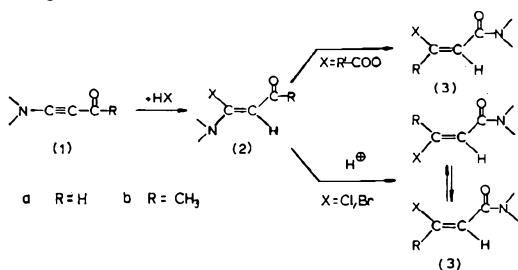
## Der Mechanismus der Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate II\*

### Summary

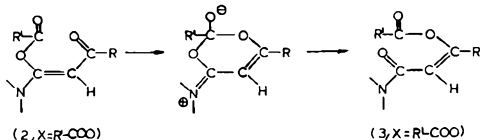
The acid-catalysed reaction of 3-chloro-3-dimethylamino-propenal (2a, X = Cl), labelled at position 1 with  $^{13}\text{C}$ , yields 3-chloro-N,N-dimethyl-acrylamide (3a, X = Cl), containing the label exclusively at position 3. This result supports a mechanism including oxetenes as intermediates.

### Einleitung

Acetylene (1) mit Push-pull-Gruppen<sup>2,3</sup> setzen sich mit Carbonsäuren bzw. Halogenwasserstoffsäuren unter schonenden Bedingungen zu Michael-Addukten um<sup>1,4</sup>, die für X = R'-COO spontan, für X = Cl, Br in Gegenwart von Säurespuren Umlagerungen zu 3-Acyloxy- bzw. 3-Halogen-acrylsäureamiden (3) eingehen<sup>5,6</sup>. Der sterische Verlauf der Addition von Säuren sowie der Umlagerung (2) → (3) konnte spektroskopisch geklärt werden, für die Addition von Säuren an die Acetylene (1) wurde kürzlich ein plausibler Mechanismus vorgeschlagen<sup>1</sup>.



Markierungsversuche mit Monothio- und Dithioessigsäure<sup>7</sup> zeigen, daß die Umlagerung von 3-Acyloxy-3-dimethylamino-acrylderivaten (2, X = R'-COO) nach einem Mechanismus abläuft, der bereits von R. B. WOODWARD<sup>8</sup> im Zusammenhang mit der Umlagerung substituierter Isoxazoliumsals postuliert worden ist:



Ein solcher Reaktionsverlauf kommt für die Addukte (2) von Halogenwasserstoffsäuren nicht in Frage, da in diesem Falle keine Sechsring-Zwischenstufen möglich sind. Dagegen können grundsätzlich zwei Mechanismen diskutiert werden, die über Vierring-Zwischenstufen oder Übergangszustände verlaufen (Abb. 1).

Der in Abb. 1 unten formulierte «Ammonium-Mechanismus»<sup>9</sup> ist schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil

die Nucleophilie des Stickstoffs in Enamin-carbonyl-systemen im Vergleich zu tert. Aminen infolge der Beteiligung am Konjugationssystem stark herabgesetzt ist.

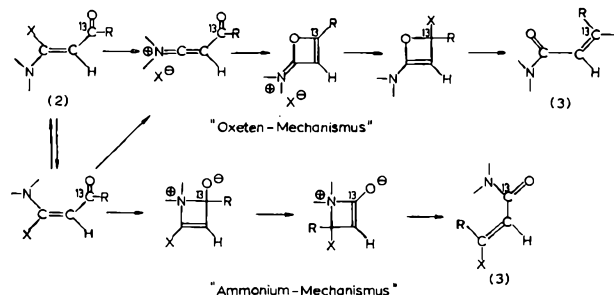


Abb. 1. Mögliche Umlagerungsmechanismen von 3-Halogen-3-aminoacrylderivaten

Ferner muß zur Erklärung der Reaktion von 4-Halogen-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (2, R = CH<sub>3</sub>) eine 1,3-Methylwanderung herangezogen werden.

Wesentlich attraktiver ist der erstmals von K. HAFNER<sup>3,10</sup> vorgeschlagene «Oxeten-Mechanismus», der in Abb. 1 oben in modifizierter Form wiedergegeben ist. Hier wird eine Oxeten-Zwischenstufe sowie eine anionische Wanderung des Substituenten X von C(1) nach C(3) des Acrylsystems angenommen. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß die Nucleophilie des Carbonyl-Sauerstoffs unter dem Einfluß des Enamin-Systems wesentlich erhöht wird, während der Austritt der Abgangsgruppe X durch die Dimethylaminogruppe erleichtert wird. Mittels dieser Hypothese kann auch die Umlagerung von substituierten 4-Dimethylamino-butenonen (2, R = CH<sub>3</sub>) erklärt werden. Eine verfeinerte Betrachtung<sup>11</sup> lehrt, daß unter Berücksichtigung einer Tautomerisierung auch die Bildung von 3-Dimethylaminoacrylsäureestern<sup>3,5</sup> aus 3-Alkoxy-3-dimethylaminoacroleinen (2, X = OR') denkbar ist.

- 1 A. NIEDERHAUSER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1331.
- 2 K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 7 (1968) 459.
- 3 H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.
- 4 M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 25 (1971) 122.
- 5 M. NEUENSCHWANDER und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. (Internat. Ed.)* 7 (1968) 460.
- 6 A. NIEDERHAUSER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1318.
- 7 M. NEUENSCHWANDER, G. BART und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 27 (1973) 73.
- 8 R. B. WOODWARD und R. A. OLOFSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007; *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 415.
- 9 M. NEUENSCHWANDER, *Arbeitsberichte Darmstadt 1967*, Bern 1968.
- 10 K. HAFNER, persönliche Mitteilung vom 29. Juli 1969.
- 11 A. NIEDERHAUSER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

\* Eingegangen am 15. Juni 1973. 8. Mitteilung über substituierte Aminoacrylderivate. 7. Mitteilung<sup>1</sup>. Eine ausführliche Publikation soll in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

### Markierungsversuche

Zwischen «Oxeten»- und «Ammonium-Mechanismus» kann prinzipiell durch Markierung von C(1) von (2) (Abb. 1: Markierung  $^{13}\text{C}$ ) unterschieden werden. Als Edukt ist  $^{13}\text{C}$ -markiertes Dimethylamino-propinal (1a) besonders interessant, da die Position des markierten C-Atoms im Produkt (3a, X = Cl) direkt aus der Größe der  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungskonstanten hervorgeht. Abb. 2 gibt die Synthese von  $^{13}\text{C}$ (1)-Dimethylaminopropinal wieder; die Gesamtausbeute über alle Stufen beträgt – ausgehend von 30 mg  $^{13}\text{C}$ -Paraformaldehyd – rund 20%.

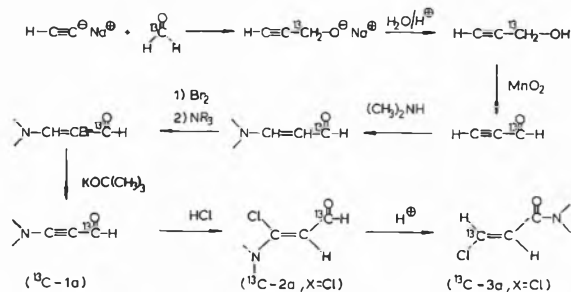


Abb. 2. Synthese von  $^{13}\text{C}$ (1)-markiertem 3-Dimethylamino-propinal (1a)

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß sich das durch HCl-Addition an markiertes (1a) gebildete  $^{13}\text{C}$ (1)-3-Chlor-3-dimethylamino-propenal ( $^{13}\text{C}$ -2a, X = Cl) säurekatalytisch zu 3-Chlor-N,N-dimethylacrylamid umlagert, das die Markierung ausschließlich an C(3) trägt (Abb. 3).

Das NMR-Spektrum von nichtmarkiertem E-3-Chlor-N,N-dimethylacrylamid (Abb. 3 oben) enthält außer dem Signal der Dimethylaminogruppe das Dublett von H-C(3) bei 7,23 ppm, während H-C(2) ein Dublett bei 6,68 ppm erzeugt. Diese Zuordnung geht aus der Übereinstimmung der Signallagen mit den nach W. SIMON<sup>12</sup> abgeschätzten Werten [7,21 ppm für H-C(3), 6,84 ppm für H-C(2)] hervor.

Das NMR-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -markiertem (E-3 a, X = Cl) (Abb. 3 unten) beweist, daß die Markierung (innerhalb der NMR-Genauigkeit) ausschließlich an C(3) sitzt. Dies beweisen die große  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung von H-C(3) (200 Hz) sowie die kleine  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung

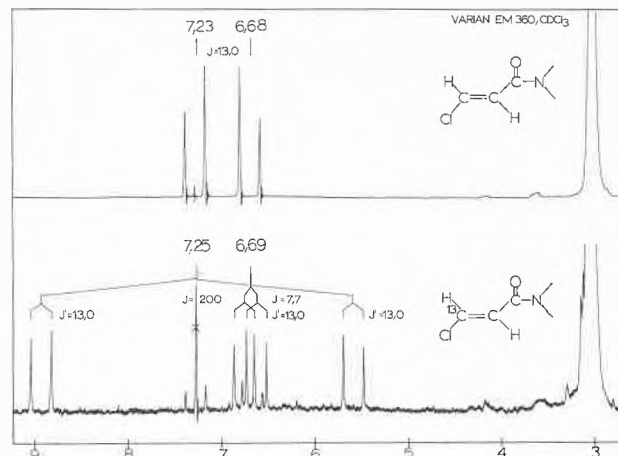


Abb. 3. NMR-Spektren von nichtmarkiertem (oben) und  $^{13}\text{C}$ (3)-markiertem E-3-Chlor-N,N-dimethylacrylamid (3a, X = Cl) (unten)

von H-C(2) (7,7 Hz). Die quantitative Auswertung des Integramms<sup>o</sup> zeigt, daß aus C(1)-markiertem Dimethylamino-propinal mit einem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von  $85 \pm 1\%$  das an C(3) markierte Produkt (3a, X = Cl) mit einem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von  $86 \pm 1\%$  gebildet wird.

Auf Grund dieses Experiments kann der «Ammonium-Mechanismus» mit Sicherheit ausgeschlossen werden; die Versuche sind mit der «Oxeten-Variante» in voller Übereinstimmung. – Die vorliegenden Untersuchungen gestatten natürlich keine Abklärung des detaillierten Reaktionsverlaufs. Ein vertiefter Einblick in das Reaktionsgeschehen soll mittels kinetischer Untersuchungen gewonnen werden.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 261172) für die Unterstützung der Arbeit, Herrn Professor K. HAFNER für anregende Diskussionen anlässlich eines Studienaufenthaltes von M. N. an der TH Darmstadt (1966–68).

M. NEUENSCHWANDER\* und A. NIEDERHAUSER\*\*  
 Institut für Organische Chemie der Universität Bern

<sup>o</sup> Zu diesem Zweck wurden mindestens 25 mit großem Schreiber-ausschlag gefahrene Integramme gemittelt.

\* Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9 a, 3000 Bern 9.

\*\* Wir danken Herrn MAX KÜNZI für geschickte experimentelle Mitarbeit.

<sup>12</sup> C. PASCUAL, J. MEIER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 164.