

Nach 45 Min. läßt man abkühlen und bringt das rote Harz durch Reiben mit Äthanol zur Kristallisation. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Essigester sind 0.9 g rötlichviolette Kristalle vom Schmp. 122–123° erhältlich.

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$  (281.1) Ber. Cl 25.22 N 9.96 Gef. Cl 24.53 N 9.70

Aus dem in Äthanol unlöslichen Rückstand lassen sich durch Extraktion mit Propanol 0.4 g eines dunkelroten, watteartigen Produktes isolieren; Schmp. 245° (Zers.).

$C_{23}H_{18}N_4O_2$  (382.3) Ber. C 72.28 H 4.74 N 14.66 O 8.37  
Gef. C 71.74 H 4.80 N 14.70 O 8.64

*5-Oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-cumarin (XIIIa):* 7 g (0.056 Mol)  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrolein werden mit 2.8 g Dimedon (0.02 Mol) in 4 ccm Methanol wie oben zur Reaktion gebracht. Man hält die HCl-Entwicklung etwa 20 Min. in Gang, worauf das ölige Reaktionsprodukt beim Abkühlen erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton ergibt die Vak.-Sublimation bei 100° Badtemp./0.1 Torr 1.3 g gelbliche Nadeln; Schmp. 93°.

$C_{11}H_{12}O_3$  (192.2) Ber. C 68.73 H 6.30 Gef. C 68.69 H 6.42

Aus der Mutterlauge von XI b ließen sich nach Abtrennung einer Zwischenfraktion 0.4 g desselben Produktes isolieren, die aus Methanol umkristallisiert wurden.

*2-Hydroxy-5-oxo-7.7-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (XIV):* 1 g XIIIa und 1 g Ammoniumacetat werden in 4 ccm Eisessig 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Der beim Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Methanol oder viel Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.8 g farblose Nadeln; Schmp. 276°.

$C_{11}H_{13}NO_2$  (191.2) Ber. C 69.16 H 6.86 N 7.36 Gef. C 68.90 H 7.08 N 7.36

KARL BRÄNDLE, MARTIN SCHMEISSER und WOLFGANG LÜTTKE

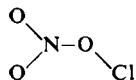
### Infrarot-Spektrum und Struktur des $NO_3Cl$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 20. Juni 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. K. W. Merz zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Analyse des Infrarotspektrums der gasförmig aufgenommenen Substanz  $NO_3Cl$  ergibt, daß dieser die Struktur



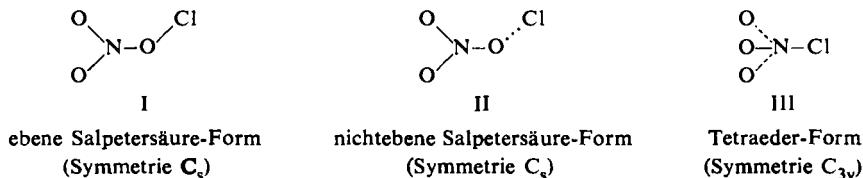
zukommt, wobei die  $O_2NO$ -Gruppe mit Sicherheit, wahrscheinlich aber das ganze Molekül eben gebaut ist.

Nachdem kürzlich die Substanz  $NO_3Cl$  unabhängig von H. MARTIN und T. JACOBSEN<sup>1)</sup>, sowie von M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE<sup>2)</sup> erstmals in reiner

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 67, 524 [1955]; Z. physik. Chem. N. F. 17, 375 [1958].

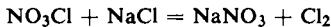
<sup>2)</sup> Angew. Chem. 69, 780 [1957].

Form dargestellt und ihre wichtigsten chemischen Umsetzungen untersucht worden waren, erschien es uns im Rahmen dieser Arbeiten von großem Interesse, die genaue chemische Struktur dieser Substanz kennenzulernen, um hieraus nach Möglichkeit ein vertieftes Verständnis für ihre chemischen Reaktionsweisen zu gewinnen. Auf Grund der üblichen Valenzregeln lassen sich für das  $\text{NO}_3\text{Cl}$  eine Reihe von Strukturformeln angeben, von denen hier nur die folgenden drei (I, II, III) als diskutabel in Betracht gezogen werden sollen:



Für das  $\text{NO}_3\text{F}$ , das von G. H. CADY<sup>3,3a)</sup> in Substanz dargestellt wurde, wird von L. PAULING und L. O. BROCKWAY<sup>4)</sup> auf Grund von Elektronenbeugungsmessungen am Dampf der Substanz die Form II angenommen, wobei die  $\text{NOF}$ -Ebene senkrecht zur  $\text{ONO}_2$ -Ebene stehen soll. Andererseits ist für die Salpetersäure sowohl im kristallisierten<sup>5)</sup> als auch im gasförmigen Zustand<sup>6)</sup> durch Röntgen- bzw. Elektronen-Beugungsmessungen eine ebene Struktur festgestellt worden. Der für das chemische Reaktionsverhalten wohl wesentlichste Unterschied liegt darin, daß bei I und II das Chloratom mit einem Sauerstoffatom, bei III dagegen mit einem Stickstoffatom verknüpft ist. Um zwischen diesen und sonst noch diskutierbaren Formen des  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Moleküls zu unterscheiden, haben wir das IR-Spektrum des gasförmigen und des in  $\text{CCl}_4$  gelösten  $\text{NO}_3\text{Cl}$  aufgenommen; hierüber soll im folgenden berichtet werden. Bei der Diskussion unserer Experimentalbefunde konnten wir das von SKIENS und CADY<sup>3)</sup> publizierte Spektrum des  $\text{NO}_3\text{F}$  sowie die Spektren anderer evtl. verwandter Verbindungen zum Vergleich heranziehen.

**Experimentelles:** Die Substanz wurde nach der Vorschrift von W. FINK<sup>7)</sup> dargestellt. Bei der Messung der gasförmigen Substanz in einer Küvette mit 9 cm Schichtdicke stellten wir beim einfachen Beschicken der Küvette sehr rasch eine Reaktion des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  mit den NaCl-Fenstern gemäß



fest, was an der Ausbildung der z. T. sehr intensiven Banden des Nitrat-Ions bei 1390 und 830/cm leicht zu erkennen war. Wir versuchten bei weiteren Aufnahmen, die Küvettenfenster durch Überziehen mit sehr dünnen Teflon-Folien oder Polyäthylen-Folien vor dem Angriff des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  zu schützen, doch war diese Maßnahme nicht sehr erfolgreich. Erst als wir zu einer Strömungsmethode übergingen und im Stickstoffstrom aus einem gekühlten Vorratsgefäß ständig frisches gasförmiges  $\text{NO}_3\text{Cl}$  in und durch die Küvette führten, wurde eine für die Messung ausreichende  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Konzentration in der Küvette erreicht. Freilich konnte die  $\text{NaNO}_3$ -Bildung an den Fenstern nicht ausgeschlossen werden, so daß die Banden des Nitrat-

<sup>3)</sup> G. H. CADY, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2635 [1934].

<sup>3a)</sup> W. E. SKIENS und G. H. CADY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5640 [1958].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **59**, 13 [1937].

<sup>5)</sup> V. LUZZATI, Acta crystallogr. [London] **4**, 120 [1951].

<sup>6)</sup> L. R. MAXWELL und V. M. MOSLEY, J. chem. Physics **8**, 738 [1940].

<sup>7)</sup> W. FINK, Dissertat. Univ. München 1956.

Ions im Spektrum (Abbild. 1) miterschienen. Die verdünnte Lösung in  $\text{CCl}_4$  (Abbild. 2) ließ sich dagegen ohne besondere Schwierigkeiten vermessen, wenn beim Herstellen und Einfüllen auf möglichst weitgehenden Feuchtigkeitsausschluß geachtet wurde. Für die Messungen standen uns ein Perkin-Elmer- und ein Leitz-Doppelstrahlpektrometer zur Verfügung.

#### KRITERIEN FÜR DIE SPEKTROSKOPISCHE STRUKTURBESTIMMUNG

Die spektroskopische Unterscheidung der drei Molekülfomren benutzt einerseits die bei verschiedenartiger Molekülsymmetrie durch die Auswahlregeln bereitgestellten allgemeinen Kriterien<sup>8)</sup> (Bandenzahl, Bandenform, relative Intensität), andererseits das eventuelle Auftreten von charakteristischen Gruppenfrequenzen, sofern diese auf Grund bestimmter „Bauelemente“ (z.B.  $\text{NO}_2$ -Gruppe) der betr. Molekülfom erwartet werden können. Im Optimalfalle einer völlig sicheren Entscheidung sollte sich das Spektrum des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  zudem in die Reihe der Spektren eng verwandter Substanzen vollständig einpassen lassen.

Als fünfatomiges Molekül besitzt das  $\text{NO}_3\text{Cl}$  neun Normalschwingungen. Diese sind für die Formen I und II ( $C_s$ -Symmetrie) sämtlich im Infrarot- und im Raman-Spektrum mit Frequenzkoinzidenz zu erwarten. Für die Form I, bei der sämtliche Atome in der Symmetrieebene liegen, sind sieben ebene Schwingungen der Klasse A' und zwei nichtebene Schwingungen der Klasse A'' zu erwarten. Bei der Form II fallen die Atome NOCl in die Symmetrieebene; diese halbiert den ONO-Winkel. Hier ist mit sechs A'- und drei A''-Schwingungen zu rechnen. Liegt das Molekül dagegen in der Form III vor, so hat es  $C_{3v}$ -Symmetrie; hier sollten im IR- und Raman-Spektrum nur sechs Frequenzen (davon drei totalsymmetrische A<sub>1</sub>- und drei entartete E-Schwingungen) zu beobachten sein.

Außer in der Anzahl der beobachteten Banden sollten sich die drei Molekülfomren bei Messung der gasförmigen Substanz auch in der sog. Rotationskontur unterscheiden<sup>8)</sup>: I und II haben als asymmetrische Kreiselmoleküle drei verschiedene Trägheitsmomente und sollten somit zu Banden vom A-, B- und C-Typ Anlaß geben<sup>9)</sup>, während III als symmetrischer Kreisel nur zwei verschiedene Bandentypen (sog. Parallel- und Senkrecht-Banden) erwarten läßt.

Als weiteres wesentliches Kriterium kann die Form der Normalschwingungen dienen, wenn sie zu charakteristischen Gruppenfrequenzen Anlaß gibt<sup>9)</sup>. Hierzu ist der Vergleich des  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Spektrums mit den Spektren solcher Substanzen wertvoll, die in ihrem Bau entweder der Form I (z. B.  $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{DO}\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ ) oder der Form III (z. B.  $\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Cl}\cdot\text{CF}_3$ ) entsprechen. Prognosen über die zu erwartenden Frequenzwerte lassen sich dabei aus den Spektren einfacher Moleküle gewinnen, welche die betr. Bindungen enthalten.

Wenden wir alle diese Kriterien auf das IR-Spektrum des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  an, dessen Zahlwerte in Tab. 1 zusammengestellt sind, so folgt eindeutig, daß diese Substanz unter

<sup>8)</sup> Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband (J. Springer-Verlag, Berlin 1938); K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren (Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 9, Akadem. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943); G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (van Nostrand Co., New York 1945).

<sup>9)</sup> L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution (übersetzt von W. Brügel, Dr. D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955).

Tab. 1. Infrarotabsorptionsbanden des NO<sub>3</sub>Cl und des NO<sub>3</sub>F<sup>3)</sup>

Dampf	NO <sub>3</sub> Cl Lösung in CCl <sub>4</sub>	Zuordnung	NO <sub>3</sub> F Dampf	Zuordnung
3559	1	3760 0		
3448	0	3484 2	2 · 1739 = 3478	
		3125 0		
2976		2985 3		2985 4
2841				
2725				
2571	0	2564 1	2 · 1287 = 2574	2564 2
		2330 0		
2294	0	2283 0	565 + 1739 = 2304	
		2053 0	797 + 1287 = 2084	
		1984 0	230 + 1739 = 1969	1923 3
1850	1	1838 1	565 + 1287 = 1852	
1745				
1739	10	1724 9	$\omega_{as}(NO_2)$	1776 10 (B) $\omega_{as}(NO_2)$
1723		1689 4	797 + 876 = 1673	
		1412 1	2 · 706 = 1412	1605 2 2 · 806 = 1612
		1355 2	565 + 797 = 1362	1406 4 2 · 708 = 1416
1302				1360 6
1294	10	1287 10	$\omega_s(NO_2)$	1310 10 (A) $\omega_s(NO_2)$
1285				
1239	7 sh	1241 1	797 + 440 = 1237	1250 sh
1193	5 sh			
1124	3 sh	1103 0	2 · 565 = 1130	1081 2 2 · 540 = 1080
994			230 + 889 = 1119	
987	4	981 2	?	
			932	
			929 9	(B) $\omega(O-F)$
			916 8	2 · 460 = 920
896				
879	9	889 3	2 · 440 = 880	
867			$\omega(O-N)$	
842				
814				806 10 (A) $\omega(O-N)$
809	10		$\Gamma(ONO_2)$	
797				
779				
710	2	706 3	$\omega(O-Cl)$	741
565	6		$\Delta_s(NO_2)$	708
440	4b		$\Delta_r(NO_2)$	$\Gamma(ONO_2)$

den hier gewählten Versuchsbedingungen *nicht* in der Form III (Tetraeder-Form) vorliegt, sondern daß im freien Molekül mit Sicherheit das Cl-Atom mit einem der Sauerstoffatome verknüpft ist. Zwischen den Möglichkeiten I und II läßt sich noch nicht völlig sicher unterscheiden, doch sprechen die verfügbaren Argumente eher für die Form I. Im einzelnen ergibt sich dies aus folgenden Gründen:

1. In dem uns experimentell zugänglichen Frequenzbereich (5000 bis 400/cm) finden sich sieben Banden, die sich durch ihre Lage und ihre Intensität als Grund-

schwingungen ansprechen lassen (vgl. Tab. 2). Wegen der relativ großen Massen der beteiligten Atome müssen unterhalb von 400/cm noch weitere Banden liegen. Die Anzahl der im IR-Spektrum beobachteten Grundschatzschwingungsbanden ist daher für Form III auf jeden Fall zu hoch.

2. Es werden im Gasspektrum drei verschiedene Bandentypen gefunden (vgl. Abbild. 1 und 3). Von diesen hat 1294 A-, 1739 B- und 797 C-Rotationskontur, wie für ein asymmetrisches Kreiselmolekül zu erwarten. Das Entsprechende findet man auch beim Gasspektrum des  $\text{NO}_3\text{F}^{3a})$ .

3. Wenn schon hieraus die Form III ausgeschlossen wird, so wird dies noch nachhaltiger unterstrichen durch das Auftreten der beiden für die  $\text{R}-\text{O}\cdot\text{NO}_2$ -Gruppierung charakteristischen Valenzschwingungen<sup>10)</sup>  $\omega_s(\text{NO}_2)$  bei 1294 und  $\omega_{as}(\text{NO}_2)$  bei 1739/cm.

Ganz entsprechende Frequenzen finden sich bei  $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$ ,  $\text{DO}\cdot\text{NO}_2^{11)}$ ,  $\text{F}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2^{3a})$ ,  $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2^{12})$  und allen aliphatischen Salpetersäureestern<sup>13)</sup>. Diese Banden haben bei Messung am Gas dort wie hier die durch die Molekülsymmetrie und Schwingungsform geforderte Rotationskontur: die antisymmetrische Frequenz ist stets eine B-, die symmetrische eine A-Bande.

4. Weiterhin typisch ist auch das Auftreten der intensiven Bande bei 797/cm, die im Gasspektrum einwandfrei C-Kontur besitzt. Sie entsteht somit durch eine Normalschwingung, deren Dipolmomentänderung in Richtung größten Trägheitsmomentes, bei Form I also senkrecht zur Molekülebene erfolgt. Da auch diese Bande mit gleicher Kontur bei den oben erwähnten Strukturverwandten in ähnlicher spektraler Lage

Tab. 2. Grundschatzschwingungen des  $\text{NO}_3\text{Cl}$ , des  $\text{NO}_3\text{F}$  und strukturverwandter Verbindungen

Nr.	Schwingungsform	$\text{HO}^*$ <sup>11)</sup>	$\text{DO}^*$ <sup>11)</sup>	$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}^*$ <sup>12)</sup>	$\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{O}^*$ <sup>13)</sup>	$\text{F}\cdot\text{O}^*$ <sup>3)</sup>	$\text{Cl}\cdot\text{O}^*$ cig. Messg.	$[\text{O}\cdot\text{NO}_2]^o$ <sup>14)</sup>
1	$\omega_{as}\text{NO}_2$	1710	1685	1672	1624	1776 B	1724	
2	$\omega_s\text{NO}_2$	1320	1314	1287	1278	1310 A	1285	1390
3	$\omega\text{O}\cdot\text{N}$	886	888	854	858	806 A	876	1050
4	$\omega\text{X}\cdot\text{O}$	3560	2627	1017	1012	932 (B?)	711	—
5	$\Delta_s\text{NO}_2$	680	670	578 (?)	566 576	n. b.	565	720
6	$\Delta_r\text{NO}_2$	583	543	657	650	n. b.	ca. 440?	
7	$\Delta\text{XON}$	1335	1014	340	382	n. b.	ca. 230?	
8	$\Gamma\text{O}\cdot\text{NO}_2$	765	762	759	n. b.	708 C	797	830
9	$\Gamma(\tau)$	465	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	—

Die mit \* versehenen Formeln sind durch  $\text{NO}_2$  zu erweitern.

<sup>10)</sup> L. J. BELLAMY, I. c. 9), S. 231.

<sup>11)</sup> H. COHN, C. K. INGOLD und H. G. POOLE, J. chem. Soc. [London] 1952, 4272.

<sup>12)</sup> J. C. D. BRAND und T. M. CAWTHON, J. Amer. chem. Soc. 77, 319 [1955].

<sup>13)</sup> H. WITTEK, Z. physik. Chem., Abt. B 52, 153 [1942].

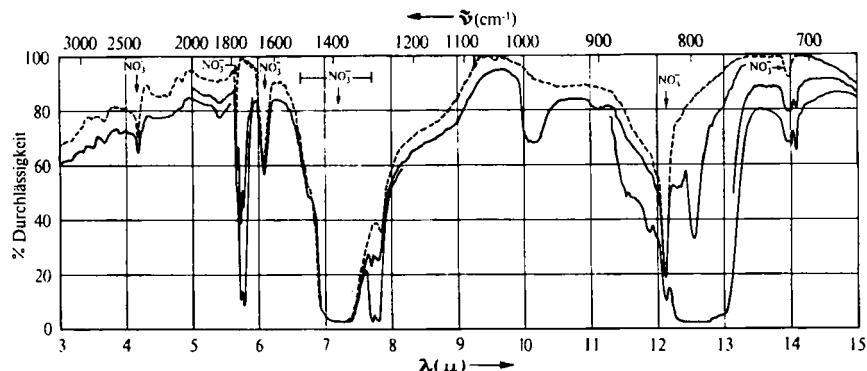


Abbildung. 1. Infrarotspektrum des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  im Gaszustand ( $\text{NaCl}$ -Prisma). Die Banden des Nitrat-Ions sind gesondert markiert. Schichtdicke: 9 cm, Raumtemperatur

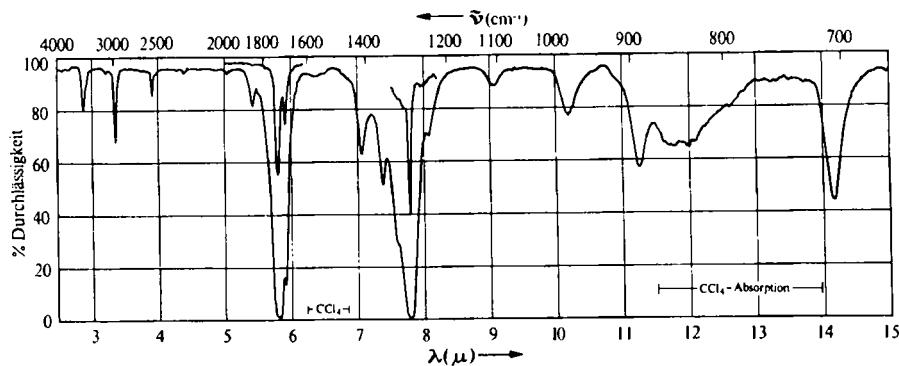


Abbildung. 2. Infrarotspektrum des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung ( $\text{NaCl}$ -Prisma). Konzentration: nicht bestimmt; Schichtdicke: 0.5 mm und 0.045 mm

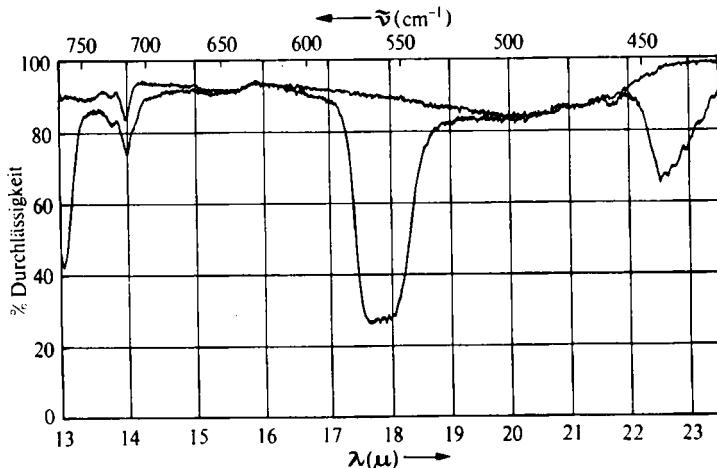


Abbildung. 3. Infrarotspektrum des gasförmigen  $\text{NO}_3\text{Cl}$  ( $\text{KBr}$ -Prisma)  
Schichtdicke: 9 cm, Raumtemperatur

gefunden wird, ist auch für das  $\text{NO}_3\text{Cl}$  eine ebene Atomanordnung, d. h. Form I sehr wahrscheinlich. Die Schwingung entspricht der nichtebenen Deformation des Nitrat-Ions bei  $830/\text{cm}^{14)}$ .

5. Die Aufgliederung der Normalschwingungen des  $\text{NO}_3\text{Cl}$  nach ihrer Bewegungsform fordert (sofern man von der sicherlich nicht allzustarken Schwingungskoppelung absieht) ferner je eine N—O- und eine O—Cl-Valenzschwingung. Die erste findet sich durch Vergleich mit den Spektren der unter 3. erwähnten verwandten Substanzen hier bei  $879/\text{cm}$  als A-Bande. Eine Prognose für die Lage der O—Cl-Frequenz erhält man aus der Lage der entsprechenden Schwingung von  $\text{HO}-\text{Cl}$ ,  $\text{DO}-\text{Cl}$  ( $739/\text{cm}^{15})$  und von Alkylhypochloriten  $\text{R}\cdot\text{O}-\text{Cl}$  (ca.  $685/\text{cm}^{16})$ . Danach muß im  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Spektrum die Bande bei  $712/\text{cm}$  (wahrscheinlich zum B-Typ gehörig) als  $\omega(\text{O}-\text{Cl})$  angesprochen werden. Beim  $\text{NO}_3\text{F}$  liegen die entsprechenden Banden bei  $806/\text{cm}$  (A-Bande) und bei  $932/\text{cm}$  (B-Bande?).

6. Die hier bereits mehrfach angezogene Analogie der Spektren wird (soweit die bisherigen Beobachtungen reichen) vollständig, wenn man die Frequenzwerte der erwähnten Strukturverwandten tabellarisch (Tab. 2) zusammenstellt. Es folgt dann nahezu zwangsläufig die Zuordnung der  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Banden bei  $565$  und bei  $440/\text{cm}$  als symmetrische  $\text{NO}_2$ -Deformation  $\Delta_s(\text{NO}_2)$  und (trotz der nicht klar aufgelösten Rotationskontur) als ebene Pendelschwingung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe  $\Delta_{\text{rock}}(\text{NO}_2)$ . Die noch ausstehende ebene NO—Cl-Knickfrequenz und erst recht die nichtebene Halogen-Torsionsfrequenz  $\tau$  sind auf Grund der Tabellendaten ebenso wie allgemeiner Erfahrungen unterhalb der langwelligen Grenze unseres Meßbereiches (ca.  $400/\text{cm}$ ) zu erwarten und können vorerst allenfalls aus Ober- oder Kombinationsschwingungen indirekt berechnet werden (vgl. dazu Tab. 2).

Damit muß die Form III als endgültig ausgeschlossen und die Form I als gesichert gelten. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß das  $\text{NO}_3\text{Cl}$  stets aus Verbindungen hergestellt wird, die (wie  $\text{Cl}_2\text{O}$  oder  $\text{ClO}_2$ ) schon ihrerseits eine Cl—O-Bindung enthalten. Gegen die Tetraeder-Form III, wie sie z. B. in Analogie zum Perchlorat-Ion für das Perchlorylfluorid  $\text{F}\cdot\text{ClO}_3$  auf Grund des Schwingungsspektrums<sup>17)</sup> als wahrscheinlich angenommen werden kann, läßt sich beim  $\text{NO}_3\text{Cl}$  außer den bereits angeführten Argumenten noch das Folgende anführen: bei tetraedrischer Bindungsrichtung kann der Bindungsgrad der NO-Bindungen sich nicht wesentlich vom Wert 1 unterscheiden; d. h. es wären NO-Frequenzwerte ähnlich wie beim Trimethylaminoxyd<sup>18)</sup> oder wie die C—C- bzw. C—F-Frequenzen des t-Butylchlorids<sup>19)</sup> bzw. des Trifluormonochlormethans<sup>20)</sup> vorauszusetzen — oder mit anderen Worten:

<sup>14)</sup> R. TERANISHI und J. C. DECIUS, J. chem. Physics **21**, 1116 [1953]; J. LECOMTE in: Handbuch der Physik, Bd. **26**, S. 818 (J. Springer-Verlag, 1958).

<sup>15)</sup> K. HEDBERG und R. M. BADGER, J. chem. Physics **19**, 508 [1951].

<sup>16)</sup> R. FORT, J. FAVRE und L. DENIVELLE, Bull. Soc. chim. France **1955**, 534.

<sup>17)</sup> D. R. LIDE und D. E. MANN, J. chem. Physics **25**, 1128 [1956]; R. P. MADDEN und W. S. BENEDICT, ebenda **25**, 594 [1956].

<sup>18)</sup> J. T. EDSELL, J. chem. Physics **4**, 1 [1936]; **5**, 225 [1937]; L. KAHOVEC, Anz. Akad. Wiss. Wien 1946.

<sup>19)</sup> N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **46**, 527 [1950]; J. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 341 [1940].

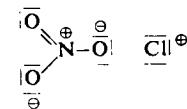
<sup>20)</sup> W. F. EDGEELL und C. E. MAY, J. chem. Physics **22**, 1808 [1954].

das Auftreten der  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Banden bei 1294 und vor allem 1739/cm wäre dann nicht zu verstehen.

Demgegenüber läßt sich aus den Daten der Tab. 2, besonders durch Vergleich der Werte für das  $\text{NO}_3\text{Cl}$  und das  $\text{NO}_3\text{F}$  eine Aussage über den Bindungszustand dieser Substanzen gewinnen, der nochmals die Form I als zutreffend erweist und zudem einen Ausblick auf ihr Reaktionsvermögen erlaubt. Formal kann man sich die Verbindungen  $\text{NO}_3\text{X}$  durch Angliederung eines Ions  $\text{X}^\ominus$  an ein Sauerstoffatom eines Nitrat-Ions aufgebaut denken. Dabei geht die hohe Symmetrie ( $D_{3h}$ ) des Nitrat-Ions verloren und es entsteht ein Molekül der Symmetrie  $C_s$ . Spektroskopisch hat dies eine Aufspaltung der beiden entarteten Frequenzen des Nitrat-Ions bei 1390 bzw. 750/cm in je zwei neue Banden bei ca. 1300 und 1700/cm bzw. ca. 650 und 550/cm zur Folge. Von diesen kann nach K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK<sup>21)</sup> die höchste Frequenz als Maß für die Festigkeit der NO-Bindungen der  $\text{O}_2\text{NO}$ -Gruppe angesehen werden; die N—O-Frequenz bei ca. 850/cm charakterisiert diejenige der N—O-Bindung, während die  $\Gamma$ -Frequenz bei ca. 750/cm ein Ausdruck für die Stabilität der ebenen Anordnung des Moleküls, besonders der  $\text{O}_2\text{NO}$ -Gruppierung und damit für die Mesomerie in dieser ist. Dies letztere wurde neuerdings von W. KUTZELNIGG<sup>22)</sup> an einem größeren, in sich geschlossenen Spektrenmaterial bestätigt. Betrachtet man nun den Gang dieser drei Frequenzen bei den Substanzen der Tab. 2, so zeigt sich, daß die Bindungsverhältnisse der Salpetersäure und des Methylnitrats sich offenbar nur unwesentlich unterscheiden, insbesondere sind ihre  $\Gamma$ -Frequenzen praktisch gleich.

Beim  $\text{NO}_3\text{Cl}$  finden wir dagegen trotz der größeren mitschwingenden Masse des Cl-Atoms für alle drei Frequenzen  $\omega_{as}\text{NO}_2$ ,  $\omega\text{O—N}$ ,  $\Gamma\text{NO}_3$  höhere Frequenzen als bei der Salpetersäure und dem Methylnitrat; vor allem nähert sich die  $\Gamma$ -Frequenz mit 797/cm schon deutlich derjenigen des Nitrat-Ions (830/cm). Man darf daher wohl beim  $\text{NO}_3\text{Cl}$  einen etwas weitergehenden Bindungsausgleich innerhalb der  $\text{O}_2\text{NO}$ -Gruppe annehmen als bei der Salpetersäure und ihren Alkylestern. Wenn es sich hierbei gewiß auch nur um relativ geringfügige Ladungsverschiebungen handeln wird, so kann man doch mit aller Vorsicht von einer gewissen Tendenz zur „Präformierung“ des Nitrat-Ions im  $\text{NO}_3\text{Cl}$  sprechen, wie sie etwa durch die Beteiligung obenstehender Grenzformel an der Gesamtmesomerie beschrieben werden kann.

Stellt man dem  $\text{NO}_3\text{Cl}$ -Spektrum das des  $\text{NO}_3\text{F}$  gegenüber, so zeigen sich erhebliche Frequenzunterschiede: Die  $\omega_{as}(\text{NO}_2)$ -Frequenz erreicht hier den ungewöhnlich hohen Wert von 1776/cm, was auf die besondere Festigkeit der entsprechenden NO-Bindung hindeutet. Die ON- und die  $\Gamma$ -Frequenz liegen dagegen wesentlich niedriger als beim ungefähr massengleichen Methylnitrat und sogar niedriger als beim schwereren  $\text{NO}_3\text{Cl}$ . Hieraus muß auf einen stärkeren Unterschied der Bindungskräfte in dem Sinne geschlossen werden, daß im  $\text{NO}_3\text{F}$  die beiden „Nitro-Bindungen“ verstärkt, die O—N-Bindung aber gelockert und der Bindungsausgleich innerhalb der  $\text{O}_2\text{NO}$ -Gruppe im Vergleich zum Nitrat-Ion stark vermindert wird. Die O—F-Frequenz entspricht mit 932/cm etwa der antisymmetrischen Frequenz des  $\text{F}_2\text{O}$  mit 928/cm<sup>23)</sup>.



<sup>21)</sup> Acta physica austriaca 1, 297 [1946]. <sup>22)</sup> Diplomarb., Univ. Freiburg i. Br. 1958.

<sup>23)</sup> H. J. BERNSTEIN und J. POWLING, J. chem. Physics 18, 685 [1950]; E. A. JONES, J. S. KIRBY-SMITH, P. J. H. WOLTZ und A. H. NIELSEN, ebenda 19, 337 [1951]; L. LANDAU und W. H. FLETCHER, J. Molecular Spectroscopy 4, 276 [1960].

Die hohe Elektronegativität des Fluoratoms führt hier somit zu einer relativen Verteilung der Bindungsfestigkeiten, die eher derjenigen der Nitroverbindungen als der des Nitrat-Ions sich angleicht.  $\text{NO}_3\text{F}$  und  $\text{NO}_3\text{Cl}$  besitzen danach die gleiche Atomanordnung, unterscheiden sich aber deutlich in ihren Bindungseigenschaften. Einen entsprechenden Unterschied zeigen auch die  $\text{NO}_2$ -Frequenzen der Nitrylhalogenide<sup>24)</sup> mit  $\omega_{as}(\text{NO}_2) = 1797$ ,  $\omega_s(\text{NO}_2) = 1306/\text{cm}$  für  $\text{F}\cdot\text{NO}_2$  und mit  $\omega_{as}(\text{NO}_2) = 1685$ ,  $\omega_s(\text{NO}_2) = 1293/\text{cm}$  für  $\text{Cl}\cdot\text{NO}_2$  an, während bei den Nitrosylhalogeniden ein Unterschied zwar noch vorhanden, aber doch weit weniger ausgeprägt ist ( $\omega(\text{NO})$  bei  $\text{F}\cdot\text{NO}$ : 1844, bei  $\text{Cl}\cdot\text{NO}$ : 1800/cm). Es scheint von Interesse, nachzuprüfen, wieweit diese spektroskopischen und bindungstheoretischen Eigenschaften eine Analogie im reaktionschemischen Verhalten finden.

Unser Dank gilt Herrn Prof. R. MECKE für die freundliche Unterstützung, die er unserer Arbeit durch Überlassung von Apparaten und Materialien gewährt hat. Den Herren Dozenten Dr. H. SIEBERT, Clausthal, und Dr. J. JANDER danken wir für eine Diskussion. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die uns überlassenen Substanzen und Geräte zu großem Dank verpflichtet.

<sup>24)</sup> Literaturnachweise bei: W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 976 [1957].

VJEKOSLAV JAGODIĆ

## Darstellung von Monoestern *N*-substituierter Aminomethylphosphonsäuren durch teilweise Verseifung entsprechender Diester

Aus der Abteilung für Strukturchemie und Anorganische Chemie  
des Institutes Rudjer Bošković,  
Zagreb, Bijenička c. 54, Jugoslawien  
(Eingegangen am 20. Juni 1960)

Die leicht zugänglichen Diester von Aminomethylphosphonsäuren sind mit Natron- bzw. Kalilauge zu den Monoestern verseifbar. So wurden hergestellt die Monoäthyl- und Monobutylester der *N,N*-Diäthyl-aminomethylphosphonsäure, der Monoäthylester der  $\alpha$ -Äthylamino-benzylphosphonsäure, ferner die Monoäthyl- und Monooctylester der  $\alpha$ -Anilino-benzylphosphonsäure und ihre Eigenschaften beschrieben. Die *N*-Alkylderivate liegen als Betaine vor, ihre wäßrigen Lösungen sind neutral und sie geben keine Metallsalze. Die *N*-Arylderivate sind Säuren, die stabile Metallsalze bilden.

Die im Titel genannten Verbindungen ließen eine Verwendungsmöglichkeit als chelatbildende Reagenzien erhoffen. Nach bisher in unserem Laboratorium gewonnenen Resultaten lassen sich Monoester *N*-substituierter Aminomethylphosphonsäuren tatsächlich erfolgreich als komplexbildende Mittel für die Extraktion von Metallen aus Lösungen durch organische Lösungsmittel verwenden<sup>1)</sup>. Wir berichten hier über die Darstellung und die Eigenschaften der genannten Monoester, soweit näher untersucht.

<sup>1)</sup> D. GRĐENIĆ und V. JAGODIĆ, Mitteilung in Vorbereitung.