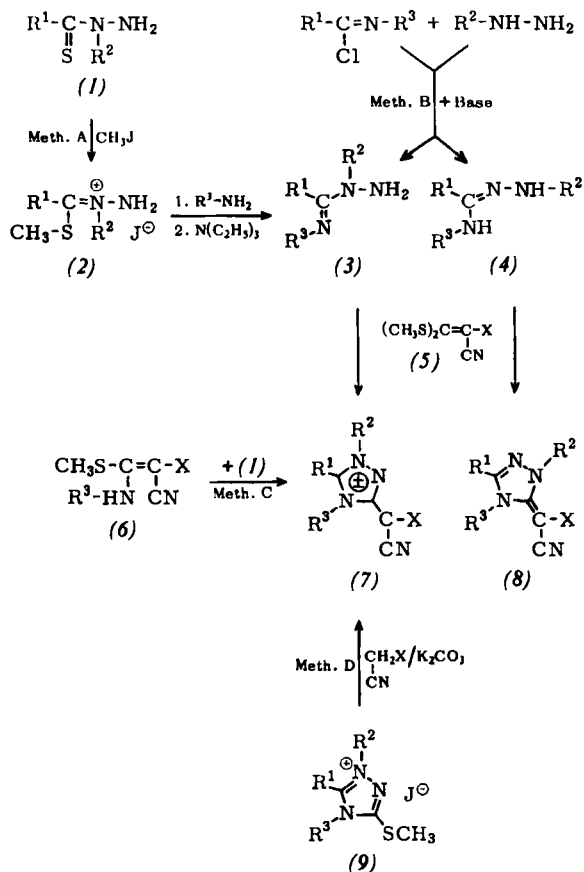


Weniger ergiebig ist die Umsetzung der Thiohydrazide (1) mit 3-Amino-3-methylthio-acrylnitril-Derivaten (6) [2,6] (Methode C), die in siedendem Dimethylformamid oder Acetonitril in Gegenwart von Kaliumcarbonat direkt zu den Triazolabkömmlingen (7) führt. Eine weitere Möglichkeit (Methode D) bietet die Einwirkung von Malonsäure-Derivaten/Kaliumcarbonat auf Methylthio-1,2,4-triazoliumsalze (9), die man aus den mesoionischen 1,2,4-Triazolthionen (1,5) mit Methyljodid erhält, in Acetonitril bei 80 °C.



Die Nitril- bzw. Esterfunktion absorbieren bei (7) und (8) zwischen 2146 und 2193 bzw. 1653 und 1667 cm^{-1} , zeigen also die erwartete bathochrome Verschiebung.

Eingegangen am 30. November 1968 [Z 908]

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] Überblick: W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Reviews 11, 15 (1957); L. B. Kier u. E. B. Roche, J. pharmac. Sci. 56, 149 (1967).
 [2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).
 [3] K. A. Jensen u. L. Henriksen, Acta chem. scand. 22, 1107 (1968).
 [4] M. Busch u. R. Ruppenthal, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3001 (1910).
 [5] K. T. Potts, S. K. Roy u. D. P. Jones, J. org. Chemistry 32, 2245 (1967).
 [6] C. Metzger u. R. Wegler, Chem. Ber. 101, 1131 (1968).

Additionsverbindung oder Oxoniumsalz? Kristallstrukturen zweier Säurehydrate

Von D. Mootz, J. Goldmann und H. Wunderlich^[*]

Kristalline „Hydrate“ starker Säuren (z. B. von $HClO_4$, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 u. a.) enthalten H_3O^+ -Ionen, sind also als Oxoniumsalze, $H_3O^+A^-$, zu bezeichnen. Die Verbindungen schwacher Säuren (z. B. von Carbonsäuren) mit Wasser sind dagegen echte Säurehydrate, $HA \cdot H_2O$. Zur Unterscheidung bietet sich neben IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Kristallstrukturanalyse an, mit der zugleich die in solchen Stoffen oft interessante Stereochemie der Wasserstoffbrücken studiert werden kann.

Wir konnten durch Kristallstrukturanalysen von 2-Phosphorsäure-1-Wasser (1) und 1,2-Äthandisulfonsäure-dihydrat (2) zeigen, daß (1) ein echtes Säurehydrat und (2) ein Dioxoniumsalz ist. Letzteres wurde bereits IR-spektroskopisch von Blaschette und Bürger festgestellt^[1].

Die Additionsverbindung (1) kristallisiert in Übereinstimmung mit den Angaben von Smith, Brown und Lehr^[2] monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle; sie ist isomorph mit der entsprechenden Arsenverbindung^[3]. Die Struktur wurde mit 832 unabhängigen Daten (Molybdänstrahlung, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen) nach üblichen Methoden bestimmt und verfeinert ($R = 0,084$). Die Wasserstoffatome konnten nicht voraussetzungsfrei lokalisiert werden. Trotzdem läßt sich die Frage, ob Oxoniumsalz oder Säurehydrat, aufgrund der beobachteten P—O-Bindungslängen eindeutig beantworten: In jedem der beiden unabhängigen PO_4 -Tetraeder erscheinen nämlich wie in der Kristallstruktur der wasserfreien Phosphorsäure^[4] ein besonders kleiner und drei größere Bindungsabstände (Abb. 1^[5]; Standardabweichungen 0,005 bis 0,007 Å); dies spricht für die Struktur $2 H_3PO_4 \cdot H_2O$. Hingegen sollten bei einem Oxoniumsalz $H_3O^+H_2PO_4^- \cdot H_3PO_4$ in dem anionischen PO_4 -Tetraeder zwei kurze und zwei längere Bindungen zu beobachten sein.

Eine ähnliche Argumentation ergibt für die wesentlich genauer bestimmte Struktur von (2) das Vorliegen von Oxo-

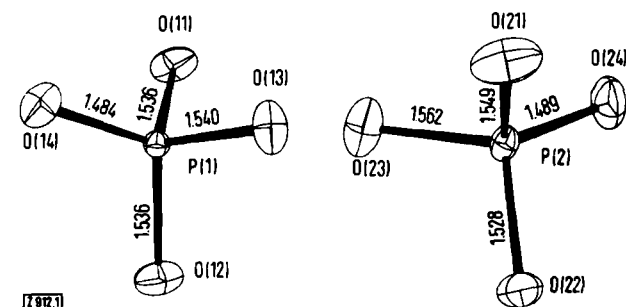


Abb. 1. Die beiden unabhängigen PO_4 -Tetraeder in der Kristallstruktur von $2 H_3PO_4 \cdot H_2O$ (1). Bindungslängen in Å.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	X	Meth.	Ausb. (%)	Fp (°C)
(7a)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CN	D	21	334–335
(7b)	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CN	D	41	304–305
(7c)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CN	C	34	307–308
(7d)	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CN	A [a]	57	254–256
					B [a]	63	
					D	32	
(7e)	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	A [a]	79	296–297
					B [a]	52	
(7f)	C ₆ H ₅	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CN	A [a]	59	252–253
(7g)	C ₆ H ₅	CH ₃	p-CH ₃ C ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	A [a]	61	238–239
(7h)	C ₆ H ₅	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	A	83	238–239
(7i)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CN	C	38	299–301
(7j)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CN	B	99	335–336
(7k)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	B	97	279–280
(7l)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	A	87	275–276
(7m)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-ClC ₆ H ₄	CN	A	90	328–329

[a] in-situ-Arbeitsweise.

Die farblosen bis grünlichgelben Triazole (7) zeichnen sich durch gute Kristallisationsfähigkeit und große Stabilität aus. Analytische und spektrale Daten (keine Heterokulenbande bei 2000–2070 cm^{-1}) sowie Molekulargewichtsbestimmungen stehen mit dem Strukturvorschlag in Einklang.

[*] Doz. Dr. R. Grashey und Margit Baumann
 Institut für Organische Chemie der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23

niumionen. (2) kristallisiert monoklin in $P2_1/c$ mit zwei zentrosymmetrischen Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit 746 unabhängigen photographischen Daten (Kupferstrahlung) wurde ein R-Faktor von 0,059 erzielt. Die drei S—O-Bindungen sind gleich lang (Abb. 2; Standardabweichung 0,003 Å), was ein sicheres Anzeichen für den Übergang des sauren Protons auf das Wassermolekül ist; denn der Unterschied zwischen einem S—O- und einem S—OH-Bindungsabstand ist sehr groß und beträgt beispielsweise im Oxoniumhydrogensulfat, $H_3O^+HSO_4^-$, 0,11 Å^[6]. Die Differenz-Fouriersynthese von (2) war übrigens gerade hinsichtlich der Wasserstoffatome des Oxoniumions weniger eindeutig.

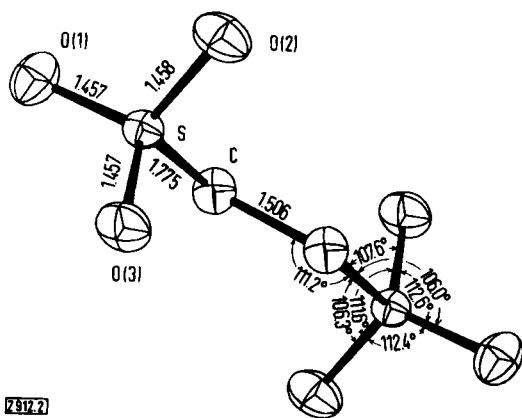


Abb. 2. Das Anion in der Kristallstruktur von $2 H_3O^+[O_3SCH_2CH_2SO_3]^{2-}$ (2). Bindungslängen in Å.

In beiden Kristallstrukturen treten relativ kurze Wasserstoffbrücken auf. (1) zeigt vier Brücken vom Typ $P-OH \cdots O=P$ mit $O \cdots O$ -Abständen zwischen 2,510 und 2,550 Å und zwei vom Typ $P-OH \cdots OH_2$ mit 2,620 und 2,638 Å. Die Brücken mit dem Wassermolekül als Protonendonator sind länger und können ohne Kenntnis der Protonenlagen nicht eindeutig zugeordnet werden (fünf $O \cdots O$ -Abstände zwischen 2,897 und 3,013 Å). In (2) fungiert das Oxoniumion in pyramidalen Koordination als Protonendonator für drei kurze Wasserstoffbrücken zu unabhängigen Sauerstoffatomen in verschiedenen Anionen. Die $O \cdots O$ -Abstände sind zwischen 2,549 und 2,578 Å.

Eingegangen am 10. Oktober 1968 [Z 912]

[*] Doz. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. J. Goldmann und Dipl.-Phys. H. Wunderlich
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4
und Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
im Institut für Molekulare Biologie, Biophysik und Biochemie
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[1] A. Blaschette u. H. Bürger, Inorg. nuclear Chem. Letters 3, 339 (1967). Wir danken Herrn Dr. Blaschette für Kristalle von (2).

[2] J. P. Smith, W. E. Brown u. J. R. Lehr, J. Amer. chem. Soc. 77, 2728 (1955).

[3] H. Worzala, Acta crystallogr. B 24, 987 (1968).

[4] F. E. Cole, Dissertat. Abstr. B 27, 1850 (1966).

[5] Wir danken den Herren Dr. D. Panke und Dr. R. D. Rosenstein, Pittsburgh, für die Durchführung der den Abbildungen zugrundeliegenden Berechnungen mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson.

[6] I. Taesler u. I. Olovsson, Acta crystallogr. B 24, 299 (1968).

Zur Berechnung der „optischen Elektronegativität“ von Übergangsmetallionen aus Kernquadrupolkopplungskonstanten

Von P. Machmer[*]

Die „optische Elektronegativität“ $\chi_{opt}(M)$ der Zentralionen oktaedrischer Komplexe wurde bisher aus der Wellenzahl E der ersten intensiven Ladungsüberführungsbande er-

mittelt; die UV-spektroskopischen Messungen ergaben mit Hilfe der Gleichung (1)^[1]

$$E = 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot [\chi_{opt}(L) - \chi_{opt}(M)] \quad (1)$$

die in Tabelle 1 zusammengestellten Elektronegativitätswerte $\chi_{opt}(M)$. $\chi_{opt}(L)$ bedeutet die „optische Elektronegativität“ der Liganden L.]

Anknüpfend an die Untersuchung der Kernquadrupolspektren^[2-5] anorganischer Verbindungen läßt sich nun zeigen, daß charakteristische Elektronegativitätswerte auch aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten von Festkörpern abgeleitet werden können. Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens, das unabhängig von Lösungsmiteleinflüssen ist, soll am Beispiel oktaedrischer Chlorokomplexe einiger Übergangsmetallionen demonstriert werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Elektronegativitätswerte $\chi(M^{n+})$ der Zentralionen wurden nach Gleichung (2)

$$\chi(M^{n+}) = 0,38 \cdot \sqrt{\left(\frac{e^2 Q_{qmol}}{h}\right)^{35}Cl} \quad (2)$$

aus ³⁵Cl-Kernquadrupolkopplungskonstanten berechnet (die Werte für $e^2 Q_{qmol}/h$ der ³⁵Cl-Liganden wurden der Literatur^[6-12] entnommen); die Dimension des Proportionalitätsfaktors 0,38 ist MHz^{-1/2}.

Tabelle 1. Aus Kernquadrupolkopplungskonstanten berechnete und „optische“ Elektronegativität von Übergangsmetallionen in Chlorokomplexen.

Mn ⁺	$\chi(M^{n+})$	$\chi_{opt}(M)$ [13–15]	Komplex	$e^2 Q_{qmol}/h$ der ³⁵ Cl-Liganden (MHz) [6–12]
W ⁴⁺	1,71	1,67 [13]	K ₂ WCl ₆	20,44
Re ⁴⁺	2,00	2,0	K ₂ ReCl ₆	27,78
Os ⁴⁺	2,20	2,2	K ₂ OsCl ₆	33,68
Ir ⁴⁺	2,44	2,4 [14]	K ₂ IrCl ₆	41,46
Pt ⁴⁺	2,73	2,7	K ₂ PtCl ₆	51,64
				51,82
				52,04
Pd ⁴⁺	2,76	2,7	K ₂ PdCl ₆	53,10
Pt ²⁺	2,27	2,3	K ₂ PtCl ₄	35,85

Ein Vergleich der $\chi(M^{n+})$ - mit den entsprechenden $\chi_{opt}(M)$ -Werten ergibt gute Übereinstimmung.

Auch bei den analogen Bromokomplexen kann der Zusammenhang zwischen der Elektronegativität $\chi(M^{n+})$ des Zentralions und der Kernquadrupolkopplungskonstanten der ⁷⁹Br-Liganden quantitativ formuliert werden (Proportionalitätskonstante 0,134 MHz^{-1/2}).

$$\chi(M^{n+}) = 0,134 \cdot \sqrt{\left(\frac{e^2 Q_{qmol}}{h}\right)^{79}Br} \quad (3)$$

Bei hinreichend genauer Kenntnis von $\chi_{opt}(M)$ ist es außerdem aufgrund der Gleichungen (2) bzw. (3) möglich, die Kernquadrupolkopplungskonstanten $e^2 Q_{qmol}/h$ der Halogenliganden abzuschätzen. In Tabelle 2 sind auf diese Weise

Tabelle 2. Nach Gleichung (2) bzw. (3) berechnete Kernquadrupolkopplungskonstanten der Halogenliganden ³⁵Cl und ⁷⁹Br.

Komplex	$\chi_{opt}(M)$ [15]	$(e^2 Q_{qmol}/h)^{35}Cl$ bzw. ⁷⁹ Br (MHz)
KPtCl ₃ C ₂ H ₄	2,3	36,6
K ₃ IrCl ₆	2,25	35
K ₂ RuCl ₆	2,4	40
K ₃ RhCl ₆	2,3	36,6
K ₃ MoCl ₆	1,7	20
K ₂ WBr ₆	1,71 [a]	167,6
K ₂ OsBr ₆	2,2	268
K ₂ IrBr ₆	2,4	319

[a] Aus Tabelle 1.