

$\pm 100 \text{ cm}^{-1}$  der Rasse A<sub>1</sub> (Raman-Spektrum von Borazin:  $\nu_2 = 2442 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>), welche wie die C/H-Streckschwingung der 1b<sub>1u</sub>-Bande im PE-Spektrum von Benzol durch Ionisierung drastisch erniedrigt wird<sup>[7]</sup>. Die restlichen Banden des Borazin-Photoelektronen-Spektrums werden aufgrund der qualitativen Orbital-Korrelationen (Abb. 1) sowie anhand der ungefähren Intensitätsverhältnisse entarteter und nichtentarteter Molekülorbitale in die Reihenfolge e''/e'/a''/a'\_1/(e' + a'\_2)/(a'\_1 + e') . . . . . eingeordnet (Abb. 2).

3. Weitere Argumente für die  $\pi$ -Zuordnung des obersten besetzten Borazin-Molekülorbitals liefern die PE-Spektren von Methyl- und Halogen-Derivaten, deren erste Ionisierungsenergien Abbildung 3 wiedergibt.

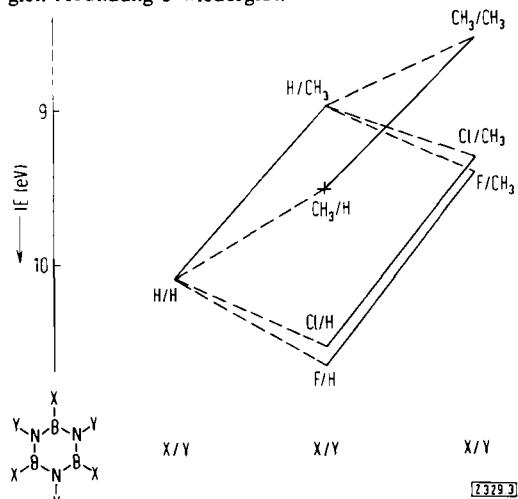


Abb. 3. Erste Ionisierungsenergien von Borazin und einigen Methyl- und Halogen-Derivaten.

Durch Halogen-Substituenten X=F, Cl sollte das oberste besetzte  $\sigma$ -Niveau stark abgesenkt werden, während im  $\pi$ -System der mesomere Effekt von X dem induktiven entgegenwirkt<sup>[12]</sup>. Die erste Bande in den PE-Spektren des B-Trifluor-borazins bei 10.66 eV und des B-Trichlor-borazins bei 10.55 eV entspricht somit sicherlich einer  $\pi$ -Ionisierung. Aus der geringeren Stö-

[\*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Fuß  
Chemische Institute der Universität  
6 Frankfurt/Main, Ludwig-Rehm-Straße 14

[1] 2. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 1. Mitteilung: E. Heilbronner, V. Hornung, H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 81, 537 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 524 (1969).

[2] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 40, 2474 (1964).

[3] P. M. Kuznesov u. D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1683 (1968).

[4] D. W. Davies, Trans. Faraday Soc. 64, 2881 (1968).

[5] D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell u. I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett. 5, 291 (1970).

[6] a) D. R. Lloyd u. N. Lynaugh, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 268, 97 (1970); b) vgl. auch D. R. Armstrong u. D. T. Clark, Chem. Commun. 1970, 99 sowie c) die Deutung der Ionisierungsenergien alkylierter Borazine [3].

[7] L. Åsbrink, E. Lindholm u. O. Edquist, Chem. Phys. Lett. 5, 609 (1970).

[8] Vgl. z. B. E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross: Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. McGraw-Hill, New York 1955, S. 337.

[9] Die PE-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS 16-Gerät aufgenommen (He I-Lampe; elektrostatisches Sektorfeld 127°). Für höhere Energien ist ein apparativ bedingter Intensitätsabfall zu berücksichtigen. Alle angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf vertikale Ionisierungsenergien; bei Banden mit aufgelöster Schwingungsfeinstruktur ist das Signal höchster Intensität angegeben. Das Benzol-Spektrum wurde zur besseren Vergleichbarkeit bei kleiner Auflösung aufgenommen.

[10] K. Niedenzu, W. Sawodny, H. Watanabe, J. W. Dawson, T. Totani u. W. Weber, Inorg. Chem. 6, 1453 (1967).

[11] B. L. Crawford u. J. T. Edsall, J. Chem. Phys. 7, 223 (1939).

[12] E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendungen. Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968, S. 137.

lung des  $\pi$ -Systems folgt zugleich, daß von den beiden PE-Banden des Borazins bei 10.09 und 11.40 eV (Abb. 2) ebenfalls die erste einem  $\pi$ -Orbital zuzuordnen ist.

Durch Methylgruppen sollte das oberste besetzte  $\pi$ -Orbital in Borazin und seinen Derivaten angehoben werden. Nach Störungsrechnung 1. Ordnung wird die Änderung der Orbitalenergie

$$\delta\epsilon_j = \sum_g c_{jg}^2 \delta\alpha_g$$

durch die Störung  $\delta\alpha_g$  und die Quadrate der Orbitalkoeffizienten  $c_{jg}^2$  am gestörten Zentrum g wiedergegeben; für mehrere Störungen ist Additivität zu erwarten: Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ändert sich die erste Ionisierungsenergie bei N-Methylierung (—) unabhängig von den B-Substituenten und bei B-Methylierung oder B-Halogenierung (---) unabhängig vom N-Substituenten jeweils um gleiche Beträge. Diese Additivität ist für  $\sigma$ -Orbitale – insbesondere bei Einschluß der B-Halogenborazine – nicht zu erwarten.

Bei Annahme einer konstanten Störung  $\delta\alpha_g$  ( $\text{CH}_3$ ) läßt sich zusätzlich das Verhältnis der B- und N-Orbitalkoeffizientenquadrate berechnen: Aus der Störungsformel folgt mit den gemessenen mittleren Änderungen der Orbitalenergien  $\delta\epsilon_j$  ( $\text{B}-\text{CH}_3 = 0.55 \pm 0.05 \text{ eV}$  und  $\delta\epsilon_j$  ( $\text{N}-\text{CH}_3 = 1.1 \pm 0.1 \text{ eV}$  für die obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale aller in Abbildung 3 aufgeführten Borazin-Derivate  $\sum_B c_{jB}^2 : \sum_N c_{jN}^2 \approx 1 : 2$ .

Anmerkung bei der Korrektur (9. Febr. 1971): Unterdessen ist von S. D. Peyerimhoff u. R. J. Buerker, Theoret. Chim. Acta 19, 1 (1970), eine ab-initio-Rechnung veröffentlicht worden, die unsere Zuordnung voll bestätigt.

Ein eingegangen am 13. November 1970 [Z 329]

### Erdalkalimetallhalogenid-Hydrate: IR-Spektren zur Phasenanalyse und zur Bestimmung der möglichen Strukturtypen<sup>[1]</sup>

Von Heinz Dieter Lutz, Hans Jürgen Klüppel und George Kho<sup>[1\*]</sup>

Untersuchungen über die Gitterschwingungen der Erdalkalimetallhydroxide haben ergeben<sup>[1-3]</sup>, daß IR-Spektren zur Identifizierung und Charakterisierung von Hydroxiden und Hydroxidhydraten erheblich besser geeignet sind als die meistens sehr linienreichen und ohne Einkristallmessungen nur sehr schwierig indizierbaren Röntgen-Aufnahmen. Im folgenden soll am Beispiel der Erdalkalimetallhalogenid-Hydrate gezeigt werden, daß bei Verbindungen gleicher Stöchiometrie aufgrund der Gitterschwingungsspektren auch die Zugehörigkeit zu gleichen oder verschiedenen Strukturtypen sehr leicht festgestellt werden kann, wodurch die Indizierung der Pulveraufnahmen beträchtlich erleichtert wird.

So geht aus den Spektren, insbesondere aus Zahl und Lage der Streck- ( $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ ) und Deformationsschwingungen ( $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie der Librations ( $300-800 \text{ cm}^{-1}$ ) des Kristallwassers, hervor, daß die Strontiumhalogenid-Hexahydrate  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wie aus röntgenographischen Daten bekannt<sup>[4]</sup>, gleiche Strukturen besitzen und die monoklin kristallisierenden Barium- und Strontiumhalogenid-Dihydrate  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[4]</sup> und  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[5]</sup> sowie  $\text{Ba}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup> drei verschiedenen Strukturtypen angehören (Abb. 1).

Die Monohydrate der Erdalkalimetallhalogenide, von denen wir  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erstmals dargestellt haben, sind nach den IR-Spektren (Abb. 2) mit Ausnahme von  $\text{SrJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  alle isotyp. Die von uns daraufhin bestimmten Kristalldaten der nach Elektronenbeugungsmessungen an  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup> in der Raumgruppe Pnma kristallisierenden Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle. Kristalldaten von Erdalkalimetallhalogenid-Monohydraten (Å).

$\text{MX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	a	b	c
$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>	4.51	9.02	11.28
$\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>	4.59	9.41	11.59
$\text{BaJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.73	9.92	12.15
$\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.88	8.96	11.47

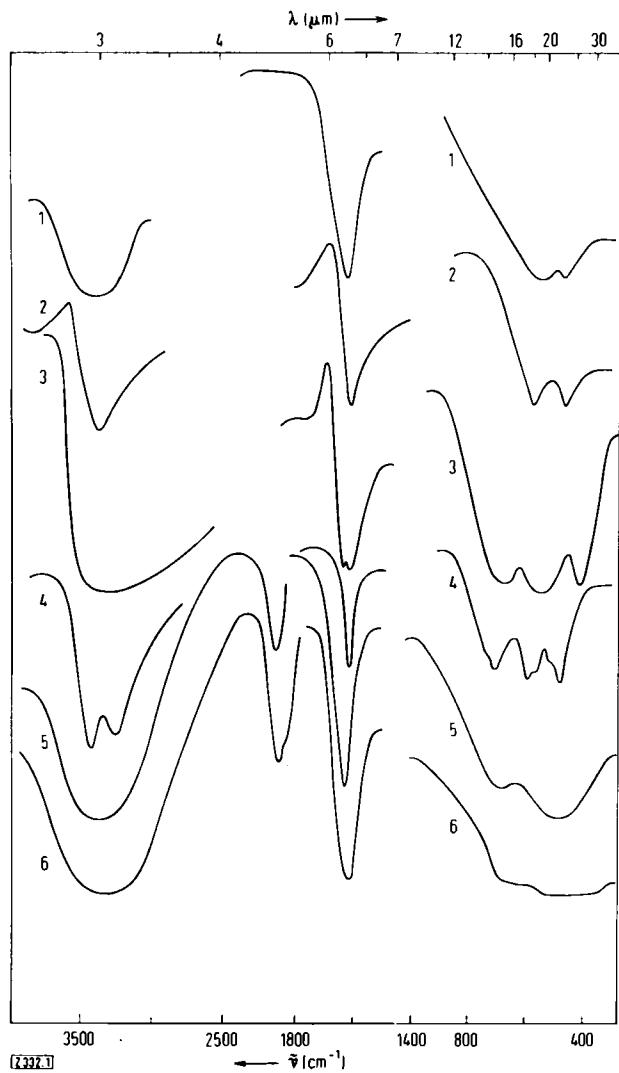


Abb. 1. IR-Spektren von  $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4),  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5),  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6).

$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SrJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  waren röntgenographisch nicht faßbar. Es zeigte sich der schon bei den Erdkalimetallhydroxiden<sup>[2]</sup> festgestellte Effekt, daß durch IR-Spektren eindeutig charakterisierbare Verbindungen röntgenographisch nicht nachgewiesen werden können. Für die Beobachtung der Gitterschwingungen einer Struktur genügt offensichtlich schon die Nahordnung weniger Elementarzellen.

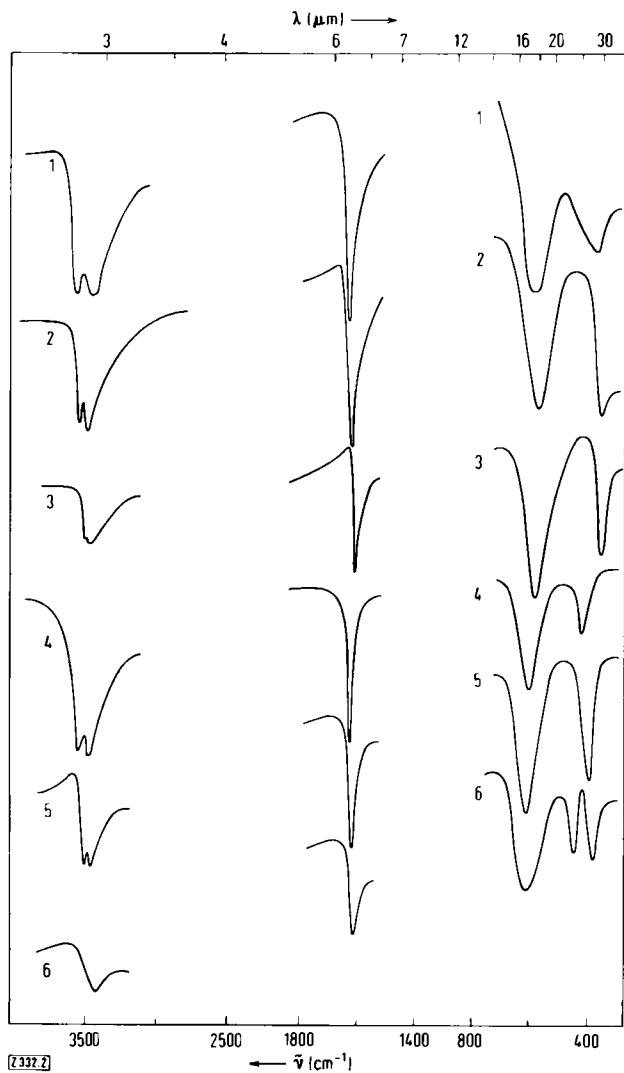


Abb. 2. IR-Spektren von  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{BaJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4),  $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5),  $\text{SrJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6).

Die Darstellung der Erdalkalimetallhalogenid-Monohydrate gelingt durch Entwässern der Hexa- oder Dihydrate bei 75–100°C im Vakuum bis zum Erreichen des berechneten Gewichtes. Die Vorbereitung der z. T. sehr hygrokopischen Präparate für die Messung der IR-Spektren (Nujol, KBr; Beckman IR 10) und Röntgen-Pulveraufnahmen ( $\text{CuK}_\alpha$ ) wurde in einem Trockenkasten vorgenommen.

Eingegangen am 11. November 1970 [Z 332]

[\*] Prof. Dr. H. D. Lutz, Dipl.-Chem. H.-J. Klüppel und cand. chem. G. Kho  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[1] Gitterschwingungsspektren, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. – 5. Mitteilung: H. D. Lutz, R. Heider u. R.-A. Becker, Spektrochim. Acta, im Druck.

[2] H. D. Lutz, R. Heider u. R.-A. Becker, Z. Naturforsch. 24b, 1657 (1969).

[3] H. D. Lutz, Spectrochim. Acta 24 A, 2107 (1968); H. D. Lutz u. R. Heider, Z. Naturforsch. 24a, 476 (1969).

[4] A. T. Jensen, Struct. Rep. 8, 133 (1940); Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 17, 1 (1940); 20, 1 (1942); 22, 3 (1945).

[5] E. Bang, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 33, 23 (1961).

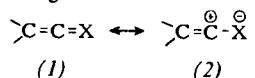
[6] O. Mügge, Neues Jb. Mineralog. Geolog. Paläontol., Abh., I, 174 (1889).

[7] B. K. Vajnstein u. Z. G. Pinsker, Zh. Fiz. Khim. 23, 1058 (1949).

### Cycloadditionen von Keteniminien an Inamine<sup>[\*\*]</sup>

Von Léon Ghosez und Cécilia de Perez<sup>[\*]</sup>

Woodwards und Hoffmanns Annahme<sup>[2]</sup>, daß Ketene (1a) ihre Reaktivität bei [2 + 2]-Cycloadditionen ihrer Fähigkeit verdanken, sich elektronisch wie „Pseudo“-vinyl-Kationen (2a) zu verhalten, ist inzwischen vielfach bestätigt worden<sup>[1]</sup>.



(a), X = O; (b), X = N-R

Der Ersatz des Sauerstoffs in (1a) durch Stickstoff mit verschiedenenartigen Substituenten eröffnet die Möglichkeit, den Vinylum-Charakter des Kumulens (2b) zu verändern und die Aus-