

Exemple: La fig. 6 montre la détermination par résonance magnétique du proton de la constante de l'équilibre:



OPCl_3 ne donnant pas de signal, les mesures sont effectuées sur les espèces $\text{NbCl}_5 \cdot \text{ClCH}_2\text{CN}$ et ClCH_2CN :

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= 1,04 (1,08, 1,03, 1,01) \\ R_2 &= 2,09 (2,11, 2,05, 2,11) \end{aligned} \right\} K_{\text{ClCH}_2\text{CN}, \text{OPCl}_3} = 2,34.$$

Nous remercions vivement l'Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur: Prof. H. Dahn) et la Société d'Assistance pour Produits Nestlé SA qui ont mis à notre disposition leur spectromètre de RMN. Les calculs ont été effectués sur la calculatrice IBM 7040 de l'EPFL. Ce travail a bénéficié d'un subside (No 2.133.69) du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Merbach & J. C. Bünzli, *Chimia* 25, 222 (1971).
- [2] J. C. Bünzli, Thèse de doctorat no 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1971.
- [3] F. Fairbrother, dans V. Gutmann, «Halogen Chemistry», Vol. 3, p. 123, Academic Press, London 1967.
- [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim: a) Niob, Teil B (1970); b) Tantal, Teil B (1970).
- [5] D. B. Copley, F. Fairbrother & A. Thompson, *J. chem. Soc.* 1964, 315.
- [6] D. P. N. Satchell & R. S. Satchell, *Chem. Rev.* 69, 251 (1969); *Quart. Rev.* 25, 171 (1971).
- [7] R. Foster & A. Fyfe, dans J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, «Progress in NMR. Spectroscopy», Vol. 4, 1-90, Pergamon Press, Oxford 1969.
- [8] A. Merbach & J. C. Bünzli, *Helv.* 54, 2543 (1971).
- [9] R. A. Craig & R. E. Richards, *Trans. Farad. Soc.* 59, 1962 (1963); N. N. Greenwood & T. S. Srivastava, *J. chem. Soc. (A)* 1966, 703.
- [10] A. C. Rutenberg, A. A. Palko & J. S. Drury, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2702 (1963); M. Okada, K. Suyama & Y. Yamashita, *Tetrahedron Letters* 28, 2329 (1965).

273. Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V)

IV.1) Stabilité relative des composés de chlorures avec quelques nitriles²⁾

par A. Merbach et J. C. Bünzli³⁾

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(3 IX 71)

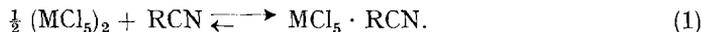
Summary. The relative stability constants of the adducts of MCl_5 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) with acetonitrile, halogenoacetonitriles, pivalonitrile, acrylonitrile and benzonitriles are determined in dilute solutions by NMR. methods. The stability of the adducts is controlled by inductive factors. Chemical shifts and analysis of the new compounds are reported.

¹⁾ Communication précédente: [1].

²⁾ Extrait de la thèse de J. C. Bünzli [2].

³⁾ Adresse actuelle: Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B.C. (Canada).

1. Introduction. – Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) forment avec les nitriles d'une manière pratiquement quantitative des composés d'addition 1:1:



Feenan & Fowles [3] isolent pour la première fois de tels composés (R = Me, Et, *n*-Pr) et montrent qu'ils sont diamagnétiques, non électrolytes et monomères.

Ozin & Walton [4] montrent par l'étude détaillée des spectres IR. et *Raman* de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeCN}$ et de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{CD}_3\text{CN}$ que ces molécules appartiennent au groupe ponctuel C_{4v} . Ce résultat est confirmé pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{MeCN}$ (M = Nb, Ta) par *Mac Cordick & Kaufmann* [5].

Dans une communication préliminaire [6], nous avons reporté, quelques propriétés cinétiques de $\text{MCl}_5 \cdot \text{RCN}$ (M = Nb, Ta; R = Me, Me_3C) ainsi que la stabilité relative de $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Me}_3\text{CCN}$ par rapport à $\text{NbCl}_5 \cdot \text{MeCN}$. Dans les composés d'addition avec l'acrylonitrile, isolés par *Fowles & Gadd* [7], la liaison métal-ligand se fait également par l'atome d'azote; les spectres IR. montrent de plus que la coordination provoque une certaine délocalisation des électrons π du ligand: l'ordre de la liaison C=C diminue alors que celui de la liaison C-C augmente. Les spectres *Raman* de ces composés indiquent qu'ils sont monomères [8]. Les composés d'addition $\text{MCl}_5 \cdot \text{ClCN}$ (M = Nb, Ta) [5] et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Cl}_3\text{CCN}$ [9] sont également décrits.

Dans cette communication, nous examinons par RMN. la stabilité, en solution diluée, des composés d'addition avec l'acétonitrile substitué ou non, ainsi qu'avec quelques nitriles aromatiques.

2. Résultats et discussion. – 2.1. *Déplacements chimiques et stoechiométrie.* Les spectres de RMN. des composés $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ en présence d'un excès de ligand L ne présentent qu'un seul signal à cause de la rapidité de l'échange (2). Si la température



est abaissée suffisamment, l'échange est ralenti et deux signaux sont observés pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ et pour L respectivement.

Tableau 1. *Déplacements chimiques* δ (ppm), *différences de déplacements chimiques* $\Delta\delta$ (ppm) et *stoechiométrie pour les composés d'addition de* NbCl_5 *avec quelques nitriles et avec l'éther diméthylque*

$[\text{Nb}]_t \sim 0,10 \text{ m}$, $[\text{L}]_t \sim 0,1$ à $0,8 \text{ m}$, dans CHCl_3 , entre -40 et -60°

L	$\delta(\text{NbCl}_5 \cdot \text{L})$	$\Delta\delta = \delta(\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}) - \delta(\text{L})$	Nb:L
MeCN	$-2,68 \pm 0,01$	$-0,56 \pm 0,01$	$1:0,98 \pm 0,02$
Me_3CCN	$-1,62 \pm 0,01$	$-0,20 \pm 0,02$	$1:1,01 \pm 0,01$
FCH_2CN	$-5,60 \pm 0,02^a)$	$-0,44 \pm 0,02$	$1:0,98 \pm 0,03$
ClCH_2CN	$-4,66 \pm 0,01$	$-0,43 \pm 0,01$	$1:0,99 \pm 0,03$
BrCH_2CN	$-4,32 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	$1:1,01 \pm 0,02$
ICH_2CN	$-4,02 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,01$	$1:1,02 \pm 0,03$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$(-7,85)^b)$	–	–
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	$(-7,83)^b)$	–	–
Me_2O	$-4,25 \pm 0,01$	$-0,81 \pm 0,01$	$1:0,99 \pm 0,03$

a) Constante de couplage $^{19}\text{F-H} = 46,1 \pm 0,1 \text{ Hz}$.

b) Centre du multiplet; $[\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}] \sim 0,05 \text{ m}$, dans CH_2Cl_2 , à $+40^\circ$.

Le signal dû à $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ est déplacé vers des champs plus bas. Si les concentrations totales

$$[\text{L}]_t = [\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] + [\text{L}] \text{ et} \quad (3)$$

$$[\text{M}]_t = [\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] + \frac{1}{2} [(\text{MCl}_5)_2] \simeq [\text{MCl}_5 \cdot \text{L}] \quad (4)$$

sont connues, la stoechiométrie du composé d'addition peut être déterminée par intégration de la surface des signaux dus à $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ et à L . Nous avons ainsi vérifié la stoechiométrie de la plupart des composés étudiés (v. tableaux 1 et 2 indiquant aussi les déplacements chimiques des composés d'addition et les différences de déplacement chimique (5)).

$$\Delta\delta = \delta(\text{MCl}_5 \cdot \text{L}) - \delta(\text{L}). \quad (5)$$

Tableau 2. Déplacements chimiques δ (ppm), différences de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (ppm) et stoechiométrie pour les composés d'addition de TaCl_5 avec quelques nitriles
 $[\text{Ta}]_t \sim 0,1 \text{ m}$, $[\text{L}]_t$ entre 0,2 et 0,8 m, dans CHCl_3 , entre -40° et -60°

L	$\delta(\text{TaCl}_5 \cdot \text{L})$	$\Delta\delta = \delta(\text{TaCl}_5 \cdot \text{L}) - \delta(\text{L})$	Ta:L
MeCN	$-2,69 \pm 0,01$	$-0,57 \pm 0,02$	$1:1,00 \pm 0,01$
Me_3CCN	$-1,63 \pm 0,01$	$-0,22 \pm 0,02$	$1:0,97 \pm 0,02$
ClCH_2CN	$-4,65 \pm 0,02$	$-0,44 \pm 0,02$	$1:1,03 \pm 0,03$

Ces résultats prouvent qu'il y a bien formation quantitative de $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$ et que même à basse température il n'y a pas coordination de molécules L supplémentaires comme Cowley et coll. [10] l'ont trouvé pour les composés d'addition avec l'éther diéthylique. La petite différence de déplacement chimique observée pour $\text{MCl}_5 \cdot \text{Me}_3\text{CCN}$ provient du plus grand éloignement des protons qui sont fixés en β par rapport au groupe nitrile. Les différences de déplacement chimique sont toutes négatives, ce qui s'explique par un déplacement de la densité électronique du ligand en direction du métal; les densités électroniques sur les atomes d'hydrogène sont ainsi réduites, l'effet d'écran l'est également et le signal de RMN. est déplacé vers un champ plus faible. Notons que les déplacements chimiques des composés du chlorure de niobium(V) et du chlorure de tantalum(V) sont identiques.

2.2. *Stabilité relative.* Nous avons déterminé par RMN. (cf. [1]) les constantes $K_{a,b}$ des équilibres compétitifs du type (6). Nous avons vérifié la consistance de nos



$$K_{a,b} = ([\text{MCl}_5 \cdot \text{L}_a] \cdot [\text{L}_b]) / ([\text{L}_a] \cdot [\text{MCl}_5 \cdot \text{L}_b]). \quad (7)$$

résultats en comparant la stabilité des composés d'addition trois par trois: si l'on considère par exemple les trois ligands L_a , L_b et L_c , la détermination des trois constantes de stabilité permet de comparer la constante mesurée $K_{a,b}$ avec celle calculée $K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$. C'est pour cette raison que l'éther diméthylé apparaît dans nos résultats. L'ensemble de ceux-ci est reporté dans le tableau 3 et dans la fig. 1⁴).

D'une façon générale, la stabilité relative d'un composé d'addition dépend à la fois de facteurs stériques et de facteurs électroniques. Dans la série des nitriles, le rôle des facteurs stériques est minime. Pour tous les ligands étudiés en effet, la coordi-

4) Les constantes reportées dans le tableau 3 sont des moyennes de plusieurs déterminations. Pour les détails, v. la partie expérimentale.

Tableau 3. Constantes de stabilité relative des composés d'addition du chlorure de niobium(V) avec quelques nitriles et avec l'éther diméthyllique, dans CHCl_3 , à -60°

$[\text{Nb}]_t \sim 0,1 \text{ m}$; $[\text{L}_a]_t + [\text{L}_b]_t$ compris entre 0,4 et 0,8 m

L_a	L_b	méthode	nombre de mesures individuelles	$K_{a,b}$	L_c	$K'_{a,b^a)}$	$\log K''_{a,b^b)}$
Me_3CCN	MeCN	directe	15	$1,1 \pm 0,1$			0,04
	Me_2O	directe	2	$2,5 \pm 0,2$	MeCN	$2,8 \pm 0,3$	0,42
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	indirecte	4	$5,1 \pm 0,5$	MeCN	$5,7 \pm 1,1$	0,72
MeCN	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	indirecte	3	$2,2 \pm 0,2$			0,34
	Me_2O	directe	2	$2,5 \pm 0,2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$2,2 \pm 0,4$	0,38
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	indirecte	5	$5,2 \pm 0,5$			0,68
	<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	indirecte	5	$5,5 \pm 0,6^c)$	Me_2O	$6,3 \pm 1,0$	0,76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	Me_2O	indirecte	2	$1,0 \pm 0,1$			0,04
Me_2O	<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	indirecte	3	$2,5 \pm 0,2^c)$			0,38
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	ICH_2CN	indirecte	2	$14,3 \pm 1,4^c)$			1,16
	BrCH_2CN	indirecte	1	$84,5 \pm 8,5^c)$	ICH_2CN	82 ± 17	1,91
ICH_2CN	BrCH_2CN	directe	3	$5,6 \pm 0,6$			0,75
	ClCH_2CN	directe	4	$9,5 \pm 0,9$	BrCH_2CN	$15,1 \pm 3,3$	1,18
BrCH_2CN	ClCH_2CN	directe	3	$2,7 \pm 0,3$			0,43
	FCH_2CN	directe	2	$10,9 \pm 1,1$	ClCH_2CN	$9,7 \pm 1,9$	0,99
ClCH_2CN	FCH_2CN	directe	3	$3,6 \pm 0,3$			0,56

a) $K'_{a,b} = K_{a,c} \cdot K_{c,b}$.

b) $K''_{a,b}$ est la valeur de $K_{a,b}$ adoptée pour positionner L_a par rapport à L_b en tenant compte de différentes constantes.

c) $[\text{Nb}]_t \sim 0,04 \text{ m}$; $[\text{L}_a]_t + [\text{L}_b]_t$ compris entre 0,2 et 0,4 m.

nation se fait par l'atome d'azote. Ceci est prouvé par la similitude des différences de déplacements chimiques dus à la coordination, dans la série des composés d'addition des halogénoacétonitriles. Si la coordination se faisait par l'atome d'halogène, de plus grandes différences devraient apparaître entre les $\Delta\delta$ pour $\text{NbCl}_5 \cdot \text{FCH}_2\text{CN}$ et $\text{NbCl}_5 \cdot \text{ICH}_2\text{CN}$ par exemple.

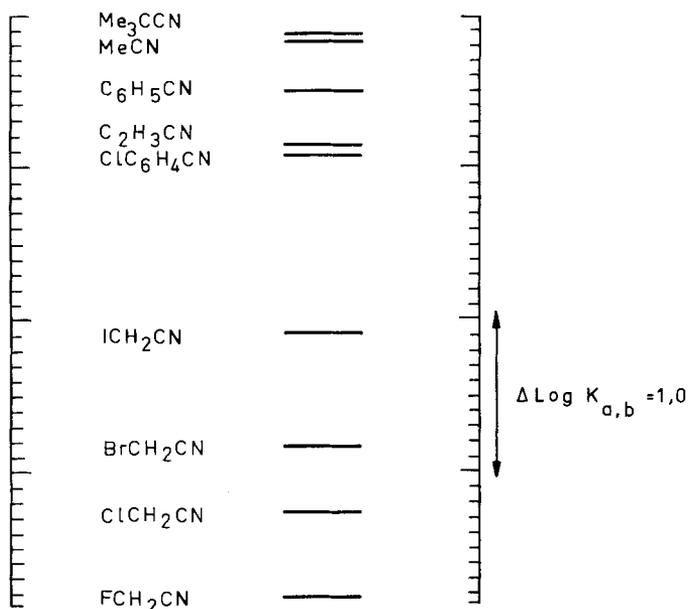


Fig. 1. Stabilité relative des composés d'addition de NbCl_5 avec quelques nitriles

De plus, les spectres de transfert de charge sont identiques pour tous les composés $\text{NbCl}_5 \cdot \text{XCH}_2\text{CN}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [11] et les solutions de tous ces composés sont jaunes alors que par exemple $\text{NbCl}_5 \cdot \text{Br}^- \text{NEt}_4^+$ présente une coloration orangée caractéristique. Les spectres IR. et *Raman* montrent par ailleurs [5] [12] que dans les composés d'addition $\text{MCl}_5 \cdot \text{ClCN}$ la coordination s'effectue par l'atome d'azote: ces spectres mettent en évidence le déplacement hypochrome d'environ 45 à 50 cm^{-1} de la vibration de valence $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$. Ainsi, la liaison métal-azote se fait par l'intermédiaire de la paire libre de l'azote et l'angle $\text{M}-\text{N}-\text{C}$ est de 180° [13]. Il est dès lors facile de comprendre pourquoi la stabilité des composés d'addition des nitriles étudiés ne dépend pas d'effets stériques: les groupements fixés sur le carbone de la fonction nitrile sont éloignés du centre MCl_5 puisque le système $\text{M} \dots \text{N} \equiv \text{C}-\text{C}$ est pratiquement linéaire; la distance entre l'atome métallique et l'atome de carbone extrême est de l'ordre de $4,5 \text{ \AA}$. Ainsi le pivalonitrile forme un composé d'addition légèrement plus stable que l'acétonitrile car l'effet inducteur du groupe *t*-butyle est plus fort que celui du groupe méthyle; de même, les effets inducteurs expliquent la séquence de stabilité des composés des halogénoacétonitriles comme le montre la figure 2. La constante de stabilité $K_{\text{Me}_3\text{CCN}, \text{MeCN}}$ pour TaCl_5 a été trouvée égale à

$1,4 \pm 0,1$ à -40° . Ce résultat tend également à prouver que les effets stériques sont minimales et que vis-à-vis des nitriles le comportement du chlorure de tantale(V) est analogue à celui du chlorure de niobium(V).

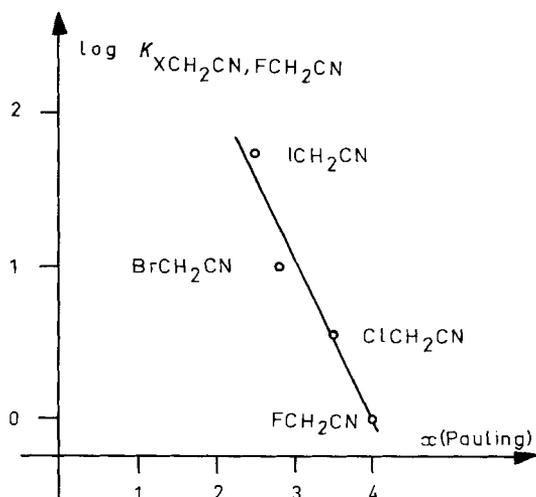


Fig. 2. Corrélation entre l'électronégativité de Pauling des atomes d'halogène et les logarithmes des constantes de stabilité de $NbCl_5 \cdot XCH_2CN$ par rapport à $NbCl_5 \cdot FCH_2CN$

3. Partie expérimentale

3.1. *Manipulation des produits en atmosphère sèche.* Toutes les manipulations des chlorures de niobium(V) et de tantale(V), ainsi que de leurs composés d'addition, sont faites dans des boîtes à gants. Dans une première boîte à gants, un doigt froid branché sur un cryostat à -35° permet de condenser l'humidité de l'atmosphère. Il est ainsi théoriquement possible d'obtenir 1,5% d'humidité relative (à 20°) dans la boîte, mais par suite de la diffusion à travers les gants et les joints, l'humidité relative obtenue se situe aux environs de 3 à 4% (à 20°). Une seconde boîte à gants (Lab-Con-Co, Kansas City, USA) est reliée à un système de purification continue de l'atmosphère par passage à travers une colonne spéciale qui retient aussi bien l'eau que l'oxygène (système Kewaunee Scientific Equipment Corporation, Adrian, Michigan, USA). Un tel système permet de travailler avec un taux d'humidité nettement inférieur à 100 ppm d'eau (0,5% d'humidité relative à 20°).

3.2. *Préparation et purification des produits.* – *Fluoracétonitrile:* préparé selon [14].

Bromacétonitrile [11]: On chauffe à reflux pendant 30 h 150 g (2 moles) de chloracétonitrile (Fluka, purum) avec une solution de 300 g (2,5 moles) de bromure de potassium dans 250 ml de méthanol. Le méthanol est éliminé par distillation, et le bromure de potassium, par filtration. Le bromacétonitrile est séparé du chloracétonitrile par 5 distillations successives sous pression normale. Rendement: 23%.

Iodacétonitrile [15]: 80 g (1,1 moles) de chloracétonitrile (Fluka, purum) sont ajoutés à 250 ml de méthanol contenant 215 g (1,3 moles) d'iodure de potassium préalablement broyé et séché à l'étuve. Après 4 h d'ébullition à reflux on distille le méthanol sous vide, ajoute au résidu 200 ml d'eau pour solubiliser l'iodure de potassium et décante la phase organique qui est séchée sur $CaCl_2$ pendant 1 jour et distillée sous vide. L'iodacétonitrile passe à $27^\circ/0,3$ Torr. Rendement: 25% d'un produit contenant des traces d'iode libre.

Les autres nitriles proviennent de la maison Fluka (qualité purum ou puriss.), sauf le dichloracétonitrile (K & K). Les nitriles liquides sont distillés deux fois sur P_2O_5 selon les indications

pour l'acétonitrile [16]. Le *p*-chlorobenzonitrile est recristallisé dans l'éthanol absolu, puis séché 12–15 h sous 0,1 Torr, F. (corr.) 93,5–94°.

L'éther diméthylrique (*Fluka, puriss.*) est séché par passage au travers d'une colonne contenant du silicagel.

Le chloroforme et le chlorure de méthylène sont purifiés selon les indications de la littérature [16]. Du chloroforme *Fluka* pour IR, ainsi que du chlorure de méthylène *Fluka* pour UV, ont également été utilisés, après dessiccation sur tamis moléculaire 4 Å et élimination de produits de décomposition gazeux par barbotage avec de l'azote à 99,99%.

La pureté des produits est vérifiée par RMN. Les substances sont conservées sur tamis moléculaire, au froid et à l'abri de la lumière.

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) (*Fluka*) sont sublimés deux fois sous 0,1 Torr, à 130°. Ils sont conservés dans des tubes en pyrex scellés sous vide.

3.3. Préparation et analyse des composés d'addition. – 3.3.1. Méthodes d'analyse: l'ion chlorure est dosé par titrage potentiométrique avec AgNO_3 0,1 M (électrode indicatrice d'argent, électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, titriscope E 366 *Metrohm*). 0,25 mmole environ de composé d'addition, pesée exactement dans un erlenmeyer de 30 ml avec bouchon à vis, est dissoute dans 2 à 3 ml d'acétonitrile; on ajoute 4 à 5 ml d'une solution à 10% d'acétate de potassium dans l'éthanol absolu et 10 à 12 ml d'ammoniaque à 25%. Après 1 h de chauffe à 80°, la solution est refroidie, acidifiée par H_2SO_4 1 + 4 jusqu'au virage du rouge de méthyle et titrée. Un essai à blanc a montré que dans ces conditions la quantité de la fonction halogénée du *p*-chlorobenzonitrile hydrolysée est inférieure à 0,5%. Par contre pour les halogénoacétonitriles, l'hydrolyse n'est pas négligeable. Aussi ces ligands sont-ils éliminés par deux ou trois traitements avec de l'acétonitrile suivis d'une évaporation pratiquement à sec.

Le niobium est dosé par absorption atomique sur un appareil *Perkin-Elmer* 303. Le domaine de travail utilisé s'étend entre 900 et 1200 ppm (dans l'éthanol absolu).

Le ligand est dosé par intégration des signaux de RMN. dans des solutions 0,05 à 0,25 *m* dans l'acétonitrile (référence: $^{13}\text{CH}_3$), le chlorure de méthylène ($^{13}\text{CH}_2$) ou le chloroforme contenant 10% en poids d'acétonitrile (2% en poids de dichlor-1,2-éthane).

3.3.2. Préparation des composés d'addition. – 3.3.2.1. Composés d'addition avec un ligand liquide: On dissout 3 mmoles de MCl_5 dans 30 g de CH_2Cl_2 contenant entre 3,5 et 6 mmoles de ligand, par agitation pendant $\frac{1}{2}$ h à environ 30°. La solution est évaporée à sec (évaporateur rotatif, sous azote, 120–150 Torr, environ 40°). Le composé d'addition résiduel est séché à la température ordinaire pendant 5 à 10 h sous $5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Rendement quantitatif.

3.3.2.2. Composés d'addition avec un ligand solide ou peu volatil: 3 mmoles de MCl_5 sont ajoutées à 30 g de CH_2Cl_2 contenant entre 3,3 et 4,5 mmoles de ligand. Le mélange est agité pendant environ $\frac{1}{2}$ h à 30° puis environ 20 g de solvant sont évaporés sous azote. La solution résiduelle est refroidie à 0° et le composé d'addition qui a cristallisé est filtré et séché comme ci-dessus. Rendement: 60–80%.

Analyses centésimales des composés d'addition de NbCl_5 , v. tableau 4. Les résultats trop faibles obtenus pour le chlore peuvent s'expliquer par une transformation partielle du chlorure de niobium(V) en oxychlorures lors des manipulations; l'analyse du NbCl_5 utilisé a donné 64,5% Cl (calc. 65,6%).

Tableau 4. Analyses centésimales des composés d'addition $\text{NbCl}_5 \cdot \text{L}$

Ligand	Nb		Cl		L	
	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
Me_3CCN	26,3	26,0	50,2	50,0	23,5	23,5
FCH_2CN	28,2	28,0	53,8	52,4	17,9	18,2
ClCH_2CN	26,9	27,2	51,3	51,1	21,8	20,9
BrCH_2CN	23,8	24,0	45,4	42,6	30,7	31,9
ICH_2CN	21,3	22,3	40,5	39,7	38,0	38,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	24,9	24,7	47,5	42,8	27,6	28,6
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$	22,8	22,4	43,5	42,4	33,7	34,5

3.4. *Préparation des solutions et enregistrement des spectres de RMN.* Les composés d'addition étant très hygroscopiques, leurs solutions ont été préparées chaque fois extemporanément pour la prise des spectres; en effet, ces composés se forment immédiatement et quantitativement en solution à partir de leurs composants.

Dans un petit flacon à fermeture étanche, le solvant est pesé puis on ajoute le ligand en une solution contenant la quantité adéquate de tétraméthylsilane (référence interne); les chlorures sont ajoutés en dernier. (L'unité de concentration utilisée est la molalité m). Des spectres sont enregistrés immédiatement avec des spectromètres *Varian* A-60A et A-60D équipés du dispositif de variation de la température V-6040. La température est mesurée au moyen des étalons *Varian* 943346-05 et 06 avec les courbes d'étalonnage fournies par le constructeur. Les déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane (δ (ppm) = $(H - H_{TMS})/H_{TMS} \cdot 10^6$) sont directement mesurés sur les spectres. Les intégrations sont faites électroniquement ou, plus rarement, par planimétrie; dans chaque cas, une moyenne de 3 à 6 déterminations est établie.

3.5. Les constantes de stabilité relative $K_{a,b}$ sont déterminées par RMN, selon les méthodes décrites dans [1]. Nous avons vérifié préalablement pour le système $Me_3CCN/MeCN$ la mesure dans laquelle $K_{a,b}$ dépend des concentrations des espèces, en déterminant la variation de $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction a) de la concentration totale du chlorure de niobium(V) (tableau 5), b) du rapport des concentrations totales des deux ligands (tableau 6), et c) de la somme des concentrations totales des ligands (tableau 7).

Il ressort de ces tableaux que la loi d'action de masse exprimée au moyen des concentrations n'est pas exactement vérifiée pour l'équilibre $NbCl_5 \cdot MeCN + Me_3CCN \rightleftharpoons NbCl_5 \cdot Me_3CCN + MeCN$ dans $CHCl_3$. Les variations de $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction de $[Nb]_t$ et de $[Me_3CCN]_t/[MeCN]_t$ sont

Tableau 5. $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction de $[Nb]_t$, dans $CHCl_3$, à -60°
 $[Nb]_t : [MeCN]_t : [Me_3CCN]_t = 1 : 2 : 2$

$[Nb]_t$ (m)	0,025	0,050	0,100	0,200	0,250
$K_{Me_3CCN, MeCN}$	$1,24 \pm 0,06$	$1,18 \pm 0,04$	$1,11 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,02$

Tableau 6. $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction de $[Me_3CCN]_t/[MeCN]_t$, dans $CHCl_3$, à -60°
 $[Nb]_t = 0,10 m$; $[Me_3CCN]_t + [MeCN]_t \sim 0,5 m$

$[Me_3CCN]_t/[MeCN]_t$	0,25	1,00	2,50	4,00
$K_{Me_3CCN, MeCN}$	$0,99 \pm 0,03$	$1,11 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,09$	$1,23 \pm 0,04$

Tableau 7. $K_{Me_3CCN, MeCN}$ en fonction de $\{[Me_3CCN]_t + [MeCN]_t\}/[Nb]_t$, dans $CHCl_3$, à -60°
 $[Nb]_t \sim 0,10 m$; $[Me_3CCN]_t/[MeCN]_t = 1$

$\{[Me_3CCN]_t + [MeCN]_t\}/[Nb]_t$	1,76	4,00	7,96
$K_{Me_3CCN, MeCN}$	$1,12 \pm 0,04$	$1,11 \pm 0,04$	$1,11 \pm 0,04$

toutefois faibles par rapport aux grandes variations de concentration considérées. Quant à l'influence du solvant, des mesures effectuées dans CH_2Cl_2 à la place de $CHCl_3$, montrent que, de même, ce changement de solvant affecte peu la valeur de $K_{Me_3CCN, MeCN}$.

Nous remercions vivement l'Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne (Directeur: Prof. H. Dahn) et la Société d'Assistance pour Produits Nestlé SA qui ont mis à notre disposition leur spectromètre de résonance magnétique nucléaire. Les calculs ont été effectués sur l'IBM 7040 de l'EPFL. Ce travail a bénéficié d'un subside (No 2.133.69) du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Merbach & J. C. Bünzli, *Helv.* 54, 2536 (1971).
- [2] J. C. Bünzli, thèse de doctorat No 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1971.
- [3] K. Feenan & G. W. A. Fowles, *J. chem. Soc.* 1964, 2842.

- [4] G. A. Ozin & R. A. Walton, J. chem. Soc. (A) 1970, 2236.
- [5] J. Mac Cordick & G. Kaufmann, J. mol. Structure 6, 305 (1970).
- [6] A. Merbach & J. C. Bünzli, Inorg. nucl. Chemistry Letters 5, 285 (1969).
- [7] G. W. A. Fowles & K. F. Gadd, J. chem. Soc. (A) 1970, 2232.
- [8] G. W. A. Fowles, K. F. Gadd, D. A. Rice, I. B. Tomkins & R. A. Walton, J. mol. Structure 6, 412 (1970).
- [9] G. W. A. Fowles, D. A. Rice, N. Rolfe & R. A. Walton, Chem. Commun. 1970, 459.
- [10] A. Cowley, F. Fairbrother & N. Scott, J. chem. Soc. 1958, 3133.
- [11] F. Chastellain, Travail de diplôme, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1970.
- [12] J. Mac Cordick, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 266 C, 1296 (1968).
- [13] R. A. Walton, Quart. Revs. 19, 126 (1965).
- [14] P. Sensi & G. G. Gallo, Gazz. chim. ital. 85, 224 (1955).
- [15] R. Scholl, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 2417 (1896).
- [16] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego & A. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press, Oxford 1966.

274. Röntgen-Kontrastmittel: (2, 4, 6-Trijodbenzoyl)-aminosäuren

von H. Suter und H. Zutter

Forschungsinstitut *EPROVA Aktiengesellschaft*, Schaffhausen

(11. X. 71)

Summary. New N-(3,5 substituted 2,4,6-triodobenzoyl)-amino acids have been synthesized as potential X-ray contrast agents for cholecystography. Toxicity, bilitropism, urotropism, and cholecystographic quality of these compounds are given.

Die bisher am meisten benutzten Urographie- und Gefäss-Kontrastmittel 3,5-Bis-(acetyl-amino)-2,4,6-trijod-benzoesäure (I, R = NH-CO-CH₃, Diatrizoesäure) [1] und 3-Acetyl-amino-5-methylcarbamoyl-2,4,6-trijod-benzoesäure (II, R = CO-NH-CH₃, Iothalamsäure) [2] sind gut verträglich. Wir haben nun versucht, durch Alkylierung des Stickstoffs in 3- und 5-Stellung, evtl. Vergrößerung der Acyl-Reste

