

Strukturaufklärungen an Stickstoffverbindungen mit Hilfe der NQR-, NMR- und ESCA-Spektroskopie

Von H. G. Fitzky, Detlef Wendisch und Reiner Holm^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Da es oft notwendig oder wünschenswert ist, die Strukturaufklärung stickstoffhaltiger Verbindungen direkt über die Stickstoffatome vorzunehmen, kommt der Kernquadrupolresonanz (NQR) und der Kernresonanz (NMR) sowie der Photo- und Auger-Elektronenspektroskopie (ESCA) des Stickstoffs steigende Bedeutung zu. Eine vergleichende Übersicht über diese drei Methoden nach Meßeffekt, Aussagemöglichkeiten, Anwendungen und Grenzen ist daher Gegenstand dieses Artikels.

Einleitung

Drei neuere, bisher noch wenig angewandte Bereiche der Spektroskopie von Stickstoffverbindungen sind die ^{14}N -Kernquadrupolresonanz^[1], die ^{14}N - und ^{15}N -Kernresonanz^[2] sowie die Photoelektronenspektroskopie des Stickstoffs^[3]. Diese Verfahren werden zwar bereits seit einigen Jahren praktiziert, jedoch verhinderten vor allem experimentelle Schwierigkeiten eine breite Anwendung. In letzter Zeit sind einige wichtige Verbesserungen im technischen Bereich bekannt geworden, die eine Steigerung der Leistungsfähigkeit und damit auch eine größere Verbreitung der genannten Verfahren erwarten lassen. Zum anderen gestatten die bereits vorhandenen Befunde eine Beurteilung der Verfahren in Hinblick auf ihre Leistungsfähigkeit.

Oft führen die üblichen Verfahren der Kernresonanz-, der IR- und der Massenspektroskopie nicht zu eindeutigen Aussagen bei der Strukturaufklärung von Stickstoffverbindungen. So werden in der Massenspektroskopie schwer verdampfbare Verbindungen unter Umständen pyrolytisch verändert. Außerdem kommt es bei der Bildung von Zwitterionen aus salzartigen Stickstoffverbindungen oder *N*-Oxiden häufig zu Interpretationsschwierigkeiten. Bei einer IR-analytischen Untersuchung treten Unterscheidungsschwierigkeiten auf für $\text{C}=\text{N}$ - neben $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen oder für Nitro- neben Nitroso-Gruppen; ferner lassen sich Azo-Gruppierungen und tertiäre Amine schlecht nachweisen. Moleküle mit mehreren Stickstoffatomen, z. B. substituierte mehrkernige Heterocyclen, entziehen sich des öfteren der üblichen kernresonanzspektroskopischen Strukturaufklärung; die ^1H -Resonanz stickstoffhaltiger Verbindungen wird stets durch das Kernquadrupolmoment des ^{14}N -Kerns negativ beeinflußt. Deshalb ist es häufig notwendig oder wünschenswert, die Strukturaufklärung stickstoffhaltiger Verbindungen direkt über die Stickstoffatome vorzunehmen.

1. Kernquadrupolresonanz

Die Kernquadrupolresonanz-Spektroskopie wurde seit ihrer Einführung durch Dehmelt und Krüger^[4, 5] im Jahre

1950 in zunehmendem Maße zur Untersuchung chemischer Bindungen in kristallisierten Festkörpern benutzt. Vor allem durch die Arbeiten von Townes und Dailey^[6] konnten die spektroskopisch ermittelten Daten zur Aufklärung der elektronischen Struktur der chemischen Bindung verwendet werden. Der Methode sind Verbindungen von 130 Isotopen zugänglich, deren Kernspin größer als $1/2$ ist. Die Kernquadrupolresonanz ergänzt somit die magnetische Kernresonanz, da sie gerade zum Nachweis der Kerne dienen kann, die sich der Messung mit Hilfe der magnetischen Kernresonanz durch zu starke Linienverbreiterung infolge Quadrupolkopplung entziehen.

Neben den bisher vorzugsweise untersuchten Halogenverbindungen wurden vor allem Spektren des ^{14}N aufgenommen. Untersuchungen an einer größeren Zahl von Stickstoffverbindungen haben gezeigt, daß neben der Beantwortung bindungstheoretischer Fragen eine Anwendung zur Strukturanalyse in der Art möglich ist, wie sie seit kurzem in der Chlor-Kernquadrupolresonanz praktiziert wird^[7, 8].

1.1. Grundlagen der ^{14}N -Kernquadrupolresonanz

1.1.1. Der Kernquadrupol

Kerne mit einem Kernspin größer als $1/2$ besitzen eine Kernladungsverteilung in Form eines Rotationsellipsoids und infolgedessen ein Kernquadrupolmoment, dessen Größe und Vorzeichen von der Art und Größe der Abplattung (Abb. 1) abhängen. Der Kern ^{14}N (Anteil am

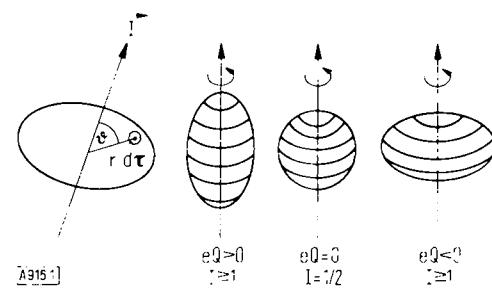


Abb. 1. Elektrisches Kernquadrupolmoment. – Definition des skalaren elektrischen Quadrupolmomentes:
 $eQ = \int q r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau$.
 e = Kernladung, I = Kernspinquantenzahl.

[*] Dr. H. G. Fitzky, Dr. D. Wendisch und Dr. R. Holm
Ingenieur-Bereich Angewandte Physik, Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

natürlichen Stickstoff-Isotopengemisch (99.635%) hat den Kernspin $I = 1$ und das relativ kleine Quadrupolmoment $eQ = +0.016 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Der Kernquadrupol kann bezüglich der Richtung des Kernspins I im inhomogenen elektrischen Molekülfeld energetisch unterschiedliche Lagen einnehmen. Die Energien sind durch die Größe des Quadrupolmomentes eQ und die Feldinhomogenität am Kernort q bestimmt, wobei die Spinquantenzahl I die Einstellmöglichkeiten des Kerns, d.h. die Zahl der Terme festlegt. Der Feldgradient liefert die chemische Information. Seine Größe wird ausschließlich durch die Bindungselektronen in unabgeschlossenen Schalen, vorzugsweise p-Elektronen, bestimmt. Abgeschlossene Schalen und s-Elektronen geben wegen ihrer kugelsymmetrischen Dichteverteilung keinen Beitrag. Der Einfluß der d-Elektronen ist etwa 10-mal schwächer als der von p-Elektronen.

1.1.2. Der Kernquadrupol im Feldgradienten axialer Symmetrie

Charakterisiert man den Feldgradienten am Kernort durch die zweiten Ableitungen des elektrostatischen Potentials, so ergibt sich die Laplacesche Beziehung

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0$$

mit den Gradienten

$$q_x = \frac{d^2V}{dx^2}, q_y = \frac{d^2V}{dy^2}, q_z = \frac{d^2V}{dz^2}$$

Im Fall der axialen Symmetrie des Feldgradienten, beispielsweise um die Kernverbindungsachse z , ist $q_x = q_y$ und $q_z = -2q_x = -2q_y$.

Aus der klassischen Beziehung für die Energie des Quadrupolkerns im Feld axialer Symmetrie (Abb. 2)

$$E = (1/8)e^2q_zQ(3\cos^2\phi - 1)$$

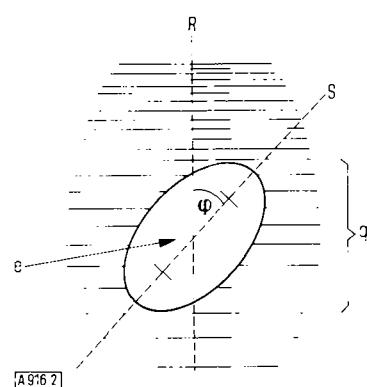


Abb. 2. Kernquadrupol im inhomogenen elektrischen Molekülfeld. Q = Quadrupolmoment, e = Ladung des Protons, q = Durchschnittswert des Feldgradienten am Kernort, R = Richtung des Feldgradienten (zugleich Quantisierungsachse), S = Spinachse ($+Q$).

folgt unter Quantisierung des Winkels ϕ die quantenmechanische Energie

$$E_m = (1/4)e^2q_zQ \frac{3m^2 - 1(I+1)}{I(2I-1)}$$

mit $m = 1, 0, -1, \dots, -I$

Für ^{14}N mit $I=1$ ergibt sich bei axialer Symmetrie ein Übergang (Abb. 3) mit der Frequenz $v = (3/4)e^2q_zQ$ entsprechend $\Delta m = \pm 1$.

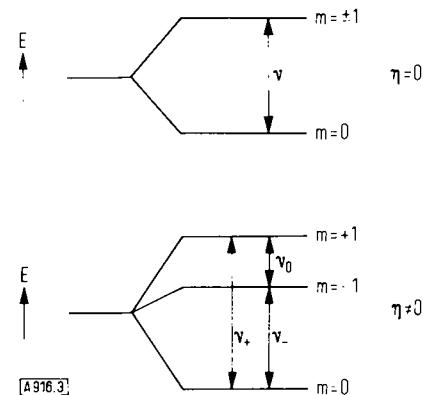


Abb. 3. Termschema des ^{14}N -Quadrupolkerns im Feldgradienten axialer (oben) und nicht-axialer Symmetrie (unten).

1.1.3. Der Kernquadrupol im asymmetrischen Feldgradienten

Beim Vorliegen eines nicht-axialsymmetrischen Feldes, d.h. bei $q_x \neq q_y$, wird die m -Entartung der Terme aufgehoben, so daß weitere Übergänge auftreten. Kennzeichnet man den Grad der Asymmetrie durch den Parameter

$$\eta = \frac{q_x - q_y}{q_z} \quad \text{mit } 1 > \eta > 0,$$

so ergeben sich die drei möglichen Übergänge des ^{14}N -Kernes zu

$$v_+ = (3/4)e^2q_zQ(1 + \eta/3)$$

$$v = (3/4)e^2q_zQ(1 - \eta/3)$$

$$v_0 = v_+ - v_-$$

1.1.4. Feldgradient und chemische Verschiebung

Die Resonanzfrequenzen sind proportional den Feldgradienten am Kernort q , der in überwiegendem Maße durch die p-Elektronen der Valenzschale bestimmt wird. Eine näherungsweise Berechnung von q ermöglicht die Methode von Townes und Dailey^[1, 6]. Der Einfluß der p-Elektronen wird durch die Beziehung

$$q = N_x q_x + N_y q_y + N_z q_z$$

unter Berücksichtigung der Zahl N der p_x -, p_y - und p_z -Elektronen dargestellt. Für eine vollkommen gefüllte P-Schale ist mit

$$N_x = N_y = N_z = 2$$

$$q = 0; \text{ daraus folgt}$$

$$q_z = -2q_x = -2q_y$$

In obige Gleichung eingesetzt erhält man die Grundgleichung von Townes und Dailey

$$q = q_z [N_z - (1/2)(N_x + N_y)]$$

Im Fall eines ungepaarten p-Elektrons resultiert ein Maximum des Feldgradienten (z.B. $N_x = N_y = 2, N_z = 1$, Chlor-

Atom). Damit ergibt sich eine maximale Resonanzfrequenz von z. B. $(1/2)\epsilon^2 q_a Q = 54.87$ MHz beim Chlor. Das andere Extrem wird beim Chlorid-Ion erreicht mit der komplett gefüllten P-Schale und extrem niedrigen Resonanzfrequenzen. Der ionische Charakter einer Bindung beeinflußt die Lage der Resonanzfrequenz in sehr starkem Maße. Bei den einfach koordinierten Verbindungen lassen sich die drei wesentlichen Einflüsse auf die chemische Verschiebung in relativ einfacher Weise berücksichtigen:

Der ionische Bindungscharakter i , beispielsweise charakterisiert durch die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner^[9], zweitens der Grad der s-Hybridisierung s , der wegen der sphärischen Symmetrie der s-Elektronen eine Verminderung des Feldgradienten ergibt, und drittens der Mehrfachbindungscharakter π , der den Feldgradienten in Größe und Symmetrie beeinflußt, lassen sich wie folgt darstellen:

$$\epsilon^2 q_a Q / (\epsilon^2 q_a Q) = (1 - i) (1 - s) - \pi$$

Der Mehrfachbindungsanteil (Konjugationseffekt) infolge π -Bindung ergibt sich zu

$$\pi = \frac{2}{3} \cdot \frac{\epsilon^2 q_a Q}{\epsilon^2 q_a Q} \eta$$

1.2. Anwendungsmöglichkeit zur Strukturanalyse

Der bei den Chlor-Verbindungen sehr häufige Fall des Überwiegens des ionischen Beitrags erleichtert die Aufstellung von Verschiebungstabellen (in Anlehnung an den Gebrauch in der magnetischen Kernresonanz) zur Unterstützung bei der Strukturanalyse^[10-13]. Ähnliche Klassifizierungen basieren auf den elektronischen Eigenschaften von Atomen und Gruppierungen, die durch die Hammettsche σ -Konstante und den Taftschens σ -Parameter (induktive Effekte) beschrieben werden^[11].

Die Anwendung dieser Methoden zur Aufstellung einer Verschiebungstabelle für Stickstoffverbindungen wird durch zwei Schwierigkeiten beeinflußt. Einmal ist für das Stickstoffatom wegen seines 4S -Grundzustandes $\epsilon^2 q_a Q = 0$, so daß man für ein ungepaartes p-Elektron einen Wert von etwa 8.4 MHz annehmen muß^[11, 14], und zweitens ergeben sich wegen der Mehrfachkoordination der Bindungspartner Schwierigkeiten in der Festlegung der Hauptachsen der Feldgradienten, die eine allgemeine Darstellung erschweren. Die Anwendung der Methode von Townes und Dailey ist jedoch auch hier möglich^[14] und zeigt, daß innerhalb bestimmter Substanzklassen das Konzept des Zusammenhangs zwischen chemischer Verschiebung und elektronischen Eigenschaften der Atome und Gruppierungen in ähnlicher Weise wie bei den Chlorverbindungen übernommen werden kann (Tabelle 1).

Eine umfassendere Verschiebungstabelle zeigt die Abb. 4, die auf einer empirischen Auswertung der zur Zeit verfügbaren Resonanzfrequenzen von ^{14}N -Verbindungen beruht. Der Verschiebungsbereich ist zwar gegenüber dem der Chlor-Resonanz wesentlich geringer, jedoch ergibt sich wegen der geringeren Linienbreite von 0.3 bis 1 kHz beim

Tabelle 1. NQR-Verschiebungen und Elektronegativität.

| Verbindung | ^{14}N -Resonanz | ^{35}Cl -Resonanz | |
|------------------------------------|---------------------------|--|------------------------|
| | Resonanzfrequenz (MHz) | Verbindung | Resonanzfrequenz (MHz) |
| NC - CN | 4.269 | NC - CCl ₃ | 41.46 |
| Cl ₃ C - CN | 4.052 | Cl ₃ C - CCl ₃ | 40.67 |
| Cl - CN | 3.219 [a] | Cl - CCl ₃ | 40.60 |
| H - CN | 4.018 | H - CCl ₃ | 38.28 |
| C ₆ H ₅ - CN | 3.885 | C ₆ H ₅ - CCl ₃ | 38.70 |
| CH ₂ = CH - CN | 3.800 | CH ₂ = CH - CCl ₃ | 38.30 |
| C ₂ H ₅ - CN | 3.775 | C ₂ H ₅ - CCl ₃ | - |
| CH ₃ - CN | 3.737 | CH ₃ - CCl ₃ | 37.94 |

[a] Cl - CN liegt wegen eines hohen Konjugationsanteils, der sich in der Struktur Cl⁺ = C = N⁻ ausdrückt und zu einer hohen π -Elektronendichte am N führt, bei sehr niedriger Frequenz.

^{14}N ein etwa gleiches Verhältnis von Verschiebungsbereich zu Linienbreite wie beim Chlor. Die Elektronegativität der Bindungspartner beeinflußt wie beim Chlor die Lage der ^{14}N -Resonanz am stärksten, z. B. in der Reihe NF₃,

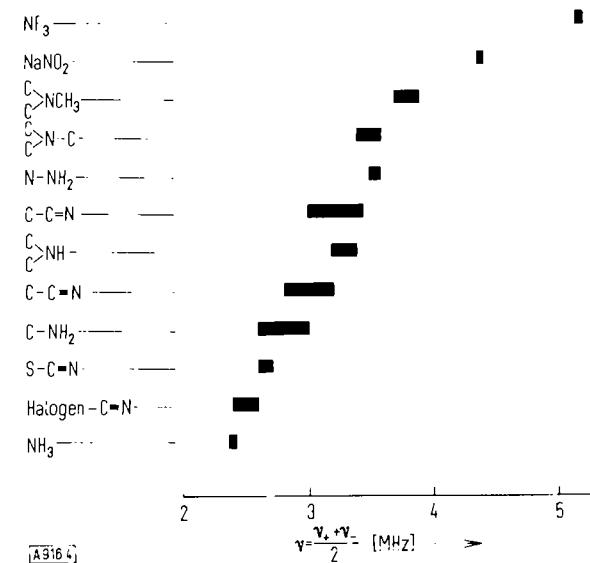


Abb. 4. Korrelation von ^{14}N -NQR-Verschiebungen und Strukturtyp.

N(CH₃)₃, NH₃. Typisch ist auch die monotone Zunahme der Verschiebung in der Reihe C ≡ N, C = N und C - N. Analytisch bedeutsam ist die gegenüber der IR-Spektroskopie bestehende Möglichkeit, C = N in Gegenwart von C = C zu erkennen. Bemerkenswert sind ferner die Unterschiede zwischen primären Aminen vom Typ C - NH₂ und N - NH₂.

Die Frage, ob eine Cl-N- oder eine C-Cl-Bindung vorliegt, kann mit der Chlor-Kernquadrupolresonanz leicht entschieden werden, da die Chlor-Resonanz bei N-Cl-Bindungen oberhalb 43.8 MHz liegt, während bei C-Cl-Bindungen maximal 41.5 MHz erreicht werden. In Ergänzung der bisher bekannten Daten^[11], werden in Tabelle 2 weitere N-Chlor-Resonanzen mitgeteilt^[15].

Eine Zusatzinformation über die Symmetrie der Moleküle liefern die Spektren in Form von zwei Übergängen, deren Frequenzabstand proportional der Asymmetrie des Feldgradienten ist. Symmetrisch 3-fach koordinierter Stick-

stoff wie beim Hexamethylentetramin gibt nur einen Übergang, und gleiches gilt für einfache koordinierte $-C\equiv N$ -Verbindungen mit verschwindendem π -Bindungsanteil^[16]. Allgemein wird man bei der Strukturzuordnung neuer Substanzen von Lage, Zahl und Abstand der Linien ausgehen. Eine Verdoppelung der Linienzahl kann durch die Anordnung von zwei Molekülen je Elementarzelle durch

Tabelle 2. Neue *N*-Chlor-Resonanzen.

| Verbindung | ^{35}Cl -Resonanzfrequenz (MHz) |
|---|-----------------------------------|
| <i>N,N'</i> -Dichlorazodicarboxamidin | 45.550 |
| Trichlorisocyanursäure | 46.430 |
| <i>N</i> , <i>2,3,4,5,5,6</i> -Nonachlor-2-cyclohexenimin | 48.275 |
| <i>N</i> -Chlortrichloracetimidchlorid | 49.083 |
| | 48.707 |
| <i>N</i> -Chlorisocyanid-dichlorid | 49.205 (2 Linien) |

Kristallfeldeffekte eintreten. Um eine sichere Analyse zu erreichen, ist es in jedem Fall unerlässlich, wenigstens die ν_{\pm} -Übergänge zu finden; bei mehreren Molekülen je Elementarzelle ist es zur sicheren Paarung der ν_{\pm} -Übergänge ratsam, auch die Differenzfrequenzen ν_0 zu bestimmen, wiewohl diese bei sehr geringen Frequenzen liegen und schwache Linienintensitäten zeigen.

1.3. Experimentelles zur Stickstoff-Resonanz

1.3.1. Kernquadrupolresonanz-Spektrometer

Übergänge zwischen den Energieniveaus des Kernquadrupols (Abb. 3) werden durch die magnetischen Kopplungen des Kernspins mit dem magnetischen Hochfrequenzfeld induziert^[17]. Ein Spektrometer besteht deshalb im wesentlichen aus einem langsam durchstimmbaren Hochfrequenzgenerator, der ein nach Frequenz und Intensität einstellbares Hochfrequenzmagnetfeld erzeugt, in das die zu untersuchende Substanz gebracht wird. Quadrupolkerne mit relativ langer Spin-Gitter-Relaxationszeit wie ^{14}N erfordern geringe Hochfrequenzleistungen, die sich mit dem von der Chlor-Resonanz her bekannten Superregenerativoszillator nicht gut darstellen lassen. Zum Nachweis der Stickstoffresonanz diente bisher fast ausschließlich der Marginaloszillator^[18-21], ein Oszillator-Detektor-System, bei dem der Oszillator konstant durchschwingt, die Amplitude aber in sehr empfindlicher Weise von der Dämpfung des frequenzbestimmenden Schwingungskreises infolge Kernquadrupolresonanzabsorption abhängt. Der Marginaloszillator wird zur besseren Markierung der Resonanzabsorption meist mit einer bisymmetrischen Rechteckspannung frequenzmoduliert, wobei der Frequenzhub etwa gleich der halben Linienbreite gewählt wird. Bei phasenempfindlicher Gleichrichtung des Kernresonanzsignals ergibt sich die 1. Ableitung der Linienform, oder bei Einstellung des Lock-in-Gleichrichters auf die doppelte Modulationsfrequenz die zweite Ableitung (Abb. 5).

Der Zeitbedarf für die Registrierung eines längeren Spektrums ist bei der Stickstoff-Resonanz wesentlich größer als bei der Chlor-Resonanz, weil wegen der geringeren

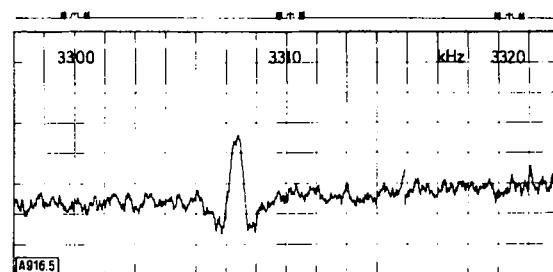


Abb. 5. Ausschnitt aus einem ^{14}N -Kernquadrupolresonanzspektrum (10 g Hexamethylentetramin bei 300 K); mit einer Geräteneinstellung erfaßter Bereich: 60 kHz bei 3300 kHz. Registrierzeit: 50 Minuten.

Linienintensitäten höhere Zeitkonstanten des Detektors benötigt werden und der Marginaloszillator im Gegensatz zum Superregenerativoszillator eine manuelle Neueinstellung der Marginalität und Intensität in Frequenzintervallen von 100 bis 300 kHz erfordert, um eine maximale Nachweisempfindlichkeit zu erhalten. Übliche Registriergeschwindigkeiten liegen zwischen 10 und 30 Hz/s. Der Frequenzbereich zwischen 0.5 und 5 MHz kann mit etwa 4 auswechselbaren Oszillatorinduktivitäten überdeckt werden. Zur genauen Frequenzmessung dienen elektronische Zähler. Präzise Frequenzmarken können den Spektren zur Kalibrierung überlagert werden (Randmarken in Abb. 5).

1.3.2. Durchführung der Messungen

Zur Messung werden Substanzmengen von 5 bis 50 g verwendet, die eine Reinheit von 98 bis 100% besitzen sollten. Hinreichend intensive Spektren lassen sich nur von gut kristallisierten Verbindungen erhalten. Flüssigkeiten müssen entsprechend abgekühlt werden^[18], üblich sind 77 K (Flüssigkeitstickstoff). Da das elektrische Kristallfeld die Lage der Linien beeinflußt, werden Frequenzen meist für 77 K genannt, um vergleichbare Daten zu erhalten. Frequenztabellen für analytische Zwecke wurden von verschiedenen Seiten publiziert^[22-25].

Außer im Kristall eingebauten Verunreinigungen geben auch thermisch bedingte mechanische Spannungen Anlaß zu starken Verbreiterungen der Linien, die einen Nachweis verhindern können. Häufig wird die Messung durch piezoelektrische Resonanzen, insbesondere bei 77 K, behindert, die zum Auftreten zahlreicher „falscher“ Resonanzen führen^[26].

Das zur Strukturanalyse dienende Spektrum muß pro Stickstoffkern je eine Linie ($\eta = 0$) oder zwei Linien ($\eta \neq 0$) enthalten, bei mehreren Molekülen pro Elementarzelle entsprechende Vielfache. Eine Überlagerung einzelner Linien ist wegen der geringen Linienbreite und des großen Verschiebungsbereiches nicht zu erwarten.

2. Kernresonanz

Die Magnetische Kernresonanz ist in der Vergangenheit im wesentlichen als Protonenresonanzspektroskopie zur Strukturaufklärung stickstoffhaltiger Verbindungen verwendet worden. In manchen Fällen war diese indirekte Information jedoch unzureichend oder gar nicht zugänglich, so daß es oft wünschenswert oder notwendig war, den Stickstoff direkt zu erfassen.

2.1. Grundlagen und Experimentelles der Stickstoff-Resonanz

Die beiden natürlich vorkommenden Isotope des Stickstoffs, ^{14}N (99.635% natürliches Vorkommen) und ^{15}N (0.365% natürliches Vorkommen), haben einen von Null verschiedenen Spin und sind daher prinzipiell im Kernresonanzexperiment erfassbar. Der Kern ^{14}N hat den Spin $I = 1$ und demzufolge ein Quadrupolmoment (siehe Abschnitt 1). Sein geringes magnetisches Moment ($\mu = 0.40357$ Kernmagnetonen) verursacht eine extrem geringe Empfindlichkeit, die bei konstantem Magnetfeld nur $1.01 \cdot 10^{-3}$ von derjenigen des ^1H -Kerns beträgt. ^{15}N mit $I = (-)1/2$ hat ebenfalls nur eine extrem kleine relative Empfindlichkeit ($1.04 \cdot 10^{-3}$).

Beim ^{14}N führen die durch das Quadrupolmoment hervorgerufenen Linienverbreiterungen sowie die sehr geringe relative Empfindlichkeit zu experimentellen Schwierigkeiten, die beim ^{15}N durch geringes natürliches Vorkommen und extrem kleine Empfindlichkeit verursacht werden. Durch Messung an mit ^{15}N angereicherten Materialien^[27] – ein aufwendiges und nicht in allen Fällen durchführbares Verfahren – lässt sich ein Teil der Schwierigkeiten meistern.

Durch Anwendung der INDOR-(Internuclear Double Resonance)-Technik konnten in den ^{14}N -Spektren Erhöhungen des Signal/Rausch-Verhältnisses erreicht werden^[28]. *Baldeschwieler* und *Randall*^[29] gaben eine Doppelresonanz-Technik zur Messung von ^{14}N -Verschiebungen an, die sich vor allem für Verbindungen eignet, in denen Stickstoff direkt mit Wasserstoff verbunden ist. Man beobachtet das ^1H -Spektrum der Verbindung und bestrahlt gleichzeitig den ^{14}N -Kern mit seiner Resonanzfrequenz unter Verwendung eines variablen Frequenzoszillators: Bei Verschwinden der Feinstruktur des NH -Protonensignals ist die Spin-Entkopplung erreicht. Die ^{14}N -Verschiebungen werden schließlich durch Messung der Frequenzdifferenzen ermittelt, die für die Entkopplung in den verschiedenen Verbindungen notwendig sind. Dieses Verfahren wird effektiver, wenn man ein Hochfeldspektrometer verwendet, beispielsweise ein kommerziell erhältliches 220-MHz-Spektrometer, das so konzipiert ist, dass die Einstrahlung der ^{14}N -Frequenz von 15.89 MHz möglich ist^[30-31]. Die Genauigkeit des *Baldeschwieler-Randall*-Verfahrens zur Bestimmung von ^{14}N -Verschiebungen ist jedoch bei sehr kurzen ^{14}N -Relaxationszeiten sowie beim Auftreten von Protonenaustauschprozessen begrenzt.

In letzter Zeit ist die Aufnahme von Stickstoff-Resonanzspektren erleichtert worden durch:
Verbesserung der Empfindlichkeit der Spektrometer,
verbesserte Methoden der Spektrenakkumulation,
verfeinerte Doppelresonanz-Techniken,
Durchführung der Messungen als Puls-Experimente mit anschließender Fourier-Transformation.

2.2. Chemische Verschiebungen

Änderungen im paramagnetischen Term der Ramsey'schen Beziehung für die Abschirmungskonstante^[32] wer-

den als Hauptursache für die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen stickstoffhaltiger Verbindungen angesehen. Die einfache Abschirmungstheorie von *Karplus* und *Pople*^[33], die nur den paramagnetischen Beitrag σ_p zur Abschirmungskonstante berücksichtigt, erklärt befriedigend die chemischen Verschiebungen einiger linearer dreiatomiger Moleküle und Ionen^[34]. Änderungen im ionischen Charakter des Stickstoffatoms beeinflussen das Bahndrehmoment, von dem die Größe des paramagnetischen Terms abhängt^[35]. Bei Vorliegen einer Edelgas-Konfiguration ist das Bahndrehmoment Null, und der paramagnetische Term hat einen sehr kleinen Wert. Dieser Fall gilt für das Stickstoffatom im Ammonium-Ion. Bei Ansteigen der Elektronegativität eines direkt an den Stickstoff gebundenen Atoms oder einer Gruppe wird der ionische Charakter des Stickstoffs herabgesetzt und der paramagnetische Beitrag zur Abschirmung erhöht, so dass schließlich Verschiebungen der N-Signale nach tieferen Feldern beobachtet werden. Bei gesättigten Stickstoffverbindungen ist die Elektronegativität ein sehr wichtiger Faktor, während bei aromatischen und konjugierten Verbindungen der paramagnetische Term entscheidend wird. Für einige Systeme wurde auch ein Einfluss von Charge-Transfer-Wechselwirkungen und der Hyperkonjugation nachgewiesen. Die großen Variationen in den Linienbreiten von ^{14}N -Signalen hängen sowohl von der Hybridisierung und von sterischen Faktoren als auch von der Symmetrie und der Ladungsverteilung ab. Abbildung 6 zeigt eine Übersicht typischer ^{14}N -Verschiebungen einiger Verbindungsklassen.

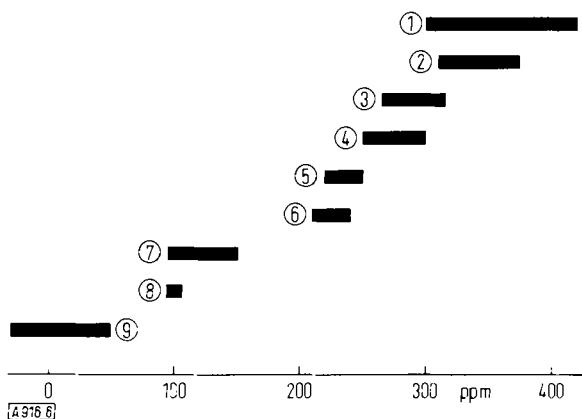


Abb. 6. ^{14}N -NMR-Verschiebungen (bezogen auf NO_3^-) von: (1) Ammonium-Verbindungen, (2) Aminen, (3) vinylogen Amiden, (4) Amiden, (5) Pyrrolen, (6) Thioamiden, (7) Cyaniden, (8) Rhodaniden, (9) Nitro-Verbindungen.

Die chemischen Verschiebungen der ^{14}N - und ^{15}N -Signale sind auf verschiedene Substanzen bezogen worden – eine zu den Anfängen der Protonenresonanz analoge Situation. So wurden ^{14}N -Verschiebungen auf das NO_2 -Ion^[36], auf das NO_3^- -Ion^[37] (als externen Standard) oder auf das NH_4^+ -Ion^[38] bezogen. Auch Nitromethan wurde als interne Bezugssubstanz gewählt^[39, 40]. Für ^{15}N -Verschiebungen benutzten *Roberts* und Mitarbeiter flüssiges $^{15}\text{NH}_3$ als externe Bezugsverbindung^[27, 41]. Von anderen Autoren wurde die Resonanzstelle des $^{15}\text{NH}_4^+$ -Ions als Bezugswert verwendet^[42-44]. Momentan sind Bemühungen im Gange, eine für ^{14}N - und ^{15}N -Signale verein-

heitlichte Verschiebungstabelle zu erstellen^[30, 31]. Becker schlägt die Verwendung von Tetramethylammoniumjodid als interne Bezugssubstanz vor, wobei mit positiven ppm-Werten in Richtung steigender Frequenz gerechnet werden soll^[31].

2.3. Kopplungskonstanten

Die Beobachtung von Kopplungskonstanten von ^{14}N mit anderen Kernen ist wegen des Quadrupol-moments in den meisten Fällen unmöglich. Nur bei einem hoch symmetrischen Feldgradienten am Stickstoffkern wird die Beobachtung von Kopplungen möglich, da aus der Symmetrie ein ausreichender Anstieg der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 resultiert. Für ^{15}N gibt es diese Schwierigkeiten nicht. Durch Messung an mit ^{15}N ange-reicherten Materialien können die Kopplungskonstanten eindeutig ermittelt werden. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über einige $^{15}\text{N-H}$ -Kopplungskonstanten.

Tabelle 3. Beispiele für ^{15}N -H-Kopplungen aus Messungen an mit ^{15}N angereicherten Substanzen.

| Verbindung | Kopplungskonstanten (Hz) | Lit. |
|--|--|------|
| Diphenylharnstoff | $J(^{15}\text{N}-\text{H}) = 89.7 \pm 0.1$ | [45] |
| Diphenylthioharnstoff | $J(^{15}\text{N}-\text{H}) = 89.8 \pm 0.2$ | [45] |
| Benzylidenmethylamin | $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}) = 0.6$ | [27] |
| <i>N</i> -Methylphthalimid | $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}) = 1.4$ | [27] |
| <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -phenyl-formamidin | $J(^{15}\text{N} = \text{C}-\text{H}) = 2.4 \pm 0.1$ | [45] |
| Benzylidenanilin | $J(^{15}\text{N} = \text{C}-\text{H}) = 3.8 \pm 0.1$ | [45] |
| Formamid | $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}) = 19.0$ | [46] |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamid | $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}) = 15.6$ | [47] |
| Pyridin | $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}_2) = -10.76$ $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}_3) = -1.53$ $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{H}_4) = \pm 0.21$ | [48] |

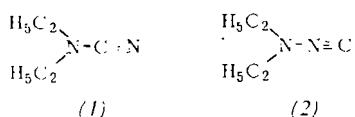
Roberts und Mitarbeiter haben die $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplungen im Sinne des Fermi-Kontaktterms des Kopplungsmechanismus interpretiert^[27]. Mit Ausnahme einiger Fälle (bei hoher Anisotropie der Elektronenverteilung am Stickstoffatom) gelingt eine quantitative Korrelation zwischen dem s-Charakter von $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Bindungen und den $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten. Werte zwischen 88 und 94 Hz korrespondieren mit einem s-Bindungsanteil von 31 bis 34%^[27].

2.4. Anwendungsbeispiele

Im folgenden werden einige Beispiele für die Anwendung der Stickstoff-Resonanz angeführt.

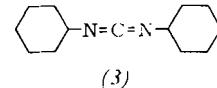
Cyanamide und Carbodiimide

Durch Aufnahme des ^{14}N -Spektrums von Diäthylcyanamid^[49] konnte entschieden werden, daß das Molekül eine Nitril-Struktur (1) und keine Isocyanid-Struktur (2) be-



sitzt. Das ^{14}N -Spektrum dieser Verbindung besitzt zwei Signale bei +149 und +285 ppm (bezogen auf die Absorptionslinie von NO_3^- in einer NH_4NO_3 -Lösung). Das Signal bei höherem Feld konnte aufgrund seiner Verschiebung dem N-Atom des Amino-Typs zugeordnet werden^[36]. Da Methylisocyanid eine ^{14}N -Verschiebung von +240 ppm aufweist, kann das Diäthylcyanamid-Signal bei +149 ppm nicht einem Isocyanid-Stickstoff zugeschrieben werden.

Das ^{14}N -Spektrum von N,N' -Dicyclohexylcarbodiimid zeigt bei +240 ppm (bezogen auf NO_3^-) nur *ein* Signal, das mit einer symmetrischen Struktur (3) in Einklang zu bringen ist^[49].



Die ^{14}N -Kernresonanz erlaubt auch eine Unterscheidung zwischen den isomeren Fulminat-, Cyanat- und Isocyanat-Verbindungen. Dies ist in Hinblick auf die schon oft beobachtete Isomerisierung Fulminat \rightarrow Cyanat oder Isocyanat^[50] und Nitriloxid \rightarrow Isocyanat^[51] von Interesse. Desgleichen lassen sich Thiocyanato- und Isothiocyanato-Komplexe unterscheiden^[52].

Mit Erfolg ist die ^{14}N -Resonanz zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit stickstoffhaltigen Liganden verwendet worden^[52-55]. Tabelle 4 enthält eine Übersicht über die ^{14}N -Verschiebungen einiger solcher Komplexe^[55]. Bei Vorliegen einer direkten Metall-Stickstoff-Bindung liegt das ^{14}N -Signal des Komplexes bei höherem Feld als das des freien Liganden, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff im Komplex nur noch wenig zum negativen oder paramagnetischen Term der Ramseyschen Gleichung beiträgt. Verschiebungen nach tieferem Feld werden beobachtet, wenn keine direkte Metall-Stickstoff-Bindung vorliegt. Pseudohalogeno-Metallverbindungen mit stickstoffhaltigen Liganden sind ebenfalls mit Hilfe der ^{14}N -Resonanz untersucht worden^[56].

Tabelle 4: ^{15}N -Verschiebungen einiger Übergangsmetall-Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden [55].

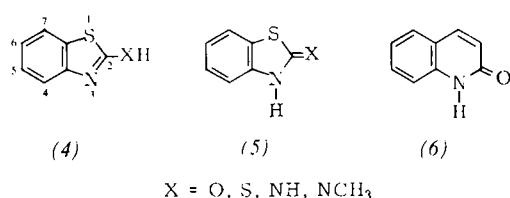
| Komplex | $\delta_{14}\text{N}$ [a] (ppm) | Geometrie |
|---|------------------------------------|--------------|
| Ru(NH ₃) ₆ Cl ₂ | + 316 | oktaedrisch |
| Rh(NH ₃) ₆ Cl ₃ | + 295 | oktaedrisch |
| Co(NH ₃) ₆ Cl ₃ | + 286 | oktaedrisch |
| H ₂ RuCl ₅ NO | - 107 | oktaedrisch |
| Co(CO) ₃ NO | - 149 | tetraedrisch |
| Fe(CO) ₂ NO ₂ | - 167 | tetraedrisch |
| Na ₂ Pd(NO ₂) ₄ | - 134 | planar |
| Na ₃ Co(NO ₂) ₆ | - 135 | oktaedrisch |
| Na ₂ Pt(NO ₂) ₄ | - 136 | planar |
| K ₂ Ni(CN) ₄ | - 46 | planar |
| K ₂ Pd(CN) ₄ | - 33 | planar |
| K ₂ Pt(CN) ₄ | - 20 | planar |
| K ₂ Zn(CN) ₄ | - 35 | tetraedrisch |
| K ₂ Cd(CN) ₄ | - 45 | tetraedrisch |
| Na ₄ Os(CN) ₆ | - 31 | oktaedrisch |
| Na ₃ Co(CN) ₆ | - 34 | oktaedrisch |
| NaAu(CN) ₂ | - 16 | linear |
| Hg(CN) ₂ | - 40 | linear |

[a] Bezogen auf das ^{14}N -Signal von Acetonitril; Vergleichswerte: $\delta_{14\text{N}}$ für $\text{NaNO}_2 = -385$ ppm, $\delta_{14\text{N}}$ für $\text{KCN} = -5$ ppm.

Auch die Kinetik des NH_3 -Austausches zwischen Nickel-Ammin-Komplexen und Ammoniak in wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen konnte mit Hilfe der ^{14}N -Resonanz erfolgreich untersucht werden^[57].

Stickstoffhaltige Heterocyclen

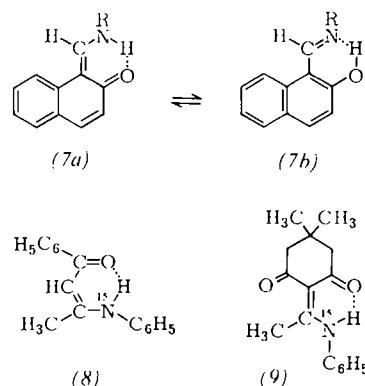
Die ^{14}N -Kernresonanz war sehr nützlich für die Unterscheidung zwischen tautomeren Strukturen stickstoffhaltiger Heterocyclen. An dieser Stelle seien Untersuchungen an 2-substituierten Benzthiazolen erwähnt^[58], die in den tautomeren Formen (4) und (5) existieren können. Die in 4- und 6-Stellung substituierten Derivate geben zu chemischen Verschiebungen Anlaß, wie man sie für aromatische Verbindungen vom Typ des Pyridins oder Isochinolins erwartet. Die 2-Amino- und 2-Methylamino-Verbindungen absorbieren jedoch im Bereich von 310 bis 320 ppm, so daß diese eher in der Amino-Form (4) als in der Imino-Form (5) vorliegen. Das 2-Hydroxy- und 2-Mercaptobenzthiazol zeigen ^{14}N -Signale, die auf die Anwesenheit eines Stickstoffs vom Thiazolin-Typ (5) schließen lassen. Ganz ähnliches Verhalten beobachtet man bei den 2- und 8-Hydroxychinolinen, bei denen nur die in 2-Stellung substituierten Isomere in der Oxo-Form (6) existieren



können^[59]. 8-Hydroxychinoline zeigen wiederum eine Absorption in einem für einen Ring-Stickstoff, wie etwa beim Chinolin, zu erwartenden Bereich, während die Resonanzen bei höherem Feld den in 2-Stellung substituierten Isomeren zugeschrieben werden müssen. Die Beobachtung der $^{14}\text{N}-\text{H}$ -Kopplung ist ein weiterer Beweis für die ausschließliche Existenz dieser Isomeren in der Oxo-Form.

Als Beispiel für eine Kombination der Stickstoff-Resonanz mit anderen kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen sollen hier die ^{13}C -, ^{14}N - und ^1H -Messungen an *m*-/*p*-substituierten *N*-Methylpyridiniumjodiden^[60] erwähnt werden. Für alle drei Kerne konnte eine deutliche Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen von der Art des Substituenten festgestellt werden. Mit steigender π -Elektronendichte am Stickstoff liegen die Resonanzen bei höherem Feld. Im Fall der ^{14}N -Abschirmung konnte das dem Wechsel im paramagnetischen Abschirmungsterm zugeschrieben werden, während für ^{13}C und ^1H die Anteile der Nachbar-Anisotropie verantwortlich gemacht wurden. Diese Erklärung basiert auf der Beobachtung, daß die berechneten C- und H-Ladungsdichten innerhalb der betrachteten Serien keine signifikanten Änderungen zeigten. Bei Verwendung von σ^+ -Werten für die als Donator wirkenden Substituenten konnten hervorragende Korrelationen zwischen den Verschiebungen und den Hammettschen Substituentenkonstanten erhalten werden. Eine ähnliche Substituentenabhängigkeit zeigten die direkten ^{13}C -H-Methylkopplungskonstanten, deren Größe mit abnehmender Ladungsdichte am Stickstoff zunimmt^[60].

Die Beobachtung von ^{15}N -Kopplungskonstanten kann eine besonders empfindliche Methode für das Studium von Isomerie- und Valenztautomerie-Phänomenen sein. Handelt es sich um ^{15}N -H-Kopplungen, so wird man diese am einfachsten durch Messung der Protonenresonanz von mit ^{15}N angereicherten Materialien erhalten. Tritt z. B. in einem System ein schneller intramolekularer Protonenaustausch zwischen zwei Seiten etwa Sauerstoff und Stickstoff – auf, dann ist die ^{15}N -H-Kopplung ein gutes Maß für die Verweilzeit des Protons am Stickstoff. Dieses Verfahren wurde zur Untersuchung des Keto-Enol-Gleichgewichtes (in Abhängigkeit von Temperatur und Solvens) bei verschiedenen Schiffsschen Basen verwendet, die sich von Aniliden, Aldehyden und Ketonen ableiten^[61-64]. So ist z. B. der kleine Wert von 33 Hz für $J^{15}\text{N}$ -H beim 1-([^{15}N]-Phenyliminomethyl)-2-naphthol im Sinne des überwiegenden Vorliegens dieser Verbindung in der Enolimin-



Form (7b) erklärt worden, da wesentlich größere Werte für typische Ketoamin-Strukturen (8) [$J_{15N-H} = 89.2$ Hz] und (9) [$J_{15N-H} = 84.7$ Hz] gefunden wurden.

Aus der Vielzahl der ^{15}N -H-Studien seien hier summarisch noch einige Beispiele genannt:

cis-trans-Isomerie im Formanilid^[471]; Untersuchungen an Cytosin-Derivaten^[651]; Strukturuntersuchungen am Phenyl diazonium-Ion^[661]; *syn-anti*-Isomerie bei Oximen^[671]; Untersuchungen zur Konfiguration in *N*-Nitrosaminen^[681], *N*-Nitrosohydrazinen^[691], *N*-Nitrosohydroxylaminen^[701] und Alkylnitriten^[711].

Die Stickstoff-Resonanz dürfte in Zukunft auch für die Analytik von Bedeutung sein. So wurde z. B. kürzlich ein Verfahren angegeben, das die Amino-Funktion (prim., sek. und tert.) organischer Verbindungen anhand der ^{14}N -Verschiebungen der protonierten Amine charakterisiert^[72]. Das Verfahren fand inzwischen Anwendung bei der Untersuchung des thermischen Abbaus von Polyamiden^[73].

3. Photo- und Auger-Elektronenspektroskopie (ESCA)

Als Photo- und Auger-Elektronenspektroskopie bezeichnet man die Messung der kinetischen Energie von Elektronen, die eine Substanz unter dem Einfluß von UV-Licht, Röntgenstrahlen oder Elektronenstoß emittiert. Hier soll nur der Spezialfall der Anregung mit Röntgenstrahlen betrachtet werden. Er geht auf K. Siegbahn zurück und

wurde von ihm mit ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet^[74-76]. Die Methode ist auf alle Elemente anwendbar und gestattet es prinzipiell, Bindungseffekte an allen beteiligten Partnern zu studieren.

Die Anregung mit UV-Licht ist nicht atomspezifisch. Auger-Linien wurden bisher nur in der Oberflächenanalyse zum Nachweis des Elementes Stickstoff verwendet, ohne daß weitere chemische Informationen aus ihnen abgeleitet worden wären. Im ESCA-Spectrum ist die N-1s-Photoelektronenlinie wesentlich intensiver als die Auger-Linie. Da für die N-1s-Linie außerdem die erfaßte Schichtdicke auf Grund der höheren kinetischen Energie größer und die Ergebnisse leichter interpretierbar sind, bleiben im folgenden die Auger-Linien unberücksichtigt.

3.1. Grundlagen und Experimentelles

Ein Elektronenspektrometer besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen: Probenkammer, Röntgenröhre, Energieanalysator und Detektorsystem. Wenn Röntgenstrahlen auf die Substanz fallen, werden Photoelektronen emittiert, deren kinetische Energie mit Hilfe des Energieanalysators gemessen wird.

Eine sprunghaft steigende Verbreitung der Elektronenspektrometer setzte ein, als leicht zu handhabende Geräte mit elektrostatischem Energieanalysator kommerziell erhältlich wurden. Ein entscheidender Fortschritt zur Erhöhung der Auflösung wurde durch Verzögerung der Elektronen und Durchführung der Energieanalyse bei niedrigen kinetischen Energien erzielt^[77]. Die Empfindlichkeit wurde durch Abbildung der Probe auf den Eingangsspalt des Analysators wesentlich erhöht. Als Elektronendetektor wird meist ein Channeltron (offener Sekundär-elektronenvervielfacher) eingesetzt.

Wegen der erforderlichen freien Weglängen der Elektronen ist ein Mindestvakuum von 10^{-5} Torr aufrechtzuerhalten. Deshalb ist die Methode in erster Linie auf Festkörper anwendbar, die (eventuell bei Kühlung) einen hinreichend niedrigen Dampfdruck haben. Durch differenzielles Pumpen können bei geeigneter Probenkammer jedoch auch Gase untersucht werden^[78].

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Einsteinschen Gleichung

$$E_{kin} = h\nu - E_i$$

wobei E_{kin} die kinetische Energie des Photoelektrons, $h\nu$ die Energie des eingestrahlten Röntgenquants, E_i die Ionisierungsenergie (in unserem Falle die des N-1s-Niveaus) bedeuten. Da die Ionisierungsenergie des N-1s-Niveaus etwa 400 eV beträgt, sind die Photoelektronenlinien bei Anregung mit Al-K_α- (1487 eV) oder Mg-K_α-Röntgenstrahlung (1254 eV) bei etwa 1085 bzw. 850 eV zu erwarten.

Bei Festkörpern wird die Messung dadurch möglich, daß die emittierten Elektronen beim Durchdringen der Materie keine kontinuierlichen sondern quantisierte Energieverluste erleiden (Anregung von Plasmonen)^[78, 79]. Deshalb tragen Elektronen, die keinen Energieverlust erlitten haben,

zu einer scharfen Linie bei, die durch mindestens ein Minimum von einem Ausläufer auf der Seite geringerer kinetischer Energien getrennt ist.

Es ist klar, daß dies nur Elektronen sein können, die aus den obersten Atom- oder Moleküllagen stammen. Man muß deshalb stets daran denken, daß ESCA eine Oberflächenanalysenmethode ist und die Information nur aus einer ca. 30 Å dicken Oberflächenschicht stammt^[80]. Dies hat einerseits den Vorteil, daß man mit sehr geringen Substanzmengen auskommt; 5 bis 10 Monolagen, gleichmäßig auf den Probenhalter (etwa 0.5 cm²) verteilt (dies entspricht etwa 10^{-8} g), sind für eine Analyse ausreichend. Die gleichmäßige Verteilung über eine größere Fläche ist wegen der geringen erfaßbaren Schichtdicke aus Intensitätsgründen notwendig. Andererseits muß man mit besonderen Oberflächeneffekten (z. B. Oxidation) rechnen. An die Reinheit der Substanz wird keine Anforderung gestellt. Es können auch Gemische untersucht werden.

ESCA ist ein statistisches Meßverfahren. Deshalb ist innerhalb des Stabilitätsbereiches des Gerätes die Nachweigrenze eine Frage der Zeit. Ist der N-Gehalt größer als 1%, so beträgt die Meßdauer zur Aufnahme des N-1s-Spektrums $1\frac{1}{2}$ bis 1 h.

3.2. „Chemische Verschiebung“

ESCA kann einen Beitrag zur Strukturaufklärung organischer und anorganischer Moleküle leisten, da die Meßgenauigkeit ausreicht, um Verschiebungen des N-1s-Niveaus unter dem Einfluß der Nachbaratome festzustellen. Die Verschiebungen kommen folgendermaßen zustande: Partieller Entzug von Elektronen bewirkt, daß die verbleibenden Elektronen fester an den Kern gebunden sind; dies äußert sich in einer höheren Ionisierungsenergie und damit in einer geringeren kinetischen Energie der Photoelektronen. Umgekehrt wirkt sich eine partielle negative Ladung des Atoms aus. Man erhält also eine Aussage über die Elektronendichte in der Umgebung des Kerns und schließt daraus z. B. auf Oxidationszustand, Wertigkeit usw.

Es muß jedoch vor übertriebenen Erwartungen gewarnt werden. Aus den Abbildungen 9 und 10 geht hervor, daß das Verhältnis von maximaler Verschiebung zu beobachteter Linienbreite nur in der Größenordnung 10 liegt, d. h. daß die Trennschärfe der Methode nicht sehr groß ist. Vor allem bei Festkörpern sind folgende Schwierigkeiten zu berücksichtigen: Die für ein freies Ion erwartete Verschiebung wird teilweise durch das Madelung-Potential kompensiert. Die Linienbreite ist stets größer als bei Gasen. Sie setzt sich zusammen (abgesehen von normalerweise zu vernachlässigenden apparativen Einflüssen) aus der Breite der eingestrahlten Röntgenlinie und der Breite des untersuchten N-1s-Niveaus. Über letztere ist im Augenblick noch zu wenig bekannt (Verbreiterung durch Bandstruktur, Lebensdauer des angeregten Zustands), als daß sich entscheiden ließe, ob durch die Verwendung eines Röntgenmonochromators^[81] (Verringerung der Linienbreite der Röntgenlinie von ca. 1 eV auf ca. 0.1 eV) allgemein eine um eine Größenordnung bessere Trennschärfe erreicht wird.

Wir haben beim Wechsel von Al-K₂ (Halbwertsbreite 1 eV) zu Mg-K₂ (Halbwertsbreite 0.8 eV) nicht immer ein entsprechend höheres Auflösungsvermögen erzielt^[1]. Aufgrund der Liniensbreite kann die chemische Verschiebung mit einer Genauigkeit von ± 0.2 eV gemessen werden. Soll jedoch die Lage einer Linie der Substanz A mit der einer Substanz B verglichen werden, so ergibt sich die Frage nach einer geeigneten Kalibrierung der Spektren, besonders wenn verschiedene Spektrometer verwendet wurden; denn einmal führt elektrostatische Aufladung infolge der Elektronenemission bei isolierenden Proben zu einer Verschiebung der Spektren, zum andern geht bei allen Festkörpermessungen die Austrittsarbeit des Spektrometermaterials ein, die sich durch Oberflächenbelegungen unkontrolliert um bis zu 1 eV ändern kann. Der elektrostatischen Aufladung wirkt die Ionisierung durch die Röntgenstrahlung (beim Arbeiten ohne Monochromator vor allem der hochenergetische Anteil der Bremsstrahlung) entgegen; zumindest wird eine weitgehend gleichförmige Ladungsverteilung auf der Probenoberfläche erreicht. Als Bezugspunkte bieten sich die auf der Substanzoberfläche stets vorhandene Kohlenstoffverunreinigung (z. B. adsorbiertes Pumpenöl) oder ein unter die Substanz gemischter und gemeinsam untersuchter Standard an. Bremser^[82] schlug als solchen Standard LiF vor; bei den meisten bisher publizierten Arbeiten bezieht man sich auf das C-1s-Niveau von Kohlenwasserstoffen^[74] ($E_I = 284.0$ eV) oder speziell bei der Untersuchung von Stickstoffverbindungen auf das N-1s-Niveau von KNO_3 ^[83] ($E_I = 407.0$ eV).

Fast alle diese Schwierigkeiten treten bei der Messung an Gasen nicht auf. Deshalb wird auch nur hier allgemein eine befriedigende Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Ionisierungsenergien sowie eine lineare Abhängigkeit zwischen Verschiebung und berechneter Ladung des Atoms gefunden^[84] (Abb. 7). Es ist zu erwarten, daß hier die Verwendung eines Röntgenmonochromators

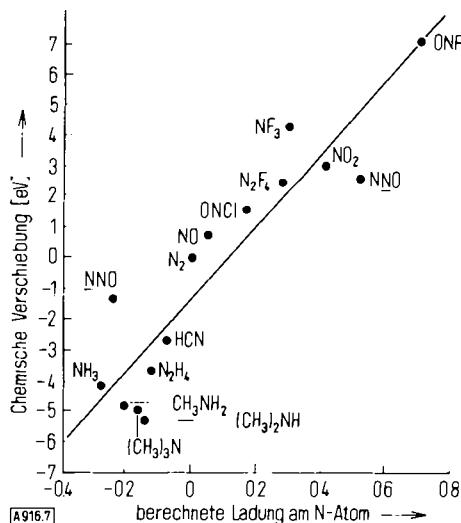


Abb. 7. Korrelation von Verschiebungswerten mit berechneter Ladung am N-Atom (gasförmige Verbindungen, Bezugssubstanz: N_2) nach [84].

[*] Während der Drucklegung dieser Arbeit ergab sich die Gelegenheit, am Hewlett-Packard-Spektrometer mit Röntgenmonochromator Probenmessungen durchzuführen. In einigen Fällen konnten dabei Halbwertsbreiten von 0.8 eV an N-1s-Linien erzielt werden.

zu einer deutlichen Verbesserung des Auflösungsvermögens führt, sobald das Intensitätsproblem (z. B. durch geeignete Detektoren oder Einsatz von Röntgenröhren hoher Leistung) gelöst ist^[84].

3.3. Anwendungsbeispiele

In Abb. 8 sind die N-1s-Ionisierungsenergien einiger N-Verbindungsklassen zusammengestellt, und zwar nach abnehmender Elektronendichte am N-Atom geordnet

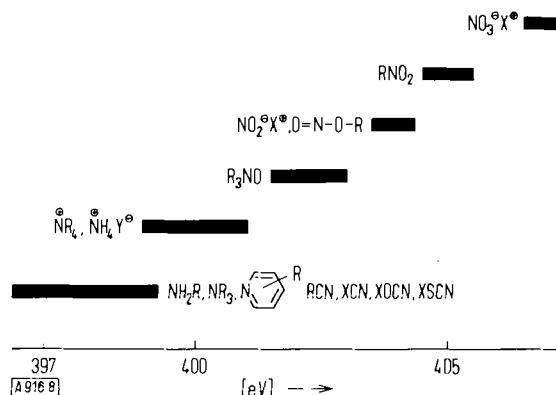


Abb. 8. N-1s-Ionisierungsenergien verschiedener Strukturtypen.

(Bezugssubstanz: $\text{KNO}_3 = 407.0$ eV). Es geht daraus hervor, daß sich z. B. Nitrogruppen oder N-Oxide deutlich von dreiwertigem Stickstoff in N-H- oder N-C-Bindungen unterscheiden. Abbildung 9 zeigt als Beispiel das Spektrum

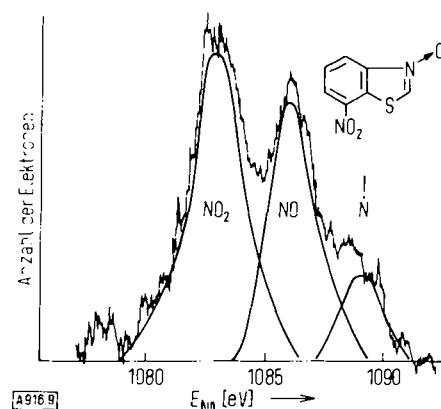


Abb. 9. N-1s-Photoelektronenspektrum von 7-Nitrobenzthiazol-N-oxid. Die mit dem Ausrufzeichen versehene Bande entsteht während der Bestrahlung (Al-K₂) durch O-Abspaltung.

von 7-Nitrobenzthiazol-N-oxid. Die Linie bei der niedrigsten kinetischen Energie (höchste Ionisierungsenergie) ist dem Stickstoff in der Nitrogruppe (geringste Elektronendichte) zuzuordnen. Deutlich davon getrennt sind die Linie des N-Oxids und eine dritte Linie, deren Intensität mit der Dauer der Röntgenbestrahlung zunahm, während die der Linie des N-Oxids abnahm. Die Erklärung hierfür ist die Sauerstoffabspaltung infolge Röntgenbestrahlung. Derartige Strahlenschäden werden bei empfindlichen Bindungen gelegentlich beobachtet^[85].

Ein anderes typisches Beispiel ist das N-1s-Spektrum von N-(2-Pyridyl)-p-nitrobenzolsulfonamid^[3, 76] mit drei Li-

nien: die Linie bei der niedrigsten kinetischen Energie gehört wiederum zum Stickstoff in der Nitrogruppe, die bei der höchsten kinetischen Energie zum Stickstoff im Pyridin. Dagegen unterscheidet sich die Ionisierungsenergie des Aminostickstoffs im 4-Amino-4'-nitroazobenzol^[3] nur wenig von der des Azostickstoffs, so daß im Signalbereich des drieiwertigen Stickstoffs eine etwas verbreiterte unsymmetrische Linie auftritt. Beim 4-Aminobenzolsulfonamid^[3] tritt nur eine scharfe N-1s-Linie auf, woraus folgt, daß die Ionisierungsenergien und damit die Elektronendichten für die Amino- und Sulfonamid-Stickstoffatome gleich sind. Umgekehrt weisen die beiden um 4 eV getrennten Linien beim $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ^[86] auf zwei deutlich verschiedene Stickstoffatome im Ion $\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$ hin.

Auch bei Komplexen ist eine grobe Zuordnung der Ionisierungsenergien möglich, z. B. beim *trans*-[Co(NH₂CH₂-CH₂-NH₂)₂(NO₂)₂]NO₃^[86]. Um jedoch Feinheiten der Bindung aus den Spektren herauszulesen, ist eine sorgfältige Kalibrierung sowie die Messung einer ausreichenden Zahl von Vergleichssubstanzen notwendig. So zeigten *Hendrickson, Hollander* und *Jolly*^[86], daß die Ionisierungsenergien für NH₃-Liganden in Co(III)-, Rh(III)-, Ir(III)- und Cr(III)-Komplexen der des Ammonium-Ions im NH₄NO₃ entsprechen. Dagegen sind die Ionisierungsenergien für NaNO₂ und koordinativ gebundenes NO₂ näherungsweise gleich. Die gleichen Autoren fanden, daß bei Metallnitrosylcyaniden die CN-Linie konstant bleibt, während sich die NO-Linie verschiebt, was auf die Möglichkeit der Ladungsübertragung durch Rückbindung vom Metall her hinweist.

Der Bereich der quartären N-Verbindungen überschneidet sich kaum mit anderen Signalbereichen (Abb. 8). *Jack* und *Hercules*^[83] haben durch sehr sorgfältige Messungen gezeigt, daß die N-1s-Ionisierungsenergie für Tetraalkylammonium-Verbindungen vergleichbar mit der entsprechender Pyridine, jedoch größer als bei analogen mehrkernigen aromatischen Verbindungen ist. Um die Einflüsse von Substituenten am Ring zu ermitteln, wurden innerhalb der Gruppen der Pyridinium- und Tetraalkylammonium-Salze auch die Einflüsse der Anionen und des Madelung-Potentials berücksichtigt.

Da die chemische Verschiebung von der Elektronendichte am N-Atom abhängt, ist ESCA sehr gut zum Nachweis polarer Strukturen geeignet, wie sie z. B. bei Aziden und

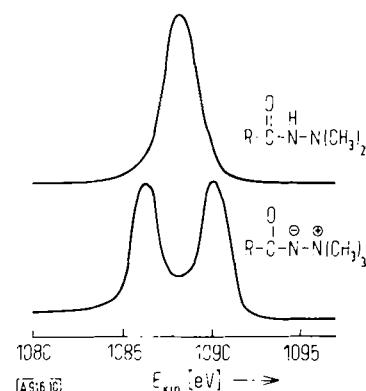


Abb. 10. N-1s-Photoelektronenspektrum eines Hydrazids und eines Amin-imids (Ammonio-imidats).

Amin-imiden (vgl. Abb. 10) auftreten. Die Differenz der Ionisierungsenergien beim Amin-imid ist direkt ein Maß für die Lokalisierung der Ladungen an den einzelnen N-Atomen. Die N-1s-Ionisierungsenergie des entsprechenden Hydrazids liegt genau zwischen den beiden Werten für das Amin-imid. Analoges gilt allgemein für den Nachweis von Ladungstrennungen bei mesoionischen Verbindungen^[87]. Wird beim Übergang zum Salz die negative Ladung von einem andern Ion übernommen, so reduziert sich die Differenz der Ionisierungsenergien auf den Unterschied zwischen partiell positivem und neutralem N-Atom^[88].

Die Intensität der N-1s-Linie ist ein Maß für die Zahl der N-Atome in der erfaßten Oberflächenschicht. Mit Hilfe von Eichmessungen kann der N-Gehalt einer Probe ohne besonderen Aufwand mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent bestimmt werden. Da die Wechselwirkung mit dem Röntgenquant im wesentlichen eine Atomeigenschaft ist, sind Matrixeffekte im allgemeinen klein. Sie machen sich höchstens durch Beeinflussung der Austrittstiefe der Elektronen bemerkbar. Dies bedeutet, daß beim Auftreten mehrerer Linien infolge verschiedener Bindungszustände die Intensität jeder Linie der Zahl der N-Atome im betreffenden Zustand entspricht.

Am Rande sei vermerkt, daß die Verschiebungen nicht nur zum Zwecke der Strukturaufklärung sorgfältig untersucht werden. In der Oberflächenanalyse mit ESCA (z. B. beim Studium der Katalyse) sind sie die Grundlage zur Identifizierung von Verbindungen^[85, 89].

4. Vergleich der Methoden

Tabelle 5 gibt eine vergleichende Übersicht über die drei beschriebenen Methoden. Es sind hier nur die für die spektroskopische Strukturaufklärung relevanten Daten angeführt. Die Tabelle soll unter Berücksichtigung der jeweiligen Problemstellung und der Art des zu untersuchenden Materials eine sinnvolle Auswahl oder Kombination der drei Methoden erleichtern. Liegt z. B. von einer zu untersuchenden Substanz genügend reines und gut kristallisiertes Material vor, so dürfte die Kernquadrupolresonanz bezüglich des Aufwandes die Methode der Wahl sein. Bei geringeren Substanzmengen, die jedoch flüssig oder in Lösung vorliegen müssen, kommt der Kernresonanz steigende Bedeutung zu. Ob die ¹⁴N- oder ¹⁵N-Resonanz untersucht werden soll, ist eine Frage des zu tolerierenden Aufwandes, wobei wegen des günstigen Verhältnisses von Verschiebungsbereich/Linienbreite der ¹⁵N-Resonanz im Zweifelsfalle der Vorzug zu geben ist. Da dieses Verhältnis beim ESCA-Verfahren sehr ungünstig ist, können mit diesem Verfahren rasch nur grobe Strukturinformationen gewonnen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß an Menge und Reinheit des Materials die geringsten Anforderungen gestellt werden.

Im Prinzip liefern die drei Methoden alle notwendigen Strukturinformationen über den Stickstoff. Der Aufwand kann jedoch wesentlich geringer werden, wenn man bereits durch die Bindungspartner indirekt über Informationen verfügt. Solche indirekten Informationen liefern die übli-

Tabelle 5. Vergleichende Übersicht der beschriebenen Methoden.

| Methode | Meßdaten, gemessene Größen | Aussagen für die Strukturaufklärung | Verschiebungsbereich Linienbreite | Erforderliche Substanzmenge | Reinheit der Probe | Aggregatzustand | Meßdauer |
|---------------------|---|---|-----------------------------------|--|------------------------------------|--|--------------------------------|
| ¹⁴ N-NQR | Linienfrequenzen, „chemische Verschiebungen“ | Größe und Symmetrie des Feldgradienten, ionischer Bindungscharakter, s-Hybridisierung, Mehrfachbindungsanteil | ca. 5000 | 5-10 g | 99-100%; gute Kristallisierbarkeit | kristallin, pulverförmig (ggf. Abkühlung auf 77°K) | pro Linie 1-10 Std. |
| ¹⁴ N-NMR | Chemische Verschiebungen, Linienbreiten, Kopplungskonstanten mit anderen Kernen | Bindungscharakter, Elektronegativität, Hyperkonjugation, sterische Faktoren | 8 bis 400 | 0.1-1 g | auch Analyse von Gemischen möglich | flüssig, oder in Lösung | min bis Std. |
| ¹⁵ N-NMR | Chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten mit anderen Kernen | Bindungscharakter, Elektronegativität, Hyperkonjugation, sterische Faktoren | ca. 5000 | 0.1-1 g | auch Analyse von Gemischen möglich | flüssig, oder in Lösung | länger als bei ¹⁴ N |
| ESCA | Ionisierungsenergie des N-1s-Niveaus | Elektronendichte in der Umgebung des Kerns, partielle Ladung (Oxidationszustand, Wertigkeit) | ca. 10 | 1 Moleküllage pro 0.5 cm ² ≈ 10 ⁻⁸ g | auch Analyse von Gemischen möglich | fest (gasförmig) | 0.5-1 Std. |

chen spektroskopischen Methoden aber auch z. B. die ³⁵Cl-Kernquadrupolresonanz für N—Cl-Bindungen (siehe Tabelle 2) oder das O-1s-ESCA-Spektrum für N—O-Bindungen.

Eingegangen am 22. März 1972 [A 916]

- [1] E. A. C. Lucken: Nuclear Quadrupole Coupling Constants. Academic Press, London, New York 1969.
- [2] Übersicht: E. F. Mooney u. P. H. Wilson, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.* 2, 125 (1969).
- [3] Übersicht: K. Siegbahn et al., *Ark. Kemi* 28, 257 (1967).
- [4] H. G. Dehmelt u. H. Krüger, *Naturwissenschaften* 37, 111, 398 (1950); *Z. Physik* 129, 401 (1951).
- [5] H. G. Dehmelt, *Z. Physik* 130, 356 (1951).
- [6] C. H. Townes u. B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* 17, 782 (1949); *Phys. Rev.* 78, 346 (1950); *J. Chem. Phys.* 20, 35 (1952); 23, 118 (1955).
- [7] E. G. Brame, Jr., *Anal. Chem.* 43, 35 (1971).
- [8] H. G. Fitzky, GIT-Fachz. Lab. 15, 922, 1100 (1971).
- [9] W. Gordy et al.: *Microwave Spectroscopy*. Wiley New York 1953.
- [10] P. J. Bray u. R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.* 27, 551 (1957); E. I. Fedin u. G. K. Semin, *Zh. Strukt. Khim.* 1, 464 (1960); H. O. Hooper u. P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* 33, 334 (1960).
- [11] E. G. Brame, Jr., *Anal. Chem.* 39, 918 (1967).
- [12] D. B. Roll u. F. J. Biro, *Anal. Chem.* 41, 407 (1969).
- [13] H. G. Fitzky: *Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI*, Heidelberg 1971. Verlag Adam Hilger Ltd, London, 1971, Bd. 1, S. 64.
- [14] E. Schempp u. P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* 49, 3450 (1968).
- [15] H. G. Fitzky u. H. Hoyer, unveröffentlichte Arbeit.
- [16] W. van Bronswyk, *Struct. Bonding*, 7, 87 (1970).
- [17] H. Kopfermann: *Kernmomente*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1956.
- [18] D. Gill et al., *Rev. Sci. Instrum.* 38, 1588 (1967).
- [19] F. N. H. Robinson, *J. Sci. Instrum.* 36, 481 (1959).
- [20] T. Lakshmi Viswanathan et al., *Rev. Sci. Instrum.* 41, 477 (1970).
- [21] E. Schempp u. P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* 46, 1186 (1967).
- [22] N. P. Birjukov, M. G. Woronkov u. I. A. Safin: *Frequenztabellen der Kernquadrupolresonanz* (russ.). Verlag Chirnija, Leningrad 1968.
- [23] V. I. Goldanskii: *The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry*. Consultants Bureau, New York 1964.
- [24] S. L. Segel et al.: *Catalog of Nuclear Quadrupole Interactions and Resonance Frequencies in Solids*. Iowa State University, 1962, Teil I.
- [25] DMS-Literaturdienst NMR-EPR-NQR (bis 1968). Verlag Chemie, Weinheim.
- [26] A. Colligiani et al., *J. Chem. Phys.* 52, 5022 (1970); A. Matzkanin et al., *ibid.* 44, 4171 (1966).
- [27] J. D. Roberts et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 5564 (1964); *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 51, 735 (1964).
- [28] E. B. Baker, *J. Chem. Phys.* 37, 911 (1962).

- [29] J. D. Baldeschwieder u. E. W. Randall, *Proc. Chem. Soc.* 1961, 303.
- [30] E. D. Becker, R. B. Bradley u. T. Axenrod, *J. Magn. Resonance* 4, 136 (1971).
- [31] E. D. Becker, *J. Magn. Resonance* 4, 142 (1971).
- [32] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* 91, 303 (1953).
- [33] M. Karplus u. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 38, 374 (1963).
- [34] J. E. Kent u. E. L. Wagner, *J. Chem. Phys.* 44, 3530 (1966).
- [35] A. Saika u. C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* 22, 26 (1954).
- [36] B. E. Holder u. M. P. Klein, *J. Chem. Phys.* 23, 1956 (1955).
- [37] D. Heribson-Evans u. R. E. Richards, *Mol. Phys.* 8, 19 (1964).
- [38] P. Hampson u. A. Mathias, *Mol. Phys.* 11, 541 (1966).
- [39] M. Witanowski et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2569 (1964).
- [40] M. Witanowski u. H. Januszewski, *J. Chem. Soc. B* 1967, 1062.
- [41] J. B. Lambert u. J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 4087 (1965).
- [42] G. Olah u. T. E. Kiessy, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4666 (1968).
- [43] G. Olah u. A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6087 (1968).
- [44] R. J. Chuck, D. G. Gillies u. E. W. Randall, *Mol. Phys.* 16, 121 (1969).
- [45] A. K. Bose u. J. Kugajevsky, *Tetrahedron* 23, 1489 (1967).
- [46] B. Sunner, L. H. Piette u. W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* 38, 681 (1960).
- [47] A. J. R. Bourn u. E. W. Randall, *J. Mol. Spectrosc.* 13, 29 (1964).
- [48] R. L. Lichten u. J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5218 (1971).
- [49] J. D. Ray, L. H. Piette u. H. D. Hollis, *J. Chem. Phys.* 29, 1022 (1958).
- [50] W. Beck u. E. Schuierer, *J. Organometal. Chem.* 3, 55 (1965).
- [51] C. Grundmann u. J. M. Dean, *J. Org. Chem.* 30, 2809 (1965).
- [52] O. W. Howarth, R. E. Richards u. L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1964, 3335.
- [53] M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein u. G. Navon, *Inorg. Chem.* 4, 358, 361 (1965).
- [54] B. M. Schmidt, L. C. Brown u. D. Williams, *J. Mol. Spectrosc.* 2, 539 (1958).
- [55] R. Bramley, B. N. Figgis u. R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. A* 1967, 861.
- [56] W. Becker u. W. Beck, *Z. Naturforsch.* 25b, 101 (1970).
- [57] J. P. Hunt, H. W. Dodgen u. F. Klamberg, *Inorg. Chem.* 2, 478 (1963).
- [58] A. Mathias, *Mol. Phys.* 12, 381 (1967).
- [59] P. Hampson u. A. Mathias, *Chem. Commun.* 1967, 371.
- [60] F. W. Wehrli, W. Giger u. W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 54, 229 (1971).
- [61] G. O. Dudek u. E. P. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 4283 (1964).
- [62] G. O. Dudek u. E. P. Dudek, *Chem. Commun.* 1965, 464.
- [63] G. O. Dudek u. E. P. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 2407 (1966).
- [64] G. O. Dudek u. E. P. Dudek, *Tetrahedron* 23, 3245 (1967).
- [65] E. D. Becker, H. T. Miles u. R. B. Bradley, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5575 (1965).
- [66] A. K. Bose u. J. Kugajevsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 2325 (1966).
- [67] J. P. Kintzinger u. J. M. Lehr, *Chem. Commun.* 1967, 660.
- [68] T. Axenrod et al., *Chem. Commun.* 1968, 702.
- [69] T. Axenrod et al., *Tetrahedron Lett.* 1968, 5293.
- [70] T. Axenrod et al., *Tetrahedron Lett.* 1969, 401.
- [71] T. Axenrod et al., *Tetrahedron Lett.* 1969, 1397.
- [72] H. Saito, Y. Yoshizawa, Y. Tanaka u. K. Nukada, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3677.

- [73] *Y. Yoshizawa, H. Saito u. K. Nakada*, persönliche Mitteilung.
- [74] *K. Siegbahn et al.*: ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almquist u. Wiksell, Uppsala 1967.
- [75] *K. Siegbahn et al.*: ESCA applied to free Molecules. North Holland, Amsterdam, London 1969.
- [76] *C. Nordling*, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).
- [77] *J. C. Helmer u. N. H. Weichert*, Appl. Phys. Lett. 13, 266 (1968).
- [78] *C. Nordling, E. Sokolowski u. K. Siegbahn*, Phys. Rev. 105, 1676 (1957).
- [79] *Y. Baer, P. F. Heden, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling u. K. Siegbahn*, Physica Scripta 1, 55 (1970).
- [80] *Y. Baer, P. F. Heden, J. Hedman, M. Klasson u. C. Nordling*, Solid State Commun. 8, 1479 (1970).
- [81] *A. Medera u. R. Moody*, Vortrag, Pittsburgh Conference for Analytic-al Chemistry and Applied Spectroscopy (1970).
- [82] *W. Bremser*, persönliche Mitteilung.
- [83] *J. J. Jack u. D. M. Hercules*, Anal. Chem. 43, 729 (1971).
- [84] *P. Finn, R. K. Pearson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly*, Inorg. Chem. 10, 378 (1971).
- [85] *R. Holm*, GIT-Fachz. Lab. 16, 12, 112 (1972).
- [86] *D. N. Hendrickson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly*, Inorg. Chem. 8, 2642 (1969).
- [87] *M. Patsch u. P. Thieme*, Angew. Chem. 83, 588 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 569 (1971).
- [88] *J. Hocker u. R. Holm*, unveröffentlichte Messungen; *H. Hagemann u. K. Ley*, Angew. Chem. 84, 1063 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).
- [89] *R. Holm*, Angew. Chem. 83, 632 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 591 (1971).

Zur Chemie der Phenylcyclobutendione

Von Walter Ried und Arthur H. Schmidt^[*]

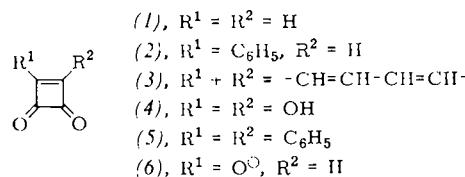
Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag herzlichst zugeeignet

Phenylcyclobutendione zeichnen sich durch leichte Zugänglichkeit und hohe Stabilität aus. Je nach der Natur des in 3-Stellung befindlichen Substituenten R können sie formal als vinyloge Carbonsäureabkömmlinge (R = Halogen, OCH₃, OH, SH) oder als α, β -unge-sättigte Diketoverbindungen (R = H, Alkyl, Aryl) angesehen werden. Ihr reaktives Verhalten rechtfertigt diese Betrachtungsweise. Ringverengungs-, Ringerweiterungs- und Ringöffnungs-reaktionen werden beschrieben.

1. Einleitung

Untersuchungen an dem erst seit kurzem^[1] in unsubstituierter Form bekannten Cyclobutendion (1) beschäftigten sich mit drei charakteristischen Derivaten:

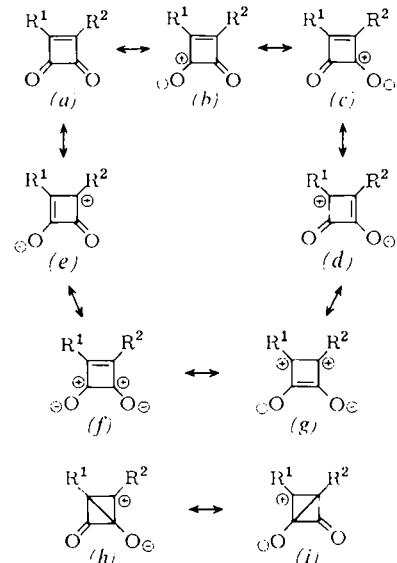
1. dem Phenylcyclobutendion (2),
2. dem Benzocyclobutendion (3),
3. der Quadratsäure (4).



Da über Synthesen und Reaktionen der Quadratsäure^[2, 3] sowie des Benzocyclobutendions^[4, 5] zusammenfassende Berichte neueren Datums vorliegen, stellen wir hier die Phenylcyclobutendione^[6] in den Mittelpunkt der Betrachtungen.

2. Stabilität der Cyclobutendione

Einfache LCAO-MO-Berechnungen führen zu dem Ergebnis, daß Cyclobutendion (1) über eine Delokalisierungsenergie von 1.24 β verfügen sollte^[7]. In Abhängigkeit von den Substituenten in Stellung 3 und 4 erhöht sich die-



[*] Prof. Dr. W. Ried und Dr. A. H. Schmidt [**]

Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7 9

[**] z. Z. Department of Chemistry, Columbia University
New York, N.Y. 10027 (USA)