

Hans Musso und Helmut Junge

Organische Metallkomplexe, IV<sup>1)</sup>

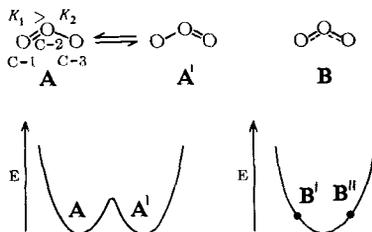
## IR-Spektren und Bindungsausgleich von Acetylaceton sowie den Metallchelaten des Acetylacetons und Acetessigesters

Aus der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 31. August 1967)

Die Isotopenverschiebung und Aufspaltung der symmetrischen Valenzschwingung im IR-Spektrum eines C=C-C-Systems gestattet es, bei partieller 1,3-<sup>13</sup>C-Substitution zu entscheiden, ob ein Gleichgewicht zwischen unsymmetrischen Strukturen C=C-C ⇌ C-C=C oder nur eine symmetrische Struktur C<sup>13</sup>C=C mit gleichstarken Kraftkonstanten zwischen den Atomen vorliegt. — Diese Methode zeigt, daß in den Metallchelaten des Acetylacetons (Li, Na, Mg, Be, Cu, Pd) der Valenzausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen vollständig ist, in der freien Enolform jedoch ein rascher Wechsel zwischen unsymmetrischen Strukturen erfolgt. Aus dem Unterschied in den Kraftkonstanten errechnet sich eine Differenz in den Bindungslängen von 0,045 Å. Im Kupferkomplex des [1,3-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]Acetessigesters findet man, wie erwartet, einen entsprechenden Unterschied zwischen den C-C-Abständen des Chelatringes von ca. 0,1 Å.

Es gibt Verbindungen, bei denen es schwierig ist, experimentell zu entscheiden, ob der Grundzustand durch ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen energiegleichen oder ähnlichen Valenzisomeren oder tautomeren Strukturen A ⇌ A' richtig beschrieben wird, oder ob nur eine mesomerie-stabilisierte Form mit vollständigem oder weitgehendem Bindungsausgleich wie in B vorliegt.



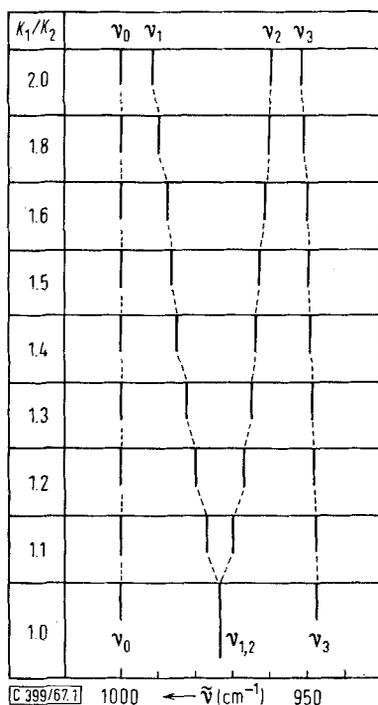
Ist die Energieschwelle zwischen A und A' sehr niedrig, so kann der Wechsel so schnell erfolgen, daß man ihn NMR-spektroskopisch nicht mehr erfassen kann. Dem Schwingungsspektrum sollte man jedoch eine Antwort auf diese Frage entnehmen können.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: H. Junge, H. Musso und U. I. Zahorszky, Chem. Ber. 101, 793 (1968), vorstehend.

<sup>2)</sup> Derzeitige Anschrift: 355 Marburg/Lahn, Bahnhofstr. 7.

Erfolgt aber die Umwandlung  $A \rightleftharpoons A'$  mit einer Häufigkeit in der Größenordnung der Valenzschwingungsfrequenzen, so ist es nicht mehr sinnvoll, von getrennten Strukturen zu sprechen; dann handelt es sich bei  $B'$  und  $B''$  um Schwingungsamplituden nur einer Struktur **B**.

Bereits in einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> war gezeigt worden, wie sich die Isotopenverschiebung im Schwingungsspektrum eines Modells aus drei gleichen Massen ändern müssen, wenn man die Atome 1, 2 und 3 jedes für sich und die Atome 1 und 3 gleichzeitig durch schwere Isotope ersetzt ( $^{13}\text{C}$  statt  $^{12}\text{C}$ ) und wenn man die Kraftkonstanten zwischen den Atomen, ausgehend von Einfach- und Doppelbindung (**A**,  $K_1/K_2 = 2.0$ ) einander nähert, bis sie wie in **B** ( $K_1/K_2 = 1.0$ ) genau gleich stark sind. Die mit dem einfachen Valenzkraftsystem<sup>4)</sup> errechneten Verschiebungen für die längerwellige Valenzschwingung einer um  $120^\circ$  gewinkelten Molekel sind in Abbild. 1 in Abhängig-



Abbild. 1. Frequenzverschiebungen der längerwelligeren Valenzschwingung eines C-C-C-Systems mit  $120^\circ$  Bindungswinkel durch  $^{13}\text{C}$ -Substitution in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dehnungskraftkonstanten  $K_1$  und  $K_2$  ( $K_1 > K_2$ )

keit vom Kraftkonstantenverhältnis  $K_1/K_2$  zusammengestellt. Darin ist  $\nu_0$  die Frequenz der unmarkierten Molekel  $\text{C}=\text{C}-\text{C}$ ,  $\nu_1$  die Frequenz, wenn Atom C-1 durch  $^{13}\text{C}$  ersetzt ist,  $^{13}\text{C}=\text{C}-\text{C}$ ,  $\nu_2$  entspricht  $\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$  und  $\nu_3$  der doppelt markierten Molekel  $^{13}\text{C}=\text{C}-^{13}\text{C}$ . Ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen von allen verschieden

<sup>3)</sup> H. Junge und H. Musso, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1409.

<sup>4)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband, Springer Verlag, Berlin 1938.

isotop substituierten Molekelsorten muß also neben der normalen Absorptionsbande  $\nu_0$  drei verschobene Banden  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  und  $\nu_3$  etwa gleicher Intensität zeigen. Die Verschiebungsdifferenz  $\Delta\Delta = \nu_1 - \nu_2$  ist ein Maß für den Unterschied in den beiden Kraftkonstanten zwischen den drei Atomen. Diese Differenz  $\Delta\Delta$  wird mit abnehmendem Kraftkonstantenverhältnis immer kleiner, bis die beiden mittleren Banden schließlich zusammenfallen ( $\nu_1$  und  $\nu_2 \rightarrow \nu_{1,2}$ ), wenn die Kraftkonstanten gleich werden (Fall **B**). Dann kann man nicht mehr unterscheiden, ob das Atom 1 oder 3 durch ein schweres Isotop substituiert worden ist.

Für einen Unterschied in den Kraftkonstanten von 10%,  $K_1/K_2 = 1.1$ , errechnet man eine Aufspaltung der mittleren Banden von 3.5/cm bei einer Frequenz  $\nu_0$  von 1000/cm. Damit bietet das IR-Spektrum also die Möglichkeit, eindeutig zwischen einem noch so raschen Gleichgewicht zwischen zwei Strukturen **A**  $\rightleftharpoons$  **A'** (Doppelminimum) und nur einem Energieminimum wie bei **B** zu unterscheiden, vorausgesetzt, daß man die entsprechende Bande im IR-Spektrum lokalisieren kann, und das Verhältnis von Isotopenverschiebung zur Halbwertsbreite der Bande groß genug ist.

In der vorliegenden Arbeit wird an Hand der IR-Spektren 1,3- $^{13}\text{C}_2$ -markierter Präparate untersucht, wieweit die Doppelbindungen in einigen  $\beta$ -Diketon-Metallchelaten delokalisiert sind.

Die IR-Spektren der Acetylacetonate von Lithium, Natrium, Magnesium, Beryllium, Kupfer und Palladium zeigen alle die symmetrische Valenzschwingung des C—C—C-Ringerüstes zwischen 1300 und 1235/cm als scharfe Bande mittlerer Intensität<sup>5)</sup>. Geht man bei der Synthese des Acetylacetons von 53proz. [1- $^{13}\text{C}$ ]Essigsäure aus, so erhält man ein Gemisch aus 20% unmarkiertem, 50% einfach (je 25% in 2- bzw. 4-Stellung) und 30% doppelt in 2- und 4-Stellung markiertem Acetylaceton, dessen Metallkomplexe alle eine Aufspaltung dieser Bande in drei annähernd equidistante Banden im entsprechenden Intensitätsverhältnis erkennen lassen<sup>5)</sup> (Tab. 1). Die Frequenzverschiebungen liegen beim Kupferkomplex mit -17 und -34/cm entsprechend 13.3 und 26.6‰ sehr nahe bei den für ein symmetrisches Modell berechneten (ber. 13.4 und 26.0‰). Die Abweichungen für alle anderen Metallkomplexe sind nicht erheblich (Tab. 1).

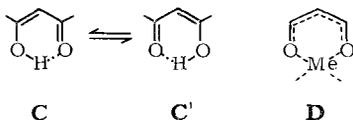
Tab. 1. Isotopenverschiebungen der symmetrischen C—C—C-Valenzschwingung 2,4- $^{13}\text{C}_2$ -markierter Acetylacetonate

	Li-acac KBr	Na-acac KBr	Mg(acac) <sub>2</sub> KBr	Be(acac) <sub>2</sub> KBr	Be(acac) <sub>2</sub> CDCl <sub>3</sub>	Cu(acac) <sub>2</sub> KBr	Cu(acac) <sub>2</sub> CDCl <sub>3</sub>	Pd(acac) <sub>2</sub> KBr	Pd(acac) <sub>2</sub> CDCl <sub>3</sub>	ber.
$\nu_0$ (cm <sup>-1</sup> )	1263	1236	1263	1300	1301	1275	1281	1271	1276	
$\nu_{1,2}$ (cm <sup>-1</sup> )	1247	1222	1247	1283	1285	1259	1264	1256	1259	
$\nu_3$ (cm <sup>-1</sup> )	1230	verdeckt	1231	1267	1269	1242	1247	1240	1242	
$\Delta_1$ (cm <sup>-1</sup> )	-16	-14	-16	-17	-16	-16	-17	-15	-17	
$\Delta_2$ (cm <sup>-1</sup> )	-33	?	-32	-33	-32	-33	-34	-31	-34	
$\Delta_{1\text{exp.}}$ (‰)	-12.7	-11.3	-12.7	-13.1	-12.3	-12.6	-13.3	-11.8	-13.3	13.4
$\Delta_{2\text{exp.}}$ (‰)	-26.1	?	-25.4	-25.4	-24.6	-24.9	-26.6	-24.4	-26.6	26.0

Wie man in Abbild. 2a für den Kupferkomplex erkennt, stimmen die drei Banden  $\nu_0$ ,  $\nu_{1,2}$  und  $\nu_3$  in ihrer Halbwertsbreite auf  $\pm 1$ /cm überein. Somit müssen die Kraft-

<sup>5)</sup> H. Musso und H. Junge, Tetrahedron Letters [London] 1966, 1403; H. Junge und H. Musso, Spectrochim. Acta [Amsterdam], im Druck.

konstanten der beiden C—C-Bindungen innerhalb 3% gleich sein, die Bindungsabstände dürfen sich nicht mehr als um  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  unterscheiden. Der Ausgleich zwischen den C—C- und C—O-Einfach- und -Doppelbindungen ist demnach vollständig (Formel D).



Aus zahlreichen Röntgenstrukturanalysen an verschiedenen Metallkomplexen des Acetylacetons geht mit unterschiedlicher Genauigkeit ebenfalls hervor, daß der Ligand  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzen muß<sup>6)</sup>. Während beim Kupfer(II)-komplex eine ältere zweidimensionale Analyse<sup>7)</sup> signifikante Unterschiede in den C—O und C—C-Bindungsängen aufweist, sind einer neueren dreidimensionalen Strukturuntersuchung von *Dahl*<sup>8)</sup> zufolge diese Bindungen mit  $C^{\equiv}O$  1.250 und 1.270  $\text{ \AA}$  und  $C^{\equiv}C = 1.415$  und 1.393  $\text{ \AA}$  innerhalb der Fehlerbreite von  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  gleich.

In der Enolform des Acetylacetons wird, obwohl das NMR-Spektrum nur ein Signal für die Methylgruppen erkennen läßt, ein sehr rascher Wechsel zwischen den unsymmetrischen Strukturen  $C \rightleftharpoons C'$  angenommen, dessen Frequenz durch die Beweglichkeit des Protons zwischen den energiegleichen Potentialmulden bedingt wird. Eine zuverlässige Röntgenstrukturbestimmung beim Acetylacetone steht noch aus, für die Enolform des Dibenzoylmethans wird eine unsymmetrische Struktur mit einer Differenz von 0.028  $\text{ \AA}$  zwischen den beiden C—C-Bindungen des Enolringes außerhalb der Fehlergrenze angegeben<sup>9)</sup>; im Tetraacetyläthan liegt wahrscheinlich eine symmetrische Wasserstoffbrücke vor, denn die fraglichen C—C-Bindungsängen betragen 1.411 und 1.395  $\text{ \AA}$  ( $\pm 0.006 \text{ \AA}$ )<sup>10)</sup>.

Wie aus Abbild. 2b hervorgeht, kann diese Frage für die Enolform des Acetylacetons aus dem IR-Spektrum eines 2,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-markierten Präparates eindeutig zu Gunsten der unsymmetrischen Struktur  $C \rightleftharpoons C'$  entschieden werden. Die symmetrische Valenzschwingung des C—C—C-Gerüsts bei 1247/cm ist auf Grund des Gehaltes an 20% unmarkierter, 50% einfach (je 25% 2- bzw. 4-<sup>13</sup>C-) und 30% 2,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-markierter Molekeln deutlich in 4 Komponenten aufgespalten, wenn man das Spektrum der Kristalle bei  $-176^\circ$  aufnimmt.

Aus der Trennung der beiden mittleren Banden  $\nu_1$  und  $\nu_2$  von 6/cm = 4.8‰ folgt, daß das Kraftkonstantenverhältnis der beiden C—C-Bindungen mindestens 1.13 beträgt. Da für ein solches Kraftkonstantenverhältnis unsere Rechnung eine Verschiebung für die 2-<sup>13</sup>C-Komponente  $\nu_1$  von  $-13.7 \text{ cm}$  ergibt, die gefundene Bandenverschiebung aber nur  $-9 \text{ cm}$  beträgt, wird angenommen, daß die C—C—C-Sym-

<sup>6)</sup> E. C. Lingafelter und R. L. Braun, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2951 (1966).

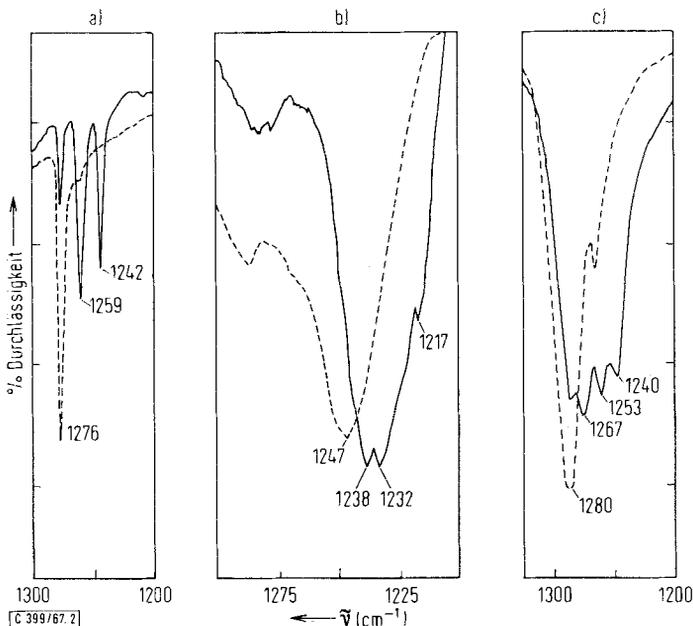
<sup>7)</sup> E. A. Shugam, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **81**, 853 (1951), C. A. **46**, 3894 (1952); H. Koyama, Y. Saito und H. Kuroja, J. Inst. Polytech., Osaka City Univ., Ser. C **4**, 43 (1953).

<sup>8)</sup> L. F. Dahl, Privatmitteilung. Auch beim Eisen(III)-acetylacetonat ist kürzlich eine Verfeinerung bekannt geworden; J. Iball und C. H. Morgan, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 239 (1967),  $C^{\equiv}O$  1.24–1.28 (0.012)  $\text{ \AA}$  und  $C^{\equiv}C$  1.36–1.41 (0.019)  $\text{ \AA}$ .

<sup>9)</sup> D. E. Williams, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 340 (1966).

<sup>10)</sup> J. P. Schaefer und P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 528.

metriekoordeate nur zu ca. 70% an der vorliegenden Schwingung beteiligt ist, und damit ein Kraftkonstantenverhältnis  $K_1/K_2 = 1.2$  erhalten.



Abbild. 2. Ausschnitte aus den IR-Spektren. a) Kupferkomplex von  $[2.4-^{13}\text{C}_2]$ Acetylaceton in KBr bei  $-148^\circ$ , bei Raumtemperatur ist die Aufspaltung ebenfalls gut zu sehen. b) Enolform des  $[2.4-^{13}\text{C}_2]$ Acetylacetons bei  $-176^\circ$ ; in  $\text{CCl}_4$ -Lösung bei Raumtemperatur ist diese Aufspaltung nicht zu erkennen. c) Kupferkomplex des  $[1.3-^{13}\text{C}_2]$ Acetessigsäure-äthylesters bei  $-150^\circ$  in KBr. Markiert — unmarkiert - - -

Aus diesem Verhältnis ergibt sich nach *Badger*<sup>11)</sup> für Kraftkonstanten zwischen  $5 \cdot 10^5$  und  $10 \cdot 10^5$  dyn/cm ein Unterschied in den beiden Ringgerüst-C—C-Bindungslängen von  $0.044$ – $0.046$  Å.

Eine Normalkoordinatenanalyse der Enolform des Acetylacetons ergab ein Kraftkonstantenverhältnis  $K_1/K_2 = 1.18$ <sup>12)</sup>, was dem oben angegebenen Wert entspricht.

Im Kupferkomplex des Acetessigesters (E) sollte zwar wie in den Komplexen des Acetylacetons eine starke Delokalisierung vorliegen, doch dürften die C—O- und C—C-Bindungslängen im Chelating nicht genau übereinstimmen, da dieser zwei verschiedene Substituenten trägt. Im IR-Spektrum zeigt die entsprechende intensive Bande bei  $1280/\text{cm}$  (Abbild. 2c, Tab. 2) für den  $1.3-^{13}\text{C}_2$ -markierten Komplex in KBr bereits bei Raumtemperatur deutlich vier Komponenten<sup>13)</sup>. Aus der Verschiebungs-

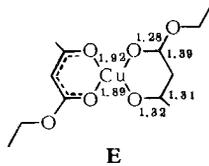
<sup>11)</sup> R. M. Badger, J. chem. Physics 2, 128 (1934); 3, 710 (1935).

<sup>12)</sup> H. Ogoshi und K. Nakamoto, J. chem. Physics 45, 3113 (1966). Während unsere Rechnung mit den bekannten Kraftkonstanten und Bindungslängen von Äthan, Äthylen und Acetylen zu einer Differenz in den Bindungslängen von  $0.045$  Å führt, benutzen Ogoshi und Nakamoto kleinere Kraftkonstanten und einen C—C-Bindungslängenunterschied von  $0.1$  Å.

<sup>13)</sup> Der im Tieftemperaturspektrum bei  $1259/\text{cm}$  deutlich erkennbaren Spitze im Spektrum der nicht markierten Substanz wird wegen zu geringer Intensität in diesem Zusammenhang keine Bedeutung zugeschrieben.

differenz der beiden mittleren Frequenzen  $\nu_1 - \nu_2 = \Delta\Delta = -14/\text{cm}$  erhält man ein Kraftkonstantenverhältnis von  $K_1/K_2 = 1.4$  entsprechend einem Unterschied in den C—C-Bindungslängen von mindestens  $0.1 \text{ \AA}$ . In Lösung (Tab. 2) erscheinen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  in einer breiten Bande vereinigt, was eventuell auf die höhere Temperatur und auf eine geringere Verschiebungsdifferenz  $\Delta\Delta$ , also stärkeren Bindungsausgleich zurückzuführen ist.

Um zu zeigen, daß zumindest der Sauerstoff der Acetylgruppe bei dieser Schwingung nicht stark beteiligt ist, wurde der Komplex in der Acetylgruppe zu 80% mit  $^{18}\text{O}$  substituiert, wodurch diese Bande nur um  $-3/\text{cm}$  langwellig verschoben wurde.



Tab. 2. Frequenzverschiebungen der Bande bei  $1280/\text{cm}$  vom Kupferkomplex des  $[1.3\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Acetessigesters

	$\nu_0$ nicht markiert	$\nu_0$	markiert		$\nu_3$
			$\nu_1$	$\nu_2$	
KBr, $30^\circ$	1280 (1259)	1280	1271	1257	1244
KBr, $-150^\circ$	1280 (1259)	1280	1267	1253	1240
$\text{CCl}_4$ , $30^\circ$	1284	1284 sh		1265 br	1251
$\text{CHCl}_3$ , $30^\circ$	1293, 1283 sh	1288 sh		1270 br	1251

Die inzwischen bekanntgewordene dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes<sup>14)</sup> zeigt, wie erwartet, Unterschiede in den C—O- ( $1.28$  und  $1.32 \text{ \AA} \pm 0.02$ ) und C—C- ( $1.31$  und  $1.39 \text{ \AA} \pm 0.025$ )-Bindungslängen. Daraus errechnet sich in guter Übereinstimmung mit dem aus dem IR-Spektrum erhaltenen Wert ein Kraftkonstantenverhältnis von 1.3. Der eine C—C-Abstand von  $1.31 \text{ \AA}$  erscheint aber äußerst kurz.

Es ist zunächst fraglich, ob man aus der oben erwähnten Berechnung quantitative Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse ziehen kann.

Die Behandlung der C—C—C-Teilgruppe der Komplexe als isolierte dreiatomige Molekel ist eine grobe Vereinfachung, um so mehr, als sie mit dem einfachen Valenzkraftsystem durchgeführt wird. Aus den in Tab. 2 aufgeführten, durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Markierung verursachten Isotopenverschiebungen  $\Delta\nu$  der  $1281/\text{cm}$ -Bande des Kupfer(II)-acetylacetonates geht jedoch eindeutig hervor, daß die Schwingungsenergie dieser Bande hauptsächlich in der C—C—C-Teilgruppe konzentriert sein muß.

Vergleicht man die experimentellen und berechneten Isotopenverschiebungen bei  $2(4)\text{-}^{13}\text{C}_1$ - und  $2.4\text{-}^{13}\text{C}_2$ -Markierung, so ist die Übereinstimmung bemerkenswert (Tab. 3). Es sei aber nicht verschwiegen, daß dies bei  $3\text{-}^{13}\text{C}$ -Substitution nicht der Fall ist (ber.  $16.5/\text{cm}$ , gef.  $0.5\text{--}2.0/\text{cm}$ ). Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß die in der Berechnung nicht berücksichtigten Substituenten der beiden äußeren C-Atome

<sup>14)</sup> G. A. Barclay und A. Cooper, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3746; D. Hall, A. J. McKinnon und T. N. Waters, ebenda (A) **1966**, 615.

Tab. 3. Gefundene und berechnete Isotopenverschiebungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Bande bei  $1281/\text{cm}$  von Kupfer(II)-acetylacetonat durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Substitution

	$1\text{-}^{13}\text{C}$	$1,5\text{-}^{13}\text{C}_2$	$2(4)\text{-}^{13}\text{C}$	$2,4\text{-}^{13}\text{C}_2$	$1,3,5\text{-}^{13}\text{C}_3$	$3\text{-}^{13}\text{C}$	$^{18}\text{O}_2$
$\Delta_{\text{exp.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1.4	1.5	16.5	33.5	2.0	0.5	3.5
$\Delta_{\text{ber.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0.0	0.0	17.2	33.3	16.5	16.5	0.0

der C—C—C-Teilgruppe in der ganzen Molekel Einfluß auf die Schwingungsrichtungen dieser beiden C-Atome haben. Da nun diese Schwingungsrichtungen die Amplitude des mittleren C-Atoms bestimmen (Schwerpunkterhaltungssatz), kann man die geringe Isotopenverschiebung bei  $3\text{-}^{13}\text{C}$ - und  $1,3,5\text{-}^{13}\text{C}_3$ -Markierung durch die Annahme erklären, daß die beiden äußeren C-Atome der C—C—C-Kette nicht in Richtung der Valenz, sondern annähernd antiparallel zueinander schwingen. In diesem speziellen Fall ist die Amplitude des mittleren C-Atoms  $\sim 0$ .

Ferner wurde bei der Rechnung die Deformationskonstante vernachlässigt. Um zu zeigen, daß dadurch kein erheblicher Fehler auftritt, wurden die Verschiebungen für das symmetrische, mit  $120^\circ$  gewinkelte Modell auch mit einer Deformationskonstanten berechnet. Aus den in Tab. 4 aufgeführten Werten ersieht man, daß die Vernachlässigung der Deformationsschwingung die oben gemachten Schlußfolgerungen nicht in Frage stellen.

Tab. 4. Berechnete Frequenzverschiebungen (in  $\%$ ) eines C—C—C-Modells unter Vernachlässigung und unter Berücksichtigung der Deformationskonstante  $K_\alpha$ 

$K_{12} = K_{23} = 5,46 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ $K_\alpha = 0$		$K_\alpha = 0,33 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}^{15)}$	
	$\Delta v_{\text{as}}$	15.5	15.5
	$\Delta v_{\text{s}}$	26.0	23.6
	$\Delta v_{\text{as}}$	23.4	23.4
	$\Delta v_{\text{s}}$	12.9	15.2

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, danken wir für die großzügige Unterstützung. Herrn Prof. Dr. W. Lüttke und Herrn Dr. A. De Meyere in Göttingen sowie Herrn Prof. Dr. H. Perkampus und Herrn Dr. H. Hoffmann, Braunschweig, danken wir für die freundliche Hilfe bei der Aufnahme der IR-Spektren bei tiefen Temperaturen.

<sup>15)</sup> K. Nakamoto und A. E. Martell, J. chem. Physics **32**, 588 (1960).

## Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten die Perkin-Elmer Gitter-Geräte 421, 521, 125 und 225. Genauigkeit  $\pm 1/\text{cm}$ , Reproduzierbarkeit  $\pm 0.5/\text{cm}$ . Eichung mit Polystyrol. Die Tieftemperaturspektren wurden in den in Göttingen und Braunschweig entwickelten Küvetten bei Kühlung mit flüssiger Luft gemessen.

*Bis-([1,3- $^{13}\text{C}_2$ ]acetessigester)-kupfer(II)*: 445 mg [ $1\text{-}^{13}\text{C}$ ]Natriumacetat (Merck, Sharp & Dohme, 52.5%  $^{13}\text{C}$ ), 12 Stdn. bei  $10^{-3}$  Torr und  $120^\circ$  getrocknet, wurden mit 1.65 ccm *Triäthylphosphat* 1 Stde. auf  $170\text{--}220^\circ$  erhitzt. Nach Kühlen wurde bei  $100^\circ$  und 1 Torr destilliert. Der gebildete [ $1\text{-}^{13}\text{C}$ ]Essigsäure-äthylester ging in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage über, während eine kleine Menge des Triäthylphosphats in einer vorgeschalteten, mit Eiswasser gekühlten Vorlage kondensierte. Ausb. 402 mg (83%).

108 mg *NaH* (50proz. Suspension in Paraffin) wurden unter Stickstoff durch mehrmaliges Waschen mit Äther vom Öl befreit. Unter Rühren wurden 402 mg [ $1\text{-}^{13}\text{C}$ ]Essigsäure-äthylester und 1.0 ccm Äther hinzugefügt. Nach 5 Stdn. wurde der Äther und der nicht umgesetzte Ester bei vermindertem Druck in eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Vorlage abdestilliert. Der weiße Rückstand wurde mit Essigsäure neutralisiert und durch Zugabe von neutraler 0.5 *n*  $\text{CuSO}_4$ -Lösung der Komplex ausgefällt: aus Benzol 130 mg (32%), Schmp.  $193^\circ$  (Lit.<sup>16</sup>):  $192\text{--}193^\circ$ .

*Bis-([3- $^{18}\text{O}$ ]acetessigester)-kupfer(II)*: 22 mg *Acetessigsäure-äthylester* wurden mit 103 mg  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (Jeda, 98,76%  $^{18}\text{O}$ ), 47 mg Dioxan und 1.1 mg konz. *Perchlorsäure* 14 Stdn. auf  $55^\circ$  erwärmt. Dann wurde der Kupferkomplex mit der ber. Menge konz. *Kupfer(II)-acetat*-Lösung gefällt, abzentrifugiert, zweimal mit je 0.5 ccm Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 18 mg (67%), Schmp.  $193^\circ$ ,  $^{18}\text{O}$ -Gehalt 76.5% (Massenspektrum).

<sup>16</sup> *W. Wislicenus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 3154 (1898).