

# Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ und $(\text{CD}_3)_3\text{CCl}$

Von WERNER ZEIL, MANFRED WINNEWISSE  
und KARL MÜLLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Karlsruhe  
(Z. Naturforsch. **16 a**, 1250 [1961]; eingegangen am 11. November 1961)

Im Zusammenhang mit unseren mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen am Tertiärbutylacetylen und dessen Derivaten<sup>1</sup> zur Bestimmung der Bindungseigenschaften einer C—C-Einfachbindung neben einer Dreifachbindung tauchte auch das Problem der Valenzeigenschaften des tertiären Kohlenstoffatoms auf. Wir haben daher die Verbindungen Tertiärbutylchlorid und Tertiärbutylbromid in den Rahmen unserer Untersuchungen miteinbezogen. Über die bisherigen Ergebnisse am Tertiärbutylbromid wurde bereits berichtet<sup>2</sup>.

Bei den mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen am Tertiärbutylchlorid wurde neben dem normalen Tertiärbutylchlorid mit seinen beiden Isotopen <sup>35</sup>Cl und <sup>37</sup>Cl auch die perdeuterierte Verbindung  $(\text{CD}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$  und  $(\text{CD}_3)_3\text{C}^{37}\text{Cl}$  vermessen. Über die Darstellung der perdeuterierten Verbindungen sowie deren Ultrarot-Spektrum wurde schon an anderer Stelle berichtet<sup>3</sup>. Die Mikrowellenspektren der Verbindungen wurden mit Hilfe eines konventionellen STARK-Effektspektrometers vermessen. Die STARK-Effektfrequenz betrug 100 kHz. Neben einer Reihe von Satellitenlinien, deren Identifizierung bisher nicht durchgeführt wurde, beobachteten wir als Hauptlinien die in der Tab. 1 aufgeführten Frequenzen. Die Tabelle enthält weiterhin die Rotationskonstanten. Die Genauigkeit der Frequenzen ist — bedingt durch die große Linienbreite — etwa  $\pm 3$  MHz. Die große Breite der Linien erklärt sich

dadurch, daß eine Auflösung der Quadrupoleinstruktur bis jetzt nur teilweise gelungen ist.

Eine exakte Strukturbestimmung war nicht möglich, da nur eine ungenügende Anzahl von isotopensubstituierten Molekülen bis jetzt vermessen wurde. Unter der Annahme eines Tetraederwinkels in der Methylgruppe und eines C—H-Abstandes von 1,093 Å konnte eine vorläufige Ermittlung der Strukturparameter vorgenommen werden, die jedoch auf Grund der gemachten Annahmen mit relativ großen Fehlern behaftet ist. Mit den gemachten Annahmen errechnet sich am tertiären C-Atom:

$$\begin{aligned} \angle \text{C} - \text{C} - \text{C} &= 110,5^\circ, \\ \text{C} - \text{C} - \text{Abstand } d_{\text{C}-\text{C}} &= 1,535 \text{ Å}, \\ \text{C} - \text{Cl} - \text{Abstand } d_{\text{C}-\text{Cl}} &= 1,80 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit einer früheren Arbeit von GORDY<sup>4</sup> zeigt eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Rotationskonstanten des nicht deuterierten Tertiärbutylchlorids.

Auf Grund unserer zusätzlichen Ergebnisse an den perdeuterierten Derivaten scheint es sicher zu sein, daß der Winkel am tertiären C-Atom etwas größer ist als der Tetraederwinkel und daß damit der C—Cl-Abstand größer ist als der Abstand im Methylchlorid. Hierfür spricht auch die Erniedrigung der Quadrupolkopplungskonstante im Tertiärbutylchlorid gegenüber dem Wert des Methylchlorids. Die Quadrupolkopplungskonstante sinkt von 68,4 MHz im Methylchlorid auf 62,4 MHz im Tertiärbutylchlorid (die Werte gelten für das Isotop <sup>35</sup>Cl). Der Ionencharakter steigt damit von 26,6% auf 33,1%. Analog wächst das Dipolmoment von 1,75 D auf 2,12 D.

Eine ausführliche Diskussion der Zusammenhänge zwischen Valenzwinkel, Bindungsabständen und Ionencharakter am tertiären C-Atom erscheint an anderer Stelle<sup>5</sup>.

Substanz	Rotations- übergang $J \rightarrow J+1$	Frequenz MHz	$B_0$ MHz	$\bar{B}_0$ MHz
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-^{35}\text{Cl}$	$2 \rightarrow 3$	$18\,107,2 \pm 3$	$3\,017,85 \pm 0,5$	<u><math>3\,017,82 \pm 0,5</math></u>
	$3 \rightarrow 4$	$24\,142,3 \pm 3$	$3\,017,79 \pm 0,4$	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-^{37}\text{Cl}$	$3 \rightarrow 4$	$23\,628,5 \pm 3$	$2\,953,56 \pm 0,4$	<u><math>2\,953,56 \pm 0,4</math></u>
$(\text{CD}_3)_3\text{C}-^{35}\text{Cl}$	$3 \rightarrow 4$	$20\,417,9 \pm 3$	$2\,552,24 \pm 0,4$	<u><math>2\,552,52 \pm 0,4</math></u>
	$4 \rightarrow 5$	$25\,528,0 \pm 3$	$2\,552,80 \pm 0,3$	
$(\text{CD}_3)_3\text{C}-^{37}\text{Cl}$	$3 \rightarrow 4$	$20\,001,5 \pm 3$	$2\,500,19 \pm 0,4$	<u><math>2\,500,22 \pm 0,4</math></u>
	$4 \rightarrow 5$	$25\,002,5 \pm 3$	$2\,500,25 \pm 0,3$	

Tab. 1.

<sup>1</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISSE, H. K. BODENSEH u. H. BUCHERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 1011 [1960].

<sup>2</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISSE u. W. HÜTTNER, Z. Naturforsch., **16 a**, 1248 [1961].

<sup>3</sup> W. ZEIL, H. BUCHERT, H. HEEL u. H. PFÖRTNER, Z. Elektrochem. **64**, 769 [1960].

<sup>4</sup> J. Q. WILLIAMS u. W. GORDY, J. chem. Phys. **18**, 994 [1950].

<sup>5</sup> W. ZEIL, Angew. Chem., im Druck.

