

Metallgitter mit überschüssigem Elektron ähnlich erfolgen wird, wie oben bei  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{Li}^-$ , jedoch mit dem Unterschied, daß das dortige  $7\beta$ -Orbital hier ein großes Gebiet des Metallgitters mit umfassen wird. Eine genaue Rechnung wird zweckmäßigerweise wie oben nach UHF mit einer größeren An-

zahl an Gauß-Funktionen als hier durchzuführen sein.

Wir danken Herrn H. PREUSS und Herrn G. DIERCKSEN für die Unterstützung unserer Arbeit durch zur Verfügungstellen von Rechenzeit und der Programmierung unseres speziellen Problems.

## Das Mikrowellenspektrum von Tert.-Butyljodid

Die Analyse von Rotationsspektren mit Quadrupol-Hyperfeinstruktur

W. WINKLE und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **25 a**, 840—845 [1970]; eingegangen am 1. April 1970)

Es wird das Mikrowellenspektrum eines symmetrischen Kreisels (tert.-Butyljodid) untersucht, in dem sich die HFS-Komponenten des Schwingungsgrundzustandes mit denen einiger angeregten Vibrationszustände überlagern. Dabei gelingt es, eine allgemeine Methode zur Analyse eines mit den genannten Schwierigkeiten behafteten Spektrums zu entwickeln. Die Auswertung ergibt im Falle des tert.-Butyljodids folgende Konstanten:

$$e Q q = -1709,5 \pm 5,5 \text{ MHz}, \quad B = 1560,60 \pm 0,01 \text{ MHz}, \quad D_J = 0,20 \pm 0,10 \text{ kHz}, \\ D_{JK} = 0,70 \pm 0,07 \text{ kHz}, \quad r_{C-J} = 2,190 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

### I. Einleitung

In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1950 berichteten WILLIAMS und GORDY<sup>1</sup> erstmals über die Rotationsspektren des Chlorids, Bromids und Jodids von Isobutan. Die Verfasser erhielten äußerst linienreiche Spektren, die sie jedoch nicht analysierten.

Etwa zwölf Jahre später beschäftigten sich LIDE<sup>2</sup> sowie ZEIL und Mitarb.<sup>3, 4</sup> mit den tertiären Butylhalogeniden. Ihnen gelang die Aufklärung der Mikrowellenspektren von tert. Butyl-Chlorid (TBCl) und tert. Butyl-Bromid (TBBr).

Das Mikrowellenspektrum von tert. Butyl-Jodid (TBJ) hat bisher allen Versuchen einer Analyse wi-

<sup>1</sup> J. Q. WILLIAMS u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **18**, 994 [1950].

<sup>2</sup> D. R. LIDE u. M. YEN, J. Chem. Phys. **38**, 1504 [1963].

<sup>3</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISER u. W. HÜTTNER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1248 [1961].

<sup>4</sup> W. ZEIL, W. HÜTTNER u. W. PLEIN, Z. Naturforsch. **17 a**, 823 [1962].

derstanden. Im folgenden werden die charakteristischen Schwierigkeiten bei der Deutung dieses Spektrums dargelegt und überwunden. Da die hierbei entwickelte Methode verallgemeinerungsfähig ist, dürfte sie das Interesse auch anderer Spektroskopiker finden und soll deshalb ausführlich dargestellt werden.

## 2. Eigenschaften und Vorbehandlung der Substanz

TBJ ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 98 °C unter Zersetzung siedet. Überläßt man die Substanz sich selbst, so färbt sie sich schnell gelb und wird schließlich schwarz.

Um das farblose Produkt zu erhalten, wurde die dunkle Flüssigkeit zuerst mit Natriumthiosulfatlösung aufgehellt, von der wäßrigen Phase abgetrennt und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Danach wurde sie in einer 110 cm hohen Füllkörperkolonne bei 118 Torr und 44 °C destilliert, mit Hg geschüttelt und noch einmal in derselben Kolonne destilliert. Das farblose Produkt wurde in flüssiger Luft aufbewahrt und nur zum Einlaß in die Meßzelle aufgetaut. In der Meßzelle zerfällt das TBJ nach ca. 5 bis 30 Minuten (je nachdem, wie oft es aufgetaut worden ist), was aus der Abnahme der Intensität einer Absorptionslinie geschlossen werden kann. Der genannte Umstand behinderte die Aufnahme des Spektrums beträchtlich.

## 3. Analyse des Spektrums

Um die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Störungstheorie zu erfüllen und um brauchbare Intensitätsverhältnisse zu bekommen, wurden die Übergänge  $J = 9 \rightarrow 10$ ,  $10 \rightarrow 11$  und  $11 \rightarrow 12$  mit besonderer Sorgfalt aufgenommen. Hierzu diente ein im hiesigen Institut gebauter Starkfeld-Modulations-Spektrograph<sup>5</sup>.

Die einzelnen Übergänge haben eine komplizierte, keineswegs leicht durchschaubare Struktur. Die Ursache hierfür liegt darin, daß sich die HFS-Komponenten von Schwingungssatelliten mit denen des Schwingungsgrundzustandes überlagern.

Die übliche Methode, bei einer vorgegebenen Linie zu erkennen, ob sie Molekülen im Grund- oder einem angeregten Schwingungszustand zuzuordnen ist, besteht darin, die Temperaturabhängigkeit ihrer Intensität zu untersuchen. Beim TBJ ist dieses Verfahren

jedoch nicht anwendbar, da die Zeit, welche die Verbindung braucht, um die Temperatur der Meßzelle anzunehmen, größer ist als die Zerfallszeit.

Um nun trotz dieser Widrigkeiten aus der Linien-schar eines Überganges diejenigen Linien herauszufinden, welche zum Schwingungsgrundzustand gehören, wurden folgende Überlegungen angestellt:

Die Frequenz einer MW-Absorption ist eine Funktion der Rotationskonstanten  $B$ , den Zentrifugal-aufweitungskonstanten  $D_J$  und  $D_{JK}$ , der Quadrupol-kopplungskonstanten  $e Q q$  und der Quantenzahlen  $J, K, F, F'$ :  $\nu = \nu(B, D_J, D_{JK}, e Q q, J, K, F, F')$ .

Explizit lautet diese Funktion

$$\nu = \nu_0(J) - 2 D_{JK}(J+1) K^2 + e Q q f(J, K, F, F') + \frac{(e Q q)^2}{B} g(J, K, F, F'), \quad (1)$$

$$\nu_0(J) = 2 B(J+1) - 4 D_J(J+1)^3, \\ \nu_0 = \nu_0(J) - 2 D_{JK}(J+1) K^2. \quad (2)$$

In Gl. (1) stellt der letzte Term den Quadrupolbeitrag zur „ungestörten“ Rotationsfrequenz  $\nu_0$  in 2. Näherung, der vorletzte Term den Beitrag in 1. Näherung dar.  $f$  und  $g$  sind Funktionen, die nur von den Quantenzahlen  $J, K, F, F'$  abhängen und stets berechnet werden können<sup>6</sup>.  $f$  ist durchschnittlich um einen Faktor 100 größer als  $g$ .

Da TBJ im Abstand von etwa 3,1 GHz ungefähr 0,25 GHz breite Absorptionen zeigt, ist  $B \approx 1560$  MHz. Für die Kopplungskonstante  $e Q q$  läßt sich ebenfalls eine Abschätzung (genauer: eine obere Schranke) finden, da die Kopplungskonstante von  $\text{CH}_3\text{J}$  zu 1931,5 MHz (Absolutbetrag) bestimmt worden ist<sup>7</sup>. Mit Hilfe dieser Näherungswerte findet man, daß für alle Übergänge  $J \rightarrow J+1$ , für die  $J \geq 9$  ist, der Quadrupolbeitrag 2. Näherung kleiner als 0,5 MHz bleibt (Meßgenauigkeit: 0,15 MHz).

Dies gibt uns die Berechtigung, den letzten Term in Gl. (1) fürs erste einmal wegzulassen<sup>8</sup>.

Gehören nun zwei Linien eines Übergangs, die durch  $(K_1, F_1)$  und  $(K_2, F_2)$  gekennzeichnet werden sollen, zum *selben Schwingungszustand*, so ist ihr Abstand nach Gl. (1) unabhängig von  $\nu_0(J)$ :

$$\Delta\nu = e Q q [f(J, K_2, F_2) - f(J, K_1, F_1)] - 2 D_{JK}(J+1) (K_2^2 - K_1^2); \quad (3)$$

<sup>5</sup> Diplomarbeiten von R. HOLM und M. MITZLAFF, Institut für Phys. Chemie der Universität Frankfurt 1965.

<sup>6</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, New York 1957.

<sup>7</sup> W. GORDY, J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH, *Phys. Rev.* **74**, 243 [1948].

<sup>8</sup> Außerdem fällt von den Variablen der Funktion  $f$  die Quantenzahl  $F'$  fort, da für die genannten  $J$  aus Intensitätsgründen nur  $F' = F + 1$  in Frage kommt.

gehören die beiden Linien jedoch zu Molekülen in *verschiedenen* Schwingungszuständen, so muß bei der Differenzbildung in Gl. (1) beachtet werden, daß alle 4 Molekülkonstanten  $B$ ,  $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $eQq$  vom Vibrationszustand abhängig sind, so daß Gl. (3) in keiner Weise mehr erfüllt ist.

Um die eben ausgesprochene Feststellung zu verschärfen, betrachten wir 3 Absorptionsfrequenzen  $\nu \ll \nu_1 < \nu_2$ , die zur selben Quantenzahl  $K$  und zum selben Schwingungszustand gehören. Dann gilt im Rahmen der 1. Näherung nach Gl. (3) exakt:

$$\frac{\nu - \nu_1}{\nu - \nu_2} = \frac{f(J, K, F) - f(J, K, F_1)}{f(J, K, F) - f(J, K, F_2)} \quad (4)$$

Auf der linken Seite der Gl. (4) steht ein Quotient von 3 Meßgrößen, auf der rechten Seite eine im voraus berechnete Zahl.

Findet man also unter seinen Meßfrequenzen ein Tripel  $(\nu, \nu_1, \nu_2)$ , für das  $(\nu - \nu_1)/(\nu - \nu_2)$  gleich dieser Zahl ist, so gehören diese 3 Frequenzen zum selben Schwingungszustand und sind überdies durch die bei der Rechnung verwandten Quantenzahlen charakterisiert. Gibt es kein weiteres Frequenztripel mit der erwähnten Eigenschaft mehr, so wird es sich in den meisten Fällen um den Schwingungsgrundzustand handeln. Aus

$$\nu - \nu_1 = eQq[f(J, K, F) - f(J, K, F_1)] \quad (5)$$

kann nun  $eQq$  bestimmt werden. Natürlich wird man weit voneinander entfernte Linien wählen, z. B. die Nummern 59, 14, 7 von Tab. 2; diese Linien gehören zur Quantenzahl  $K=7$ . Bildet man nun für eine andere Quantenzahl  $K$  Quotienten der Art (4), und sind  $\bar{\nu}$ ,  $\bar{\nu}_1$ ,  $\bar{\nu}_2$  die zugehörigen Meßfrequenzen, so läßt sich  $D_{JK}$  mit Hilfe von Gl. (3) aus z. B.  $\bar{\nu}$  und  $\nu$  ermitteln. Die Bestimmung der Konstanten  $B$  und  $D_J$  bietet nun wegen der Einfachheit, mit der sie in Gl. (1) eingehen, keine Schwierigkeiten mehr. Man muß dazu lediglich noch einen anderen Übergang  $J' \rightarrow J'+1$  vermessen.

Nachdem nun aus den Linien eines Überganges die zum Schwingungsgrundzustand gehörigen herausgefunden und indiziert sowie der zugehörige Satz Konstanten  $B$ ,  $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $eQq$  in 1. Näherung ermittelt wurde, ist es ein Leichtes, diese Konstanten auch in 2. Näherung an die Meßfrequenzen anzupassen. In der folgenden Tab. 1 sind alle das Rotationspektrum von TBJ bestimmenden Konstanten angegeben.

<sup>9</sup> D. R. LIDE u. D. E. MANN, J. Chem. Phys. **28**, 572 [1958].

$eQq =$	$-1709,5 \pm 5,5$	MHz
$B =$	$1560,60 \pm 0,01$	MHz
$D_J =$	$0,20 \pm 0,10$	kHz
$D_{JK} =$	$0,70 \pm 0,07$	kHz

Tab. 1.

Tabelle 2 vergleicht den mit Hilfe der oben angegebenen Konstanten berechneten mit dem beobachteten Übergang  $J=10 \rightarrow 11$ . Tabelle 3 zeigt den Übergang  $J=11 \rightarrow 12$ .

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Frequenzen sehr gut. Jedoch fällt auf, daß keine  $K=0$ -Linien gefunden wurden. Zwei Gründe möchten wir hierfür verantwortlich machen:

1.  $K=0$ -Terme haben ein nur halb so großes statistisches Gewicht wie alle übrigen Terme<sup>9</sup>.
2.  $K=0$ -Linien weisen quadratischen Stark-Effekt auf, wodurch sie bei den verfügbaren Feldstärken durch ihre eigenen Stark-Satelliten teilweise ausgelöscht werden.

#### 4. Auswertung und Deutung der gewonnenen spektroskopischen Konstanten

TBJ hat 5 Strukturparameter:  $r_{C-H}$ ,  $r_{C-C}$ ,  $r_{C-J}$ ,  $\sphericalangle CCC$ ,  $\sphericalangle HCH$ . Vier dieser Konstanten darf man als hinlänglich bekannt betrachten. LIDE und YEN<sup>2</sup> untersuchten nämlich die  $r_S$ -Strukturen der Verbindungen TB H, TB F, TB Cl, TB CN, TB CCH, wobei sich herausstellte, daß die Dimensionen der tert. Butylgruppierung bis auf eine Ungenauigkeit von 0,005 Å bei  $r_{CC}$  und 0,1° bei  $\sphericalangle CCC$  unabhängig sind vom Substituent (F, Cl etc.). Lides Strukturparameter lauten:

$r_{CC} = 1,527_3 \pm 0,005$  Å,  $\sphericalangle CCC = 111,0 \pm 0,1$  Grad. Bezüglich der Struktur der Methylgruppe in der betrachteten Klasse von Verbindungen gibt es noch keine experimentellen Untersuchungen. Da die H-Atome aber wegen ihrer Leichtigkeit die Rotationskonstante nur wenig beeinflussen, setzt man hier üblicherweise Methanstruktur voraus. Somit bleibt nur die Länge der C-J-Bindung unbekannt; sie kann direkt aus der Rotationskonstanten erhalten werden und liefert den Wert:

$$r_{CJ} = 2,190_3 \pm 0,005 \text{ Å.}$$

Auf Grund der einfachen Theorie von TOWNES und DAILEY<sup>10</sup> ergibt sich aus der Kopplungskonstanten  $eQq$  ein Ionencharakter von 25,4% für die C-J-Bindung in TBJ.

<sup>10</sup> B. P. DAILEY u. C. H. TOWNES, J. Chem. Phys. **23**, 118 [1955].

Nr.	K	F	F'	$\nu_{\text{ber}}$ [MHz]	$\nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$	Nr.	K	F	F'	$\nu_{\text{ber}}$ [MHz]	$\nu_{\text{gem}}$ [MHz]	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$
1	10	21/2	23/2	34 244,60	—	—	34	1	15/2	17/2	34 330,04	34 330,00	+ 0,04
2	9	21/2	23/2	34 261,35	—	—	35	3	23/2	25/2	34 331,26	34 331,26	0,00
3	10	19/1	21/2	34 272,12	—	—	36	5	17/2	19/2	34 331,31	34 331,26	+ 0,05
4	8	21/2	23/2	34 276,34	34 276,44	- 0,10	37	1	21/2	23/2	34 332,00	34 332,00	0,00
5	9	19/2	21/2	34 283,09	34 283,23	- 0,14	38	0	21/2	23/2	34 332,88	—	—
6	10	23/2	25/2	34 284,40	34 284,50	- 0,10	39	2	15/2	17/2	34 333,52	34 333,59	- 0,07
7	7	21/2	23/2	34 289,58	34 289,62	- 0,04	40	6	17/2	19/2	34 333,54	34 333,59	- 0,05
8	8	19/2	21/2	34 292,80	34 292,94	- 0,14	41	2	13/2	15/2	34 334,01	34 333,97	+ 0,04
9	9	23/2	25/2	34 293,68	34 293,75	+ 0,07	42	0	25/2	27/2	34 334,42	—	—
10	6	21/2	23/2	34 301,06	34 301,17	- 0,11	43	1	25/2	27/2	34 335,21	34 335,28	- 0,07
11	7	19/2	21/2	34 301,29	34 301,17	+ 0,11	44	1	23/2	25/2	34 335,67	34 335,67	0,00
12	8	23/2	25/2	34 302,20	34 302,27	- 0,07	45	7	17/2	19/2	34 336,17	34 336,17	0,00
13	6	19/2	21/2	34 308,58	34 308,58	0,00	46	0	23/2	25/2	34 336,23	—	—
14	7	23/2	25/2	34 309,90	34 309,97	- 0,07	47	2	25/2	27/2	34 337,59	34 337,55	+ 0,04
15	5	21/2	23/2	34 310,78	34 310,71	+ 0,07	48	8	17/2	19/2	34 339,21	34 339,25	- 0,04
16	5	19/2	21/2	34 314,70	34 314,77	- 0,07	49	3	15/2	17/2	34 339,35	34 339,25	+ 0,10
17	6	23/2	25/2	34 316,71	34 316,71	0,00	50	3	25/2	27/2	34 341,55	34 341,51	+ 0,04
18	4	21/2	23/2	34 318,73	34 318,69	+ 0,04	51	9	17/2	19/2	34 342,65	34 342,61	+ 0,04
19	4	19/2	21/2	34 319,68	34 319,72	- 0,04	52	10	17/2	19/2	34 346,50	—	—
20	5	23/2	25/2	34 322,57	34 322,64	- 0,04	53	4	25/2	27/2	34 347,07	34 347,11	- 0,04
21	3	19/2	21/2	34 323,53	34 323,46	+ 0,07	54	4	15/2	17/2	34 347,53	34 347,46	+ 0,07
22	3	21/2	23/2	34 324,92	34 324,85	+ 0,07	55	5	25/2	27/2	34 354,13	34 354,06	+ 0,07
23	0	17/2	19/2	34 326,25	—	—	56	5	15/2	17/2	34 358,10	34 358,06	+ 0,04
24	2	19/2	21/2	34 326,27	34 326,34	- 0,07	57	6	25/2	27/2	34 362,72	34 362,68	+ 0,04
25	1	17/2	19/2	34 326,46	34 326,34	+ 0,14	58	6	15/2	17/2	34 371,10	34 371,00	+ 0,10
26	2	17/2	19/2	34 327,06	34 327,06	0,00	59	7	25/2	27/2	34 372,80	34 372,80	0,00
27	4	13/2	15/2	34 327,43	34 327,40	+ 0,03	60	8	25/2	27/2	34 384,35	34 384,35	0,00
28	1	19/2	21/2	34 327,91	34 327,87	+ 0,04	61	7	15/2	17/2	34 386,58	34 386,51	+ 0,07
29	3	17/2	19/2	34 328,07	34 327,87	- 0,20	62	9	25/2	27/2	34 397,32	—	—
30	0	19/2	21/2	34 328,46	—	—	63	8	15/2	17/2	34 404,58	—	—
31	0	15/2	17/2	34 328,88	—	—	64	10	25/2	27/2	34 411,68	—	—
32	2	21/2	23/2	34 329,34	34 329,34	0,00	65	9	15/2	17/2	34 425,20	—	—
33	4	17/2	21/2	34 329,49	34 329,34	+ 0,15	66	10	15/2	17/2	34 448,48	—	—

Tab. 2. Der Übergang 10  $\rightarrow$  11.

Nr.	$K$	$F$	$F'$	$\nu_{\text{ber}}[\text{MHz}]$	$\nu_{\text{gem}}[\text{MHz}]$	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$	Nr.	$K$	$F$	$F'$	$\nu_{\text{ber}}[\text{MHz}]$	$\nu_{\text{gem}}[\text{MHz}]$	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{gem}}$
1	11	23/2	25/2	37 371,22	—	—	37	5	19/2	21/2	37 451,19	37 451,10	— 0,10
2	10	23/2	25/2	37 385,50	37 385,45	+ 0,05	38	1	17/2	19/2	37 451,20	37 451,10	+ 0,10
3	11	21/2	23/2	37 394,64	37 394,74	— 0,10	39	6	19/2	21/2	37 452,53	—	—
4	9	23/2	25/2	37 398,44	37 398,47	— 0,02	40	3	25/2	27/2	37 452,81	37 452,95	— 0,14
5	10	21/2	23/2	37 404,47	37 404,45	+ 0,02	41	1	23/2	25/2	37 453,06	37 452,95	+ 0,11
6	11	25/2	27/2	37 409,81	—	—	42	0	23/2	25/2	37 453,74	—	—
7	8	23/2	25/2	37 410,03	37 410,20	— 0,17	43	2	17/2	19/2	37 453,82	37 453,84	— 0,02
8	9	21/2	23/2	37 413,29	37 413,24	+ 0,05	44	7	19/2	21/2	37 454,10	—	—
9	10	25/2	27/2	37 417,47	37 417,53	— 0,06	45	2	25/2	27/2	37 454,86	37 454,86	0,00
10	7	23/2	25/2	37 420,26	37 420,21	+ 0,05	46	0	27/2	29/2	37 544,96	—	—
11	8	21/2	23/2	37 421,12	37 421,10	+ 0,02	47	1	27/2	29/2	37 455,58	37 455,60	ent-
12	9	25/2	27/2	37 424,56	37 424,70	— 0,14	48	8	19/2	21/2	37 455,91	bis	—
13	7	21/2	23/2	37 427,97	37 427,95	— 0,02	49	1	25/2	27/2	37 456,09	37 456,00	fällt
14	6	23/2	25/2	37 429,13	37 429,11	+ 0,02	50	0	25/2	27/2	37 456,50	—	—
15	8	25/2	27/2	37 431,03	37 431,17	— 0,14	51	2	27/2	29/2	37 457,42	37 457,48	— 0,06
16	6	21/2	23/2	37 433,88	37 433,90	— 0,02	52	9	19/2	21/2	37 457,95	—	—
17	5	23/2	25/2	37 436,65	37 436,71	— 0,06	53	3	17/2	19/2	37 458,19	37 458,06	+ 0,13
18	7	25/2	27/2	37 436,84	37 436,71	+ 0,13	54	10	19/2	21/2	37 460,23	37 460,37	— 0,10
19	5	21/2	23/2	37 438,84	37 438,82	+ 0,02	55	3	27/2	29/2	37 460,49	37 460,44	+ 0,05
20	6	25/2	27/2	37 441,96	37 442,06	— 0,10	56	11	19/2	21/2	37 462,73	—	—
21	4	23/2	25/2	37 442,80	37 442,79	+ 0,01	57	4	17/2	19/2	37 464,34	37 464,29	+ 0,05
22	4	21/2	23/2	37 442,89	37 442,79	+ 0,10	58	4	27/2	29/2	37 464,77	37 464,67	+ 0,10
23	3	21/2	23/2	37 446,02	37 445,97	entfällt	59	5	27/2	29/2	37 470,26	37 470,21	+ 0,05
					bis		60	5	17/2	19/2	37 472,26	37 472,21	+ 0,05
24	5	25/2	27/2	37 446,34	37 446,29	—	61	6	27/2	29/2	37 476,94	37 477,04	— 0,10
25	3	23/2	25/2	37 447,59	37 447,61	— 0,02	62	6	17/2	19/2	37 483,00	37 482,02	— 0,02
26	0	19/2	21/2	37 448,15	37 448,13	+ 0,02	63	7	27/2	29/2	37 483,79	37 484,85	— 0,06
27	2	21/2	23/2	37 448,26	37 448,24	+ 0,02	64	7	17/2	19/2	37 493,58	37 493,72	— 0,14
28	1	19/2	21/2	37 448,28	37 448,24	+ 0,04	65	8	27/2	29/2	37 493,80	37 493,72	+ 0,08
29	2	19/2	21/2	37 448,64	37 448,55	+ 0,09	66	9	27/2	29/2	37 503,94	37 503,92	+ 0,02
30	3	19/2	21/2	37 449,25	37 449,31	— 0,06	67	8	17/2	19/2	37 507,02	—	—
31	1	21/2	23/2	37 449,59	37 449,61	— 0,02	68	10	27/2	29/2	37 515,19	—	—
32	4	25/2	27/2	37 449,97	37 450,02	— 0,05	69	9	17/2	19/2	37 522,37	—	—
33	0	21/2	23/2	37 450,04	37 450,02	+ 0,02	70	11	27/2	29/2	37 527,51	—	—
34	4	19/2	21/2	37 450,10	37 450,02	+ 0,08	71	10	17/2	19/2	37 539,67	—	—
35	0	17/2	19/2	37 450,33	—	—	72	11	17/2	19/2	37 558,97	—	—
36	2	23/2	25/2	37 451,00	37 451,10	— 0,10							

Tab. 3. Der Übergang 11  $\rightarrow$  12.

Die Eigenschaften der C-Halogen-Bindung sind, soweit sie mikrowellenspektroskopische Aussagen sind, in Tab. 4 zusammengestellt. Wie man sieht, ist der C-Halogen-Abstand für ein tert. C-Atom stets größer als für ein primäres; ebenso nimmt der Ionencharakter zu, wenn man von CH<sub>3</sub>-Hal zu TB Hal übergeht. Die Zunahme des Ionencharakters ist hier also mit einer Vergrößerung der Bindungslänge (und einer Abnahme der chemischen Beständigkeit) verbunden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln. Die Rechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt ausgeführt.

	$r_{C-X}$ (Å)	addierte kov. Rad.	$eQq$ (MHz)	% Ionencharakter
CH <sub>3</sub> F	1,384 <sup>2</sup>	1,49 <sup>11</sup>	0	—
TBF	1,43 <sup>2</sup>		0	—
CH <sub>3</sub> C <sup>135</sup>	1,781 <sup>2</sup>	1,76 <sup>11</sup>	-75,1 <sup>7</sup>	19,5
TBC <sup>135</sup>	1,803 <sup>2</sup>		-67,6 <sup>4</sup>	27,5
CH <sub>3</sub> Br <sup>79</sup>	1,936 <sup>1</sup>	1,91 <sup>11</sup>	+577,0 <sup>7</sup>	12,0
TBB <sup>79</sup>	1,96		+511,6 <sup>3</sup>	21,8
CH <sub>3</sub> J	2,139 <sup>1</sup>	2,10 <sup>11</sup>	-1931,5 <sup>7</sup>	15,8
TBJ	2,190 <sup>a</sup>		-1709,5 <sup>a</sup>	25,4

Tab. 4. Eigenschaften der Kohlenstoff-Halogen-Bindung.

<sup>a</sup> Diese Arbeit.

<sup>11</sup> V. SCHOMAKER u. D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 37 [1941].

## Bestimmung der Molekülstruktur des Dimethylsulfonimins mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

HEINZ OBERHAMMER und WERNER ZEIL

Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Ulm, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **25 a**, 845—849 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde die Molekülstruktur des Dimethylsulfonimins in der Gasphase bestimmt. Die folgenden geometrischen Molekülparameter wurden gefunden:

$$\begin{aligned}
 S-O &= 1,437 \pm 0,003 \text{ \AA}, & S-N &= 1,521 \pm 0,003 \text{ \AA}, & S-C &= 1,781 \pm 0,003 \text{ \AA}, \\
 C-H_m &= 1,083 \pm 0,007 \text{ \AA}, & N-H_i &= 1,022 \pm 0,018 \text{ \AA}, \\
 \sphericalangle CSC &= 101,6 \pm 1,3^\circ, & \sphericalangle OSN &= 132,6 \pm 0,9^\circ, & \sphericalangle CSO &= 106,7 \pm 1,0^\circ, \\
 \sphericalangle CSN &= 102,7 \pm 1,3^\circ, & \sphericalangle SNH_i &= 114,1 \pm 2,4^\circ, & \sphericalangle H_mCH_m &= 108,8 \pm 1,3^\circ
 \end{aligned}$$

(H<sub>m</sub> = Methylwasserstoff, H<sub>i</sub> = Iminwasserstoff).

Die Ergebnisse werden mit den entsprechenden Werten der isoelektronischen Verbindungen Dimethylsulfodiimin und Dimethylsulfon verglichen. Es wird versucht, die Bindungsverhältnisse in diesen drei Molekülen mit einem stark vereinfachten Modell zu beschreiben.

Im Rahmen der Strukturbestimmung von Molekülen des sechswertigen Schwefels mit vier Liganden wurde nach dem Dimethylsulfon<sup>1</sup> und Dimethylsulfodiimin<sup>2</sup> die Struktur des mit diesen Verbindungen isoelektronischen Dimethylsulfonimins (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO(NH) bestimmt. In dieser Reihe von Strukturstudien sollte der Einfluß der doppelt gebundenen Liganden auf die Molekülgeometrie untersucht werden.

Das Dimethylsulfonimin wurde erstmals von BENTLEY und WHITEHEAD<sup>3</sup> dargestellt. Außer Ultrarot- und Raman-Spektren<sup>4</sup> sind bis heute keine

Untersuchungen bekannt, die Aussagen über die Struktur dieses Moleküls erlauben. Die N-H-Bande im UR-Spektrum läßt auf starke Wasserstoffbrückenbindungen (N-H...O-Brücken) in der festen und flüssigen Phase schließen, die ähnlich wie im Falle des Dimethylsulfodiimins die Molekülstruktur in der festen und flüssigen Phase beeinflussen dürften<sup>5</sup>.

### Experiment

Die Probe wurde von R. APPEL zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken möchten. Das Dimethylsulfonimin bildet zerfließliche Kri-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. OBERHAMMER, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, Abt. für Physikalische Chemie, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35 II.

<sup>1</sup> H. OBERHAMMER u. W. ZEIL, im Druck bei J. Mol. Struct.

<sup>2</sup> H. OBERHAMMER u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **24 a**, 1612 [1969].

<sup>3</sup> H. R. BENTLEY u. J. K. WHITEHEAD, J. Chem. Soc. **1950**, 2081.

<sup>4</sup> R. G. LAUGHLIN u. W. YELLIN, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2435 [1967].

<sup>5</sup> N. C. WEBB u. R. A. GLOSS, Tetrahedron Letters (London) **1967**, 1043.