

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### Chimie Organique – Etudes Stéréochimiques. XIII [1]. Réactions de bromolactonisation en série résinique \*

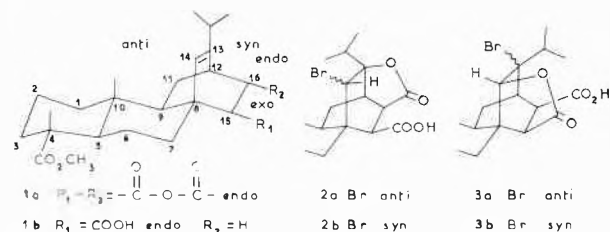
C. Maciejewski et B. Gastambide \*\*

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Reims (France)

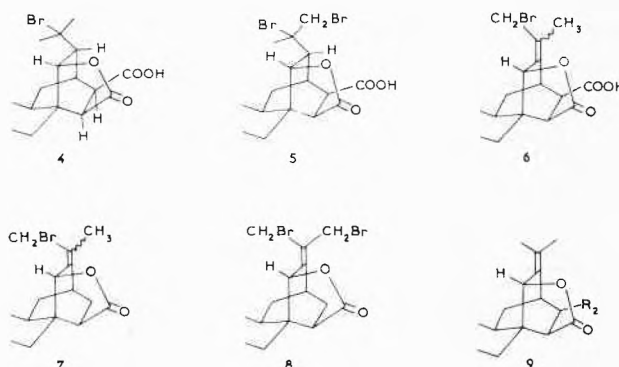
#### Summary

By bromolactonisation of some Diels-Alder adducts in basic or acid media, the expected *trans* or *cis* products were generally not obtained. The structure of the isolated compounds is elucidated by means of their spectra.

La double liaison des adduits **1** de Diels-Alder, obtenus à partir des esters résiniques et divers diénophiles, est encombrée stériquement. L'attaque de cette double liaison par un peracide du côté de la face *anti* ne semble pas s'effectuer [2-4]. D'autre part, les époxydes *syn* issus des composés **1** ne donnent pas d'ouverture *trans* par hydrolyse acido-catalysée [5]: en effet, préférentiellement à une attaque nucléophile *anti*, il se forme, lorsque cela est possible, des hydroxy- $\gamma$ -lactones de configuration *cis* issues d'une participation intramoléculaire des substituants  $R_1$  ou  $R_2$ . Au vu de ces résultats, nous avons essayé, dans le présent travail, de mettre en évidence la formation, par des réactions de bromolactonisation, des composés tels que **2b** et **3b** ayant cette même configuration *cis*.



L'anhydride **1a** en solution dans le dioxanne, traité par un excès de brome, en présence de carbonate monosodique aqueux, conduit principalement à des lactones monobromées **4** (Rdt 55%) et dibromée **5** (Rdt 15%). Ces lactones diffèrent par leurs caractéristiques de celle **2a** ou **3a** obtenue par *Zalkow* [6] et *Huffman* [7], qui ont effectué la bromolactonisation sans tiers solvant, sur un composé initial possédant un carboxyle en C(4) et non un groupement méthoxy-carbonyle. La structure des bromolactones **4** et **5** isolées ici est proposée en interprétant leurs caractéristiques spectrales. Le spectre IR ( $CHCl_3$ ) du composé **4** présente une



bande d'absorption à  $1795\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'une  $\gamma$ -olide. Le spectre de RMN (60 MHz;  $CDCl_3$ ;  $\delta$ ; TMS) comprend des signaux à 1,78 et 1,86 ppm correspondant à six protons qui pourraient éventuellement être attribués à un isopropylidène; cependant la présence d'un tel groupement blinderait le méthyle angulaire en C(10) avec apparition d'un signal compris entre 0,70 et 0,80 ppm [8]. Or, sur le spectre de RMN étudié ici, en partant du TMS, les premiers singulets rencontrés sont situés à 1,21 et 1,26 ppm et attribués aux méthyles  $CH_3-C(4)$  et  $CH_3-C(10)$ . Le déblindage important subit par le méthyle angulaire et par les méthyles responsables des signaux à 1,78 et 1,86 ppm résulte donc de la proximité d'un atome de brome [9], ce qui implique de plus une position *anti* pour l'isopropyle substitué. D'autre part, en ce qui concerne les protons du système bicyclooctanique, on a pu montrer par double irradiation que H-C(14) et H-C(15) *exo* sont couplés en «M»; de même, il existe un couplage entre H-C(15) et H-C(16), la valeur observée étant normale dans le cas de deux protons situés en position *cis* [8]. On a essayé de démontrer par voie chimique la structure de cette lactone **4**, mais les essais effectués sont demeurés peu concluants: l'action du diazométhane méthanolique conduit, très lentement d'ailleurs, à l'estérification de la fonction carboxyle en C(16), mais donne naissance aussi à des transpositions; de même, l'action de la pyridine à reflux permet d'éliminer le brome, mais entraîne également des modifications de squelette.

Si l'on considère maintenant le composé **5** qui possède également une fonction  $\gamma$ -lactonique, il donne en solu-

\* Reçu le 17 septembre 1976

\*\* Adresser toutes demandes à: Prof. B. Gastambide, Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences, B.P. 347, F-51062 Reims-Cedex

tion pyridinique un spectre de RMN avec des signaux à 1,13 et 1,31 ppm attribués respectivement aux méthyles  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$  et  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ . Les singulets situés à 2,05 et 4,38 ppm proviennent du méthyle et du méthylène du groupement  $\text{CH}_3\text{-CBr-CH}_2\text{Br}$ . Quant au système bicyclooctanique, il engendre des couplages identiques à ceux obtenus avec le composé **4**.

Les réactions de bromolactonisation effectuées en milieu légèrement basique ne conduisant pas aux produits espérés, on a traité en milieu acide le composé **1a** par un mélange de N-bromosuccinimide et d'acide sulfurique normal [7]. Les résultats obtenus dépendent des conditions expérimentales utilisées. En opérant avec une solution éthanolique à la température ordinaire, on obtient une lactone monobromée **3a** (Rdt 60%); au contraire, si on effectue la réaction dans le dioxane à reflux, on isole une olide **6** (Rdt 50%) qui a tendance à s'hydrolyser, le brome étant remplacé par un hydroxyle. Les structures de ces  $\gamma$ -lactones ont été établies en examinant leurs caractéristiques spectrales. Le spectre de RMN du composé **3a** présente pour l'isopropyle deux doublets situés à 1,05 et 1,25 ppm et pour le méthyle angulaire  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$  un signal à 1,04 ppm. Le léger déblindage observé pour ces substituants est en faveur d'une position *anti* pour l'atome de brome, donc d'une configuration *trans* **2a** ou **3a** pour ces bromolactones [2, 5]. D'autre part,  $\text{H-C}(14)$  résonne à 4,63 ppm. Ce déplacement chimique peut correspondre soit à un hydrogène porté par un hétérocycle lactonique, soit à un hydrogène géminé à un atome de brome: cette deuxième éventualité est écartée, du fait qu'un atome de brome en position  $\text{C}(14)$  *anti* créerait une contrainte stérique trop importante et déblinderait considérablement  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ . Pour le composé **6**, on observe en RMN un signal à 0,75 ppm attribué au méthyle angulaire: cette valeur est compatible avec la présence d'un isopropylidène substitué.

La réaction de bromolactonisation effectuée en milieu basique sur l'adduit **1b** conduit à la formation de lactones éthyléniques bromées, peu stables et ayant tendance à s'hydrolyser, pour lesquelles les structures **7** et **8** sont proposées [10].

On peut faire quelques remarques sur la formation des composés obtenus ici. Lors de la bromolactonisation de l'anhydride **1a**, on attend comme produit de réaction, en postulant une addition *trans*, soit **2a** si la fixation de  $\text{Br}^+$  sur la doubleliaison conduit à un carbocation localisé en  $\text{C}(13)$ , soit un mélange de **2a** et **3a** s'il y a formation d'un ion bromonium [11, 12]. Comme on observe ici une lactonisation régiospécifique avec formation d'un groupement olide porté par les carbones  $\text{C}(14)$  et  $\text{C}(15)$ , on peut, semble-t-il, exclure l'existence d'un carbocation en position  $\text{C}(13)$ .

Notons que seul le réactif N-bromosuccinimide - acide sulfurique - éthanol conduit à une bromolactone classique de configuration *trans*; les autres lactones **4**, **5** et **6** possèdent au moins un atome de brome sur le

groupement isopropyle. La formation de ces trois derniers composés est assez délicate à interpréter. Cependant, on peut, comme hypothèse de travail, envisager que ces bromolactones résultent d'une transposition lors de l'halogénéation de la double liaison du composé **1a**, ou du composé intermédiaire **9**, transposition accompagnée éventuellement d'une débromhydratation - bromation.

En conclusion, bien qu'aucune bromolactone de configuration *cis* n'ait été isolée ici, on ne peut exclure la formation intermédiaire d'un tel composé comme précurseur des produits obtenus. Les réactions observées sont certainement dues à la dissymétrie stérique de la double liaison 13(14) résultant en grande partie de la présence du méthyle angulaire.

## Partie expérimentale

### Action du brome en milieu basique sur l'adduit **1a**

A une solution de 5 g de composé **1a** dans 200  $\text{cm}^3$  de dioxane, on ajoute 500  $\text{cm}^3$  de  $\text{NaHCO}_3$  à 2%, puis on verse goutte à goutte et sous agitation 4  $\text{cm}^3$  de brome à la température ordinaire. Le mélange réactionnel devient jaune et il y a formation d'un précipité visqueux. Au bout de 6 h la phase liquide se décolore; on ajoute alors 1  $\text{cm}^3$  de brome; et on agite une nuit à la température ordinaire. On introduit ensuite un mélange éther-benzène 1/1 pour dissoudre le précipité et le tout est jeté dans de l'eau; l'excès de brome est détruit par du bisulfite de sodium. Après traitements habituels, la phase organique conduit à 6,2 g de produit brut. Par chromatographie sur colonne de gel de silice 100 mesh, on élue respectivement par le chloroforme et le méthanol:

- Le composé **4** (Rdt 55%), recristallisé dans quatre volumes de méthanol: F 243-245°.  $[\alpha]_D = +55^\circ$  ( $\text{C} = 1,3$  g/100  $\text{cm}^3$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). - IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1795, 1735, 1715. - RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,21, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 1,26, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 1,78 et 1,86, 2 s, 6 H,  $\text{CH}_3\text{-CBr-CH}_3$ ; 2,35, q,  $\text{JH-C}(15), \text{H-C}(16) = 11$ ,

$\text{JH-C}(15), \text{H-C}(14) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(15)$ ; 2,85, m, 1 H,  $\text{H-C}(12)$ ; 3,15, q,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(15) = 11$ ,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(12) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(16)$ ; 5,08, d,  $\text{JH-C}(14), \text{H-C}(15) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(14)$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrO}_6$	Calc.	C 58,71	H 6,89	Br 15,62%
(511,39)	Tr.	58,59	6,68	15,36%

- Le composé **5** (Rdt 15%), recristallisé dans le minimum de méthanol: F 272-275°.  $[\alpha]_D = 26^\circ$  ( $\text{C} = 2$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). - IR (KBr): 1795, 1750, 1720. - RMN (pyridine): 1,13, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 1,30, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 2,05, s,  $\text{CH}_3\text{-C-Br}$ ; 2,51, q,  $\text{JH-C}(15), \text{H-C}(16) = 10,5$ ,  $\text{JH-C}(15), \text{H-C}(14) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(15)$ ; 3,25, m, 1 H,  $\text{H-C}(12)$ ; 3,15, q,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(15) = 10,5$ ,  $\text{JH-C}(16), \text{H-C}(12) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(16)$ ; 4,38, s,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ; 5,25, d,  $\text{JH-C}(14), \text{H-C}(15) = 2, 1$  H,  $\text{H-C}(14)$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{BrO}_6$	Calc.	C 50,86	H 5,80	Br 27,07%
(590,29)	Tr.	51,11	6,09	26,78%

### Action de la N-bromosuccinimide en milieu sulfurique sur le composé **1a**

1. A la température ordinaire

On traite 2 g de composé **1a** dissous dans de l'éthanol par 1,35 g de N-bromosuccinimide en présence de 5  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique N. Le mélange laissé sous agitation 48 h à la température ordinaire est jeté ensuite dans de l'eau et extrait trois fois par de l'éther-benzène 1/1. On obtient 2,15 g de produit brut non homogène sur chromatoplaque. Par cristallisation dans le mini-

mum de méthanol, on obtient 65 % de lactone **3a** dont l'échantillon analytique présente les caractéristiques suivantes:  $F = 233-235^\circ$ .

$[\alpha]_D = 9^\circ$  ( $C = 0,95$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1780, 1735, 1720. – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,05 et 1,25, 2 d,  $J = 7, 6$  H, isopropyle; 1,04, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 1,20, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 2,50 à 3,00; m, 4 H; 4,63, s,  $\text{H-C}(14)$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{BrO}_8$	Cal.	C	58,71	H	6,89	Br	15,62 %
(511,39)	Tr.		58,74		6,94		15,19 %

2. A la température de  $102^\circ$

Le composé **1a** (2 g) est traité à reflux dans 20  $\text{cm}^3$  de dioxanne pendant 6 h par 1,35 g de N-bromosuccinimide en présence de 5  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique N. Après avoir jeté le mélange réactionnel dans de l'eau et extrait trois fois par de l'éther-benzène 1/1, on recueille 1,95 g de produit brut non homogène sur chromatoplaque. Par chromatographie d'éluion sur gel de silice on isole 50 % de lactone **6**, qui a tendance à s'hydrolyser. Recristallisée dans le méthanol:  $F \sim 250^\circ$ . – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1785, 1755, 1725. – RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,75, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(10)$ ; 1,18, s,  $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ ; 1,88, s,  $\text{CH}_3\text{-C} =$ ; 3,98, s,  $\text{CH}_2\text{Br-C} =$ ; 5,10, s,  $\text{H-C}(14)$ .

### Bibliographie

- 1 D. Voisin et B. Gastambide: Partie XII., Bull. Soc. Chim. Fr. (1975) 375.
- 2 N. Langlois et B. Gastambide: Bull. Soc. Chim. Fr. (1966) 2966.
- 3 W. Herz et C. Blackstone: J. Org. Chem. 34 (1969) 1257.
- 4 C. Maciejewski et B. Gastambide: Comptes-Rendus, série C (1974) 351.
- 5 C. Maciejewski: Thèse de Doctorat ès Sciences, Reims (1975).
- 6 L. H. Zalkow, R. A. Ford et J. P. Kutney: J. Org. Chem. 27 (1962) 3535.
- 7 R. W. Huffman: Diss. Abstr. B25 (1965) 6232.
- 8 W. A. Ayer, C. E. McDonald et J. B. Stothers: Can. J. Chem. 41 (1963) 1113.
- 9 M. Jackman et S. Sternkell: Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press (1969) 163.
- 10 W. Herz, R. N. Mirrington, H. Young et Y. Y. Lin: J. Org. Chem. 38 (1968) 4210.
- 11 B. Giese: Tetrahedron Letters (1974) 3583.
- 12 B. Giese: Chem. Ber. 107 (1974) 808.

## Über Reaktionen oxygenierter Kobalt(II)-Chelate VIII\*. Stereochemischer Verlauf der Oxygenierung des Tris(2-aminoäthyl)amin-Kobalt(II)-Ions\*\*

Helmut Mäcke und Silvio Fallab\*\*\*

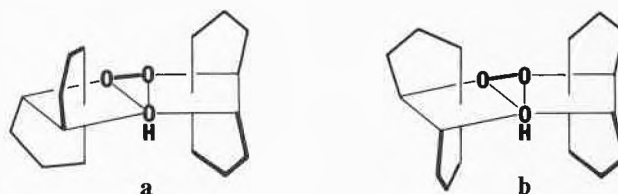
Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

### Summary

Oxygenation of tris(2-aminoethyl) aminocobalt(II) (=  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ ) in aqueous solution yields a binuclear complex in which, as shown by X-ray diffraction analysis, the tertiary amino groups of the two 4 dentate ligands are both in cis position regarding the peroxo bridge. This stereospecificity can be explained by the existence of an equilibrium of the kind  $\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  in which the reactivity of the pentacoordinated species is negligible.

Kinetic results indicate that replacement of  $\text{H}_2\text{O}$  in the hexacoordinated  $\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  by  $\text{O}_2$  is rate determining in the formation of the oxygen adduct. This substitution must be expected to take place predominantly in the most labile position which, because of the tendency to form a trigonal bipyramidal  $\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ , is necessarily cis to the tertiary nitrogen. At pH 8 the second order rate constant for the oxygenation reaction was found to be  $2.8 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $20^\circ$ ,  $\mu = 0.2$ ). Since the hydrolyzed species  $\text{Co}(\text{tren})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$  is more active, the observed rate constant increases with pH. At pH 12 it reaches the limiting value of  $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Die Oxygenierung hexakoordinierter Kobalt(II)-Aminokomplexe mit 2 leicht austauschbaren Liganden wie z. B.  $\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  führt in wässriger Lösung zu binuklearen  $\text{O}_2$ -Addukten, in denen die beiden Co-Zen-



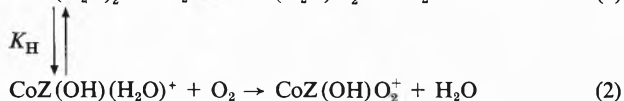
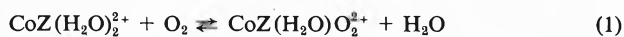
tren starr über die Brückenliganden  $\text{O}_2$  und  $\text{OH}^-$  verknüpft sind. Im Falle von  $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{O}_2, \text{OH})\text{Co}(\text{en})_2]^{3+}$  sind die zwei schematisch dargestellten Diastereoisomeren **a** und **b** möglich. Die Struktur von **a** wurde kürzlich durch Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt [2]. Bei der Oxygenierung in verdünnter wässriger Lösung bildet sich, wie durch kinetische Experimente gezeigt wurde [3], ein Isomerengemisch. Eine Ausnahme von dieser auch bei anderen ähnlichen Systemen gemachten Beobachtung bildet die Oxygenierung des Kobalt(II)-Chelats von Tris(2-aminoäthyl)amin ( $\text{Co}[\text{tren}]^{2+}$ ), welches  $\text{O}_2$  in stereospezifischer Weise addiert [3]. Von den drei möglichen Isomeren kann stets nur dasjenige nachgewiesen werden, das die tertiären Stickstoffe des Liganden in cis-Stellung zur  $\mu$ -Peroxogruppe enthält [4] (**f**). Theoretisch könnten auch das trans-trans- und das cis-trans-Isomere erwartet werden. Dieses interessante Resultat konnte jetzt mit kinetischen Beobachtungen korreliert und mit

\* VII siehe [1].

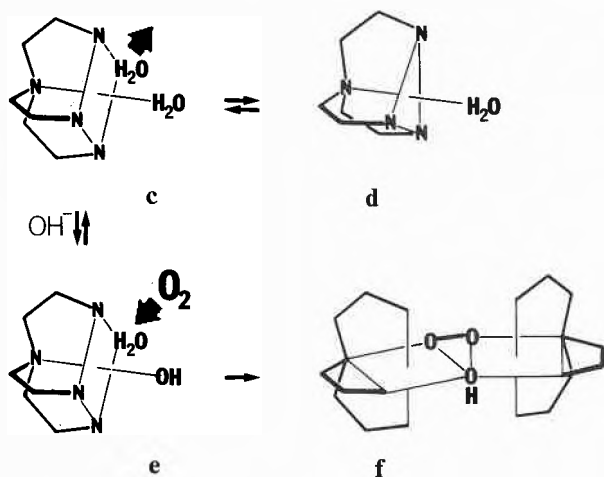
\*\* Eingegangen am 6. November 1976

\*\*\* Korrespondenz-Adresse: Prof. Dr. S. Fallab, Institut für Anorganische Chemie, Spitalstrasse 51, CH-4056 Basel

den strukturellen Besonderheiten von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  erklärt werden:



Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der  $\text{O}_2$ -Addition an Chelatkationen  $\text{CoZ}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ , in denen Z Chelatbildner mit insgesamt 4 Aminfunktionen repräsentiert, kann die Ligandsubstitution (1) bzw. (2) angesehen werden. Entsprechend dem pH der Reaktionslösung wird  $\text{CoZ}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  hydrolysiert sein.  $K_H$  von hexakoordinierten Kobalt(II)-Aminkomplexen bewegt sich zwischen  $10^{-11}$  und  $10^{-12}$ .  $\text{CoZ}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$  ist infolge der labilisierenden Wirkung von  $\text{OH}^-$  auf den Nachbarliganden  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{O}_2$  wesentlich reaktiver (2), so dass für die pH-Abhängigkeit der Oxygenierungsgeschwindigkeit ein sigmoider Verlauf resultiert. Im Falle von Z = trien erwies sich Reaktion (2) um einen Faktor 15 rascher als (1). Dieses von Wilkins [5] erstmals postulierte Reaktionsschema ist im Einklang mit eigenen Versuchen mit Kobalt(II)-Chelaten mit 5zähligen Aminen  $\text{CoL}_5(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ . Hier beobachteten wir mit steigendem pH eine Reaktivitätsabnahme.  $\text{CoL}_5\text{OH}^+$  ist gegenüber  $\text{O}_2$  weniger reaktiv, weil  $\text{OH}^-$  die schlechtere Abgangsgruppe ist als  $\text{H}_2\text{O}$ . Damit ist die Vermutung bestätigt, dass der  $\text{H}_2\text{O}$ -Austausch für solche Oxygenierungsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend ist.



Die kinetische Verfolgung der stereospezifischen  $\text{O}_2$ -Aufnahme von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  zeigt nun gewisse Besonderheiten: (i) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist langsamer als in anderen ähnlichen Systemen. Typische Werte für die Geschwindigkeitskonstante von (1) liegen um  $10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Bei  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  fanden wir bei pH 8  $k = 2.8 \cdot 10^2 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  ( $20^\circ$ ,  $\mu = 0.2$ ). (ii) Die durch Hydrolyse bedingte Reaktivitätszunahme ist re-

lativ gering. Bei pH 12 geht  $k$  gegen einen Grenzwert von etwa  $10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Diese Beobachtungen erklären sich durch die ausgeprägte Tendenz von  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  zur Pentakoordination. Die trigonal bipyramidale Struktur ist durch verschiedene Studien gut dokumentiert [6]. Für die wässrige Lösung muss ein Gleichgewicht von der Art  $\text{c} \rightleftharpoons \text{d}$  angenommen werden. Das Absorptionsspektrum von violetten  $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ -Lösungen weist bei pH 8 im Bereich von 400–800 nm 3 Banden auf: 479 nm ( $\epsilon = 47$ ); 573 (40); 720 (13). Die basische Form ist grün. Die beiden längerwelligen Absorptionsbanden erfahren durch den Ersatz von  $\text{H}_2\text{O}$  durch  $\text{OH}^-$  eine Rotverschiebung: 464 nm ( $\epsilon = 83$ ); 632 (73); 742 (24). In den beiden, im sichtbaren Bereich liegenden Banden ist eine Aufspaltung angedeutet. Nachweislich hexakoordinierte Kobalt(II)-Aminkomplexe haben um 500 nm eine breite Absorptionsbande geringer Intensität.

Die erwähnte kinetische Charakteristik weist nun darauf hin, dass die pentakoordinierte Partikel d praktisch unreaktiv ist. Oxygenierungsaktiv sind die hexakoordinierten Partikel c und e. Infolge der Ligandgeometrie von tren sind die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in c in ungleicher Umgebung. Die  $\text{O}_2$ -Addition dürfte ausschliesslich an der cis-Position (bezüglich der tertiären Aminogruppe) erfolgen, welche durch die zur Pentakoordination führende  $\text{H}_2\text{O}$ -Elimination labilisiert ist. Die Struktur der reaktiveren hydrolysierten Partikel e ist dadurch determiniert, dass die Deprotonierung bevorzugt in trans-Stellung zur tertiären Aminogruppe erfolgen muss. Die Acidifizierung von koordiniertem  $\text{H}_2\text{O}$  ist eine Funktion der Ladung des Zentralatoms und des Bindungsabstandes. Letzterer ist zweifellos grösser in der labilen Position, welche jetzt durch die  $\text{OH}^-$ -Gruppe in der trans-Stellung zusätzlich labilisiert ist.

In hexakoordinierten Kobalt(II)-Komplexen wie dem eingangs erwähnten  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sind beide koordinierten  $\text{H}_2\text{O}$  gleich acid und gleich labil, daher entsteht hier bei der Oxygenierung ein Isomerenmisch.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.474-0.75) sowie der Ciba-Geigy AG für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### Literaturverzeichnis

- 1 D. Braun-Steinle, H. Mäcke und S. Fallab: Helv. 59 (1976) 2032.
- 2 U. Thewalt und G. Struckmeier: Z. anorg. allg. Chemie 419 (1976) 163.
- 3 M. Zehnder, H. Mäcke und S. Fallab: Helv. 58 (1975) 2306.
- 4 M. Zehnder, U. Thewalt und S. Fallab: Helv. 59 (1976) 2290.
- 5 F. Miller und R. G. Wilkins: J. amer. chem. Soc. 92 (1970) 2687.
- 6 M. Ciampolini und P. Paoletti: Inorg. Chem. 6 (1967) 1261.

## Photo-electron Spectra of Arsenic and Cadmium Selenides, Selenium and Germanium-Arsenic-Selenium Glasses \*

Renata Reisfeld \*\*, A. Bornstein \*\*, H. Berthou and C. K. Jørgensen \*\*\*

Département de Chimie minérale, analytique et appliquée, Université de Genève

### Summary

The 1253.6 eV induced photo-electron spectra of solid selenides and red selenium are compared with the industrially used glass  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ . Corresponding to the low Se/Ge ratio, the germanium I values are low, the Auger signals indicate a high Wagner parameter (suggesting strong polarizability) and the sample is conducting.

Recently, the photo-electron spectra of glasses containing germanium, arsenic and lead sulphides were reported [1]. The main motivation was to diminish multi-phonon relaxation of admixed lanthanides by low maximum value of the fundamental vibrations, as known from oxygen-containing glasses formed from germanium and tellurium (IV) [2, 3] and possibly to enhance energy transfer from strongly light-absorbing constituents [4, 5]. Chalkogenide glasses containing oxide, sulphide and selenide have been compared [6] and the vitreous and liquid alloys of arsenic and selenium [7], quaternary germanium-arsenic-selenium glasses containing bivalent zinc, cadmium, barium and lead [8] and ternary Ge-As-Se and Ge-Sb-Se glasses [9] have been investigated. The glass "TI 20" (Texas Instruments)  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  was developed [9] with the purpose of obtaining an almost transparent glass at  $950\text{ cm}^{-1}$  (a sharp line emitted by high-power  $\text{CO}_2$  lasers).

Table 1 gives the photo-electron spectra (measured on the Varian IEE-15 apparatus in Geneva) of this glass, arsenic selenide (obtained by melting [1] the *p.a.* elements in vacuo), cadmium selenide (99.999%, *T. Schuchardt*, Munich) and red selenium precipitated by acid decomposition of an aqueous selenocyanate solu-

tion. With exception of the red selenium presenting a weak asymmetry of the C1s signal (corresponding to the charge-corrected  $I'$  being at most 1 eV below the value obtained [3, 10] by adding  $C_{st}$  to the  $I^*$  recorded, where  $C_{st}$  is 290 eV minus  $I^*$  of the aliphatic hydrocarbon of the one-sided scotch tape (600 P from the 3M company) usually between 286 and 285 eV) it is possible for these samples to identify  $I'$  with the sum of  $C_{st}$  and  $I^*$  of each signal. This observation agrees well with the low-energy-gap semiconducting properties of the ternary glass [9] and of such selenides in general [7].

The germanium signals of the 3p and 3d shells are situated almost an eV below those of sulphur-containing germanium glasses [1] but it may be noted that the stoichiometric (Se/Ge) ratio 1.67 is well below 2, either corresponding to germanium(II) or Ge-Ge bonds. Using 1253.6 eV photons, the Auger signals produced by initial Ge  $2p_{3/2}$  ionization are unusually strong, and the narrow central peak indicates the final state  $^1G_4$  of the Auger process belonging to a configuration containing [11] the partly filled shell  $3d^8$ . The Auger parameter introduced by Wagner [12] is  $36.45 - 116.4 + 1187 + 1253.6 - 1486.6 = 874.05\text{ eV}$  for  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ , perceptibly higher than 873.7 eV for the thiogermanate glass [1] and 870.4 eV for hexafluorogermanates, but not as high as 875.9 eV for crystalline germanium [12]. The new results confirm Wagner's opinion that the interatomic relaxation effects [13] are, at least, as important as the changes of the combined Hartree + Madelung potential for determining the chemical shift of inner-shell ionization energies,

Table 1: Photo-electron spectra of selenium-containing materials, with ionization energies  $I'$  relative to vacuo (as discussed in the text) and  $I'_{\text{eff}}$  of the strongest Auger signal of germanium. Values connected with "&" correspond to two *j*-values of the same *nl*-shell; values separated by a comma refer to non-equivalent oxygen atoms

Chemical composition Semi-quantitative ESCA analysis	$C_{st}$	$I'$ (M <i>nl</i> ) values in eV
$\text{Se}_8$ (red, precipitated) 0.5 O : 1 Se	4.5	Se3p: 173.1 & 167.4; Se 3d: 61.3; O1s: 538.0; M.O.: 11 & 8.5
$\text{As}_2\text{Se}_3$ (0.3 + 0.4)O: 2As: 3Se	4.8	Se3p: 171.4 & 165.8; Se3d: 59.8; As3p: 151.45 & 146.65; As3d: 48.0; O1s: 538.6, 537.0; M.O.: 10.4 & 7.6
CdSe 2O:1Se:1Cd	3.7	Se3p: 171.0 & 165.5; Se3d: 59.8; Cd3d: 417.7 & 411.0; Cd4p: 74.7; Cd4d: 16.9; O1s: 537.0
$\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ (0.15 + 0.15) O: 0.6Ge: 0.4As: 1Se	4.2	Se3p: 171.9 & 166.4; Se3d: 60.2; As3p: 151.8 & 146.8; As3d: 47.9; Ge3p: 133.5 & 128.9; Ge3d: 36.45; Ge Auger: 116.4 eff.; O1s: 538.7, 537.0; M.O.: 11.9 & 8.

\* Received November 9, 1976

\*\* Permanent address: Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel

\*\*\* Prof. Dr. C. K. Jørgensen, 30, quai E. Ansermet, CH-1211 Genève 4

and concord with the general tendencies [14] of "chemical polarizability".

The  $I'$  (As 3p) and  $I'$  (As 3d) are marginally lower than of the thioarsenite glasses [1] and not significantly different in  $As_2Se_3$  and in the ternary glass. Both this glass and the selenides  $As_2Se_3$  and CdSe have  $I'$  (Se 3p) and  $I'$  (Se 3d) perceptibly below the red selenium ( $Se_8$ ) but obviously much lower than selenates [10] 5 to 6 eV higher. The semi-quantitative results given in Table 1 are derived from intensities [15] in wagner units relative to fluorine 1s. The oxygen 1s signals suggest a ratio (O/Se) close to 0.15 which is rather on the low side, when compared with general results of non-metallic sample surfaces.

The cadmium 4p signal has a one-sided half-width 2.3 eV considerably lower than the exceptionally broad Cd 4p in other compounds [10] but in our selenide, it is surrounded by an irregular structure stretching from 65.2 to 94 eV probably due to the Gelius effect [16] important in elements close to xenon.

Work is in progress on introduction of trivalent lanthanides in the selenium-containing glasses, but as already mentioned [8] in the specific case of lanthanum, this is not easy, and has for instance not succeeded by admixture of small amounts of metallic lanthanides during the preparation of the glasses.

#### Acknowledgment

The photo-electron spectrometer was purchased with the grant (2323-70) from the Swiss National Science Foundation.

#### References

- 1 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, A. Bornstein and H. Berthou: *Chimia* 30 (1976) 451.
- 2 R. Reisfeld and J. Hormadaly: *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 3207.
- 3 R. Reisfeld, C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Chimia* 30 (1976) 202.
- 4 R. Reisfeld: *Structure and Bonding* 22 (1975) 123 and 30 (1976) 65.
- 5 R. Reisfeld and C. K. Jørgensen: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin, in preparation.
- 6 E. R. Plumat: *J. Amer. Ceram. Soc.* 51 (1968) 499.
- 7 C. H. Hurst and E. A. Davis: *J. Non-Crystalline Solids* 16 (1974) 343 and 355.
- 8 I. D. Aggarwal, C. T. Moynihan, P. B. Macedo, J. J. Mecholsky and G. R. Srinivasan: *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 (1972) 366.
- 9 A. R. Hilton, D. J. Hayes and M. D. Reichtin: *J. Non-Crystalline Solids* 17 (1975) 319.
- 10 C. K. Jørgensen and H. Berthou: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* 38 (1972) No. 15.
- 11 H. Berthou and C. K. Jørgensen: *J. Electron Spectr.* 5 (1974) 935.
- 12 C. D. Wagner: *Discuss. Faraday Soc.* 60 (1976) 291.
- 13 C. K. Jørgensen: *Adv. Quantum Chem.* 8 (1974) 137.
- 14 C. K. Jørgensen: *Topics in Current Chem.* 56 (1975) 1.
- 15 H. Berthou and C. K. Jørgensen: *Analyt. Chem.* 47 (1975) 482.
- 16 C. K. Jørgensen: *Structure and Bonding* 30 (1976) 141.