

und es bildet sich ein Desorptionsmaximum bei 265°K. Mit zunehmender Belegung (Kurve 2:  $\Theta=0.024$ ; Kurve 3:  $\Theta=0.05$ ) verschiebt es sich zu niedrigeren Temperaturen (200°K). Das bedeutet, daß für den Adsorptionszustand, der durch dieses Maximum charakterisiert wird, die Bindungsfestigkeit zwischen Adsorbens und Adsorpt mit zunehmender Belegung abnimmt.

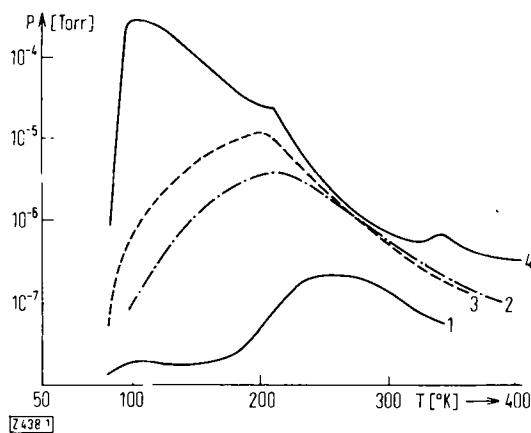


Abb. 1. Desorptionsspektren des Systems Eisen/Stickstoff. Kurve 1:  $\Theta=0.013$ ; Kurve 2:  $\Theta=0.024$ ; Kurve 3:  $\Theta=0.05$ ; Kurve 4:  $\Theta=0.5$ .

Bereits bei  $\Theta=0.05$  zeichnet sich auf der linken Flanke des Desorptionsmaximums eine Schulter ab, die einem anderen Adsorptionszustand des Stickstoffs zuzuschreiben ist. Mit weiter zunehmender Belegung überwiegt schließlich dieser Zustand. Bei  $\Theta=0.5$  (Kurve 4) ist sein Desorptionsmaximum unmittelbar oberhalb 77°K stark ausgeprägt, die bei 200 bis 265°K desorbierende Spezies zeichnet sich dagegen nur noch als Schulter ab.

Neben diesen beiden Adsorptionszuständen kann man bei Belegungen  $\Theta>0.1$  noch einen weiteren beobachten, der ein Desorptionsmaximum bei 330°K aufweist (Kurve 4). Obwohl es sich hier um den Zustand mit der stärksten Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt handelt, bildet er sich erst bei höherer Belegung in nachweisbarer Menge.

Wie aus der Höhe des Druckstoßes hervorgeht, übertreffen die Moleküle, deren Adsorptionszustand durch das Desorptionsmaximum zwischen 77 und 90°K charakterisiert ist, die anderen zahlenmäßig bei weitem. Außer diesen irreversibel gebundenen Molekülen führt auch die bei  $\Theta>0.5$  bei 77°K auftretende reversible Adsorption zu diesem Zustand, wobei das Desorptionsmaximum zu noch tieferen Temperaturen verschoben wird. Diese Spezies adsorbierten Stickstoffs ist positiv polarisiert, wie aus der Erniedrigung des Elektronenaustrittspotentials des Eisens hervorgeht<sup>[8]</sup>.

Der Zustand mit dem Desorptionsmaximum zwischen 200 und 265°K tritt bei Belegungen  $\Theta<0.05$  als einziger auf. Mit zunehmender Belegung wird er, wie aus der Konstanz der Höhe des Maximums hervorgeht, nicht weiter gebildet. Er kann also höchstens an 5% der gesamten Eisenoberfläche gebunden werden. Da er, wie Richter<sup>[8]</sup> zeigen konnte, das Elektronenaustrittspotential erhöht, ist der in diesem Zustand vorliegende Stickstoff negativ polarisiert.

Noch seltener muß, wie aus der Höhe des Druckmaximums hervorgeht, der Zustand sein, der erst oberhalb  $\Theta=0.1$  auftritt und dem Maximum bei 330°K zuzuordnen ist. Er kann nur an sehr wenigen Stellen der Oberfläche gebildet werden, und schon geringste Verunreinigungen verhindern

sein Auftreten. Aus der Tatsache, daß dieser am festesten gebundene Zustand erst bei höherer Belegung erscheint, folgt, daß er über einen Aktivierungsprozeß gebildet wird. Solche Beobachtungen machten Tompkins et al. auch bei der Stickstoffadsorption an anderen kubisch-raumzentrierten Metallen wie Titan und Molybdän<sup>[9]</sup> oder Wolfram<sup>[10]</sup>.

Für die Ammoniaksynthese spielt der molekulare physisorbierte Stickstoff mit dem Desorptionsmaximum bei 77°K bis 90°K sicher keine entscheidende Rolle. Da die Spezies mit einem Desorptionsmaximum bei 330°K schon bei geringsten Verunreinigungen der Oberfläche nicht mehr zu beobachten ist, dürfte der im Hochvakuum zwischen 200 und 265°K desorbierende Stickstoff für Untersuchungen im Hinblick auf die Ammoniaksynthese am interessantesten sein.

Eingegangen am 13. April 1971 [Z. 438]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt.

[2] R. Brill, E.-L. Richter u. E. Ruch, Angew. Chem. 79, 905 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[3] R. Brill, P. Jiru u. G. Schulz, Z. Phys. Chem. N. F. 64, 215 (1969).

[4] R. Brill, J. Kurzidim u. E. Ruch, Angew. Chem. 83, 214 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 195 (1971).

[5] W. A. Schmidt, Angew. Chem. 80, 151 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 139 (1968).

[6] G. Wedler: Adsorption. Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Verlag Chemie, Weinheim 1970.

[7] G. Wedler, G. Fisch u. H. Papp, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 186 (1970).

[8] U. Richter, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1963.

[9] D. A. King u. F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 64, 496 (1968).

[10] D. O. Hayward, D. A. King u. F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. A 297, 305, 321 (1967).

## Zwei neue Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewichte<sup>[\*\*]</sup>

Von Harald Günther, Budi D. Tunggal, Manfred Regitz, Hans Scherer und Toni Keller<sup>[\*]</sup>

Wir haben kürzlich über die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Norcaradienen und Cycloheptatrienen berichtet<sup>[1]</sup>. Durch weitere  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen konnte jetzt nachgewiesen werden, daß Äthyl-7-phenylcycloheptatrien-7-carboxylat (1b)<sup>[2]</sup> und Dimethyl-7-phenylcycloheptatrien-7-phosphonat (2b)<sup>[3]</sup> im valenztautomeren Gleichgewicht mit der entsprechenden Norcaradienform (1a) bzw. (2a) stehen, während Dimethyl-2,5-dichlor-7-phenylnorcaradien-7-phosphonat (3)<sup>[2]</sup> innerhalb unserer Meßgenauigkeit einheitlich als Bicyclus vorliegt<sup>[4]</sup>.

Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -Messungen ergaben, daß die Resonanzen für C(1) und C(6) in (1) und (2) bei deutlich höherem Feld gefunden werden als die der  $\alpha$ -C-Atome im Cycloheptatrien<sup>[1]</sup>. Gegenüber den entsprechenden Koh-

[\*] Prof. Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. B. D. Tunggal  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Straße 47

Prof. Dr. M. Regitz und Dr. H. Scherer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 11

Ing. T. Keller  
Bruker-Physik  
75 Karlsruhe-Forchheim

[\*\*] Anwendungen der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz-Spektroskopie, 2. Mitteilung.  
1. Mitteilung siehe [1]. Vortrag auf der 161. Tagung der American Chemical Society, Los Angeles, 28. März bis 2. April 1971.

lenstoff-Resonanzen im Norcaradien-System<sup>[1]</sup> sind sie jedoch beträchtlich entschirmt (Tabelle 1). Die besondere Lage dieser Resonanzen muß daher als Ausdruck eines schnellen, reversiblen Gleichgewichtes vom Typ  $(a) \rightleftharpoons (b)$ , bei dem es im Gebiet des schnellen Austauschs zur Mittelwertsbildung kommt, betrachtet werden.

Diese Deutung wird durch die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (1) und (2) bestätigt (Tabelle 1). Nach Linienverbreiterung und Signalaufspaltung beobachtet man beim Abkühlen unterhalb  $-110^\circ\text{C}$  die

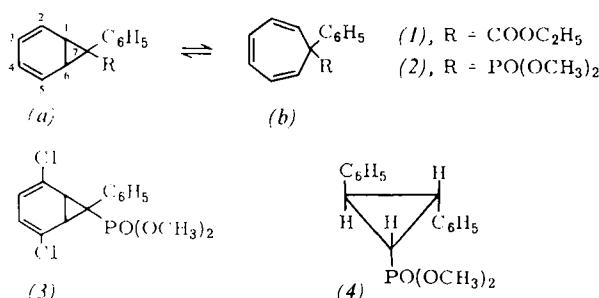


Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (1) bis (3) für C(1), C(6) und H(1), H(6).

	Temp. (°C)	$\delta_{\text{TMS}}(^{13}\text{C})$ (ppm)	Temp. (°C)	$\delta_{\text{TMS}}(^1\text{H})$ (ppm)	K ( $= p_a / p_b$ )	$\Delta H^0 (= H_a^0 - H_b^0)$ (kcal/mol)	$\Delta S^0 (= S_b^0 - S_a^0)$ (cal/grad·mol)
(1)	ca. 25	85.4 (CCl <sub>4</sub> )	+ 30	4.78 (CS <sub>2</sub> )	0.42	1.26	5.8
	- 17	87.3 (CS <sub>2</sub> )	81	4.01 (CS <sub>2</sub> )	1.49		
	3	84.2 (CS <sub>2</sub> )	110	2.99 (CS <sub>2</sub> )	--		
	13	82.8 (CS <sub>2</sub> )					
(2)	ca. 25	58.0 (CCl <sub>4</sub> )	- 34	3.42 (CS <sub>2</sub> )	3.78	1.21	2.4
			- 99	3.11 (CS <sub>2</sub> )	9.95		
			- 116	2.87 (CS <sub>2</sub> )	--		
(3)	ca. 25	36.9 (CCl <sub>4</sub> )	ca. 25	3.17 (CCl <sub>4</sub> )	-	--	--
				$J_{1,6} = 9.05 \text{ Hz}$ [a]			
				$J_{3,4} = 6.98 \text{ Hz}$ [a]			

[a] Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bestimmt.

Spektren der Norcaradiene (1a) und (2a). Die Cycloheptatriene (1b) und (2b) konnten bisher wegen ihrer geringen Konzentration und der Überlagerung ihrer Resonanzsignale mit denen der Norcaradiene, nicht direkt nachgewiesen werden. Für (1) wird der dynamische Prozeß auch durch die temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale für C(1) und C(6) angezeigt. Hier konnten wir mit abnehmender Temperatur eine diagnetische Verschiebung (Tabelle 1) und Signalverbreiterung feststellen.

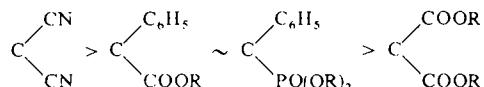
Um die Gleichgewichtskonstanten K für  $(1a) \rightleftharpoons (1b)$  und  $(2a) \rightleftharpoons (2b)$  abschätzen zu können, haben wir die Resonanzfrequenzen der  $\alpha$ -Protonen in den Trienformen mit Hilfe von Modellverbindungen ermittelt. Bei 7-monosub-

stituierten Cycloheptatrienen bewirkt der Ersatz einer  $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -Gruppe durch  $-C_6\text{H}_5$ ,  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  für diese Protonen Entschirmungen von 0.18, 0.21 und 0.18 ppm<sup>[5, 6]</sup>. Setzt man für die Substituenteneffekte Additivität voraus, so erhält man für (1b) und (2b)  $\delta_{1,6} = 5.53$  bzw. 5.50 ppm. Mit diesen Daten wurden zwischen 30 und  $-100^\circ\text{C}$  aus der Temperaturabhängigkeit der  $\alpha$ -Protonenresonanz unter der Annahme, daß von den Norcaradienen mit unterschiedlicher Konfiguration an C(7) (Phenylgruppe *endo*- oder *exo*-ständig) in beiden Fällen eine Form dominiert, K-Werte abgeleitet, aus denen sich nach *van't Hoff* die in Tabelle 1 aufgeführten thermodynamischen Daten der Gleichgewichte ergeben.

Die Verbindung (3) wird sowohl auf der Grundlage der  $^{13}\text{C}$ - als auch der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 1) als Norcaradien ausgewiesen. Insbesondere ist dafür die große vicinale Kopplungskonstante  $J_{1,6}$  charakteristisch. Mit Hilfe der Modellverbindung (4)<sup>[2]</sup> gelang es ferner, für (2a) und (3) die Konfiguration an C(7) aufzuklären, da wir die Beträge der *cis*- und *trans*-Kopplung zwischen Proton und Phosphorkern am Dreiring eindeutig ermit-

teln konnten. Für  $^3J_{\text{H,P}}(\text{cis})$  und  $^3J_{\text{H,P}}(\text{trans})$  in (4) fanden wir Werte von 16.91 bzw. 1.58 Hz. Da die H,P-Kopplung in (2a) und (3) 17.0 bzw. 16.2 Hz beträgt, nimmt die Phenylgruppe in beiden Systemen die *endo*-Stellung ein.

Für die Fähigkeit von Substituenten an C(7), ein Norcaradien zu stabilisieren<sup>[6, 7]</sup>, ergibt sich aufgrund dieser und anderer<sup>[8]</sup> Befunde folgende Reihe:



Eingegangen am 13. April 1971 [Z 439]

[1] H. Günther u. T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).

[2] H. Scherer, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1971.

[3] M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschütz, Tetrahedron Lett. 1970, 753.

[4] Die Temperaturabhängigkeit der  $\alpha$ -Protonenresonanz in (1) wurde zuerst von Ciganek beobachtet (E. Ciganek, persönliche Mitteilung); ferner haben Hall und Roberts die Existenz eines fluktuiierenden Systems für (1) und die entsprechende *p*-Nitro- sowie *p*-Methoxy-Verbindung aus den veränderlichen  $^1\text{H-NMR}$ -Parametern im Gebiet des schnellen Austauschs abgeleitet (J. D. Roberts, persönliche Mitteilung).

[5] H. Günther, M. Görlitz u. H.-H. Hinrichs, Tetrahedron 24, 5665 (1968).

[6] M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

[7] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173.

[8] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1454 (1967).

## Erzeugung von F-Atomen, H-Atomen und OF-Radikalen

Von Jürgen Warnatz, Heinz Gg. Wagner und Cornelius Zentzsch<sup>[\*]</sup>

Bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Reaktionen von Fluoratomen ist es meist notwendig, dafür zu sorgen, daß kein oder nur sehr wenig  $\text{F}_2$  im Reaktionsgemisch vorhanden ist, da  $\text{F}_2$  besonders mit Radikalen meist sehr

[\*] Dr. J. Warnatz, Prof. Dr. H. Gg. Wagner und Dr. C. Zentzsch  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
34 Göttingen, Bürgerstraße 50