

Erwin Weiss, Hermann Alsdorf, Heinrich Kühn und  
Hans-Friedrich Grützmaker

## Röntgenographische, NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen der tert.-Butylate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums \*)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg  
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg

(Eingegangen am 21. Mai 1968)

Die tert.-Butylate  $(\text{CH}_3)_3\text{COM}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) kristallisieren nach röntgenographischen Untersuchungen der Kristallpulver kubisch-primitiv mit den Gitterkonstanten  $a = 8.47_5 \text{ \AA}$  (K),  $8.61_0 \text{ \AA}$  (Rb) und  $8.90_2 \text{ \AA}$  (Cs) und vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Sie bilden tetramere Struktureinheiten dadurch, daß die Metall- und O-Atome alternierend die Ecken nur wenig verzerrter Würfel besetzen, die von den vier tert.-Butylgruppen in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen umgeben sind. Genaue Atomabstände konnten für die K-Verbindung ermittelt werden, wogegen im Falle der Rb-Verbindung nur die Metallatome lokalisiert wurden. Nach  $^1\text{H}$ -Breitlinienresonanzuntersuchungen der K-Verbindung rotieren bei Raumtemperatur die gesamten tert.-Butylgruppen. Während diese Rotationen bei  $-20$  bis  $-50^\circ$  einfrieren, kommt die Bewegung der einzelnen Methylgruppen erst bei tieferen Temperaturen zum Stillstand. Die massenspektrometrische Analyse der K-Verbindung ergab, daß auch im Dampfzustand ein Tetrameres vorliegt.

Im Anschluß an die röntgenographische Strukturaufklärung der Alkalmethylate  $\text{CH}_3\text{OM}$  ( $M = \text{Na}^1, \text{K}^2, \text{Rb}$  und  $\text{Cs}^3$ ) erschien es von Interesse, auch die entsprechenden tert.-Butylate in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Die bemerkenswerte Tatsache, daß diese Alkoholate im Vakuum bei  $160$ – $200^\circ$  sublimierbar sind, ließ vermuten, daß hierbei im Dampfzustand und vielleicht auch im Kristallgitter etwa kugelförmige, nach außen durch Alkylreste abgeschlossene Molekül ASSOZIATE auftreten. Diese Annahme konnte bestätigt werden.

### Darstellung der Präparate und röntgenographische Untersuchungen

Die tert.-Butylate wurden durch Auflösen der Alkalimetalle in reinem tert.-Butylalkohol dargestellt und durch 3- bis 4malige Hochvakuumsublimation gereinigt. Die dazu erforderlichen Badtemperaturen lagen bei  $160$ – $200^\circ$ , am höchsten bei der Cs-Verbindung, die auch am langsamsten sublimierte und wobei teilweise Zersetzung

\*) Vorläufige Mittel.: E. Weiss, H. Alsdorf und H. Kühn, *Angew. Chem.* 79, 816 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 801 (1967).

<sup>1</sup>) E. Weiss, *Z. anorg. allg. Chem.* 332, 197 (1964).

<sup>2</sup>) E. Weiss, *Helv. chim. Acta* 46, 2061 (1953).

<sup>3</sup>) Diplomarb. H. Alsdorf, Univ. Hamburg 1966.

eintrat. Da die Präparate äußerst hygroskopisch und hydrolyseempfindlich sind, wurde die bereits früher beschriebene Aufnahmetechnik<sup>4)</sup> angewendet. Dabei wurde zum Luftabschluß der Probe eine Kunststoff-Folie verwendet, deren Eigenabsorption rechnerisch berücksichtigt wurde<sup>3)</sup>. Die mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung) angefertigten Diagramme ließen sich kubisch indizieren. Auslöschungen waren nicht vorhanden. Sehr gute Beugungsdiagramme ergaben die K- und Rb-Verbindungen mit Reflexen bis zu Beugungswinkeln  $2\Theta$  ca.  $100^\circ$ , während die Cs-Verbindung Linien bis nur etwa  $60^\circ$  lieferte. Die Strukturuntersuchungen konzentrierten sich daher auf die K-Verbindung, von der allein auch eine genauere Lokalisierung der Nichtmetallatome zu erwarten war.

Mit jeweils vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ergaben sich nachstehende Gitterkonstanten, Zellvolumina und röntgenographische Dichten:

Tab. 1. Elementarzellen und Dichten der Alkali-tert.-butylate

	K	Rb	Cs
$a$ (Å)	$8.475 \pm 0.002$	$8.609_5 \pm 0.001$	$8.90_2 \pm 0.01$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	$608.7 \pm 0.5$	$638.2 \pm 0.3$	$705.4 \pm 3.0$
$D$ (g·cm <sup>-3</sup> )	$1.224 \pm 0.001$	$1.650_3 \pm 0.001$	$1.94_0 \pm 0.02$

Mit 4 Formeleinheiten in der kubisch-primitiven Elementarzelle kommt praktisch nur ein Strukturvorschlag mit einem tetrameren Assoziat (tetraedrische Anordnung der Metall-, O- und tert.-C-Atome) in Betracht.

Die Symmetrie einer solchen Einheit ist je nach der Lage der primären C-Atome der tert.-Butylgruppen  $\bar{4}3m$  (prim. C-Atome liegen in den Symmetrieebenen des Tetraeders oder tert.-Butylgruppen sind frei drehbar) oder 23 (Methyl-C-Atome liegen nicht in den Symmetrieebenen). Aus den Intensitätsberechnungen wurde für die Methyl-C-Atome eine feste Lage entsprechend der Symmetrie  $\bar{4}3m$  gefunden. Für K-tert.-Butylat ist die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Intensitäten sehr gut, so daß der Strukturvorschlag und damit auch die Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  als bewiesen gelten können. Die Atome liegen dabei auf folgenden Punktlagen:

Punktlagen von K, O und tert.-C auf

e)<sup>5)</sup>  $(x, x, x); (x, \bar{x}, \bar{x}); (\bar{x}, x, \bar{x}); (\bar{x}, \bar{x}, x)$ ; (4-zählig),

CH<sub>3</sub> (als Einheit betrachtet) auf

i)  $(x, x, z); (x, z, x); (z, x, x); (x, \bar{x}, \bar{z}); (x, \bar{z}, \bar{x}); (z, \bar{x}, \bar{x}); (\bar{x}, x, \bar{z}); (\bar{x}, z, \bar{x}); (\bar{z}, x, \bar{x}); (\bar{x}, \bar{x}, z); (\bar{x}, \bar{z}, x); (\bar{z}, \bar{x}, x)$ ; (12-zählig).

Die Ausgangskordinaten für die anschließende Strukturverfeinerung wurden so gewählt, daß die K- und C-Atome bei einem gegenseitigen Abstand von 2.66 Å (K—O-Abstand im Kaliummethylat<sup>2)</sup>) alternierend die Ecken eines Würfels besetzen, während die tert.-Butylgruppen unter Benutzung der bekannten C—O- und C—C-Abstände in organischen Verbindungen und des genauen Tetraederwinkels am tert.-C-Atom festgelegt wurden. Schon mit diesen Ausgangswerten war die Übereinstimmung

<sup>4)</sup> E. Weiss und W. Büchner, Z. anorg. allg. Chem. 330, 251 (1964).

<sup>5)</sup> Intern. Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1966.

der berechneten und beobachteten Intensitäten gut. Für die Methylgruppen gibt es zwei mögliche Lagen, die durch Drehung der tert.-Butylgruppe um  $60^\circ$  ineinander übergeführt werden können. Eine dieser Lagen konnte durch die Berechnung eindeutig ausgeschlossen werden.

Die *Strukturverfeinerung* erfolgte nach der Methode von *Bhuiya* und *Stanley*<sup>6)</sup> mit einem von *Visser*<sup>7)</sup> geschriebenen ALGOL-Programm.

Dieses Programm verfeinert Atomkoordinaten aus Pulverdaten unter Berücksichtigung der zusammenfallenden Reflexe in der Weise, daß nacheinander jede freie Koordinate unter Konstanzhaltung aller anderen variiert wird, bis jeweils  $R = 100 \frac{\sum W(I_{\text{beob}} - I_{\text{ber}})^2}{\sum W I_{\text{ber}}^2}$  ein Minimum erreicht. Die Verfeinerung erfolgt in mehreren Zyklen, wobei gleichzeitig auch der Skalierungs- und ein mittlerer, isotroper Temperaturfaktor nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden.  $W$  ist ein Gewichtungsfaktor, der diesem Problem durch  $W = 20/(20 + I_{\text{beob}})$  angepaßt wurde, wodurch erreicht wird, daß die Reflexe im Bereich kleiner Winkel wegen des sehr hohen Polarisations-, Lorentz- und geometrischen Faktors ein nicht zu starkes Gewicht erhalten. In diesem Programm werden die Stromformfaktoren nach der Formel  $f = A \exp(-ax^2) + B \exp(-bx^2) + C(x = \sin^2\theta)$  mit den für die verschiedenen Atome bzw. Ionen ( $K^+$ ,  $O^-$ , C) tabellierten<sup>8)</sup> Konstanten  $A$ ,  $a$ ,  $B$ ,  $b$  und  $C$  berechnet. Da die H-Atome wegen ihres geringen Streuvermögens und ihrer Beweglichkeit (vgl. NMR-Untersuchung) röntgenographisch nicht lokalisierbar sind, aber wegen ihrer relativ großen Anzahl nicht ganz vernachlässigt werden dürfen, wurde für die als Einheit betrachteten  $\text{CH}_3$ -Gruppen eine etwas abgeänderte C-Streukurve mit  $B = 5$  in obiger Form verwendet. Dadurch wurde erreicht, daß für Reflexe bei niedrigen Winkeln  $f_{\text{CH}_3}$  ungefähr gleich  $f_C + 2.1 \cdot f_H$  ist und sich für höhere Winkel  $f_C$  annähert. Dies kommt rechnerisch einer Berücksichtigung des Wasserstoffs mit stark erhöhtem individuellem Temperaturfaktor gleich.

Für die *Kalium-Verbindung* ist die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Intensitäten (Tab. 3) der verfeinerten Koordinaten (Tab. 2) sehr gut. Der konventionelle  $R$ -Wert ( $R = 100 \frac{\sum I_{\text{beob}} - I_{\text{ber}}}{\sum I_{\text{beob}}}$ ) beträgt 10.0% bei einem Endwert des mittleren Temperaturfaktors  $B = 3.8 \text{ \AA}^2$ .

Für die *Rubidium-Verbindung* zeigten die Rechnungen, daß eine Verfeinerung der Nichtmetallatome wegen des großen Unterschieds im Streuvermögen zum Rb nicht mehr sinnvoll war. Mit anhand der normalen Atomabstände und Bindungswinkel festgelegten C- und O-Koordinaten ließen sich jedoch die Rb-Lagen verfeinern und bestätigten eine dem K-tert.-Butylat analoge Struktur (Tab. 2). Dabei ergab sich ein  $R$ -Wert von 15.2% bei einem mittleren Temperaturfaktor  $B = 4.7 \text{ \AA}^2$ .

Von der Kaliumverbindung wurde zusätzlich eine *Fourier-Synthese* gerechnet. Zur Ermittlung der Strukturfaktoren aus den beobachteten Intensitäten bei zusammenfallenden Reflexen wurde der Gesamtintensitätsbetrag im Verhältnis der berechneten Intensitäten der Einzelreflexe aufgeteilt. Die Koordinaten der Fourier-Maxima stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit den verfeinerten Atomkoordinaten (Tab. 2) überein. Die Lagen der Wasserstoffatome sind nicht erkennbar (Abb. 1).

<sup>6)</sup> A. K. *Bhuiya* und E. *Stanley*, *Acta crystallogr.* **16**, 981 (1953).

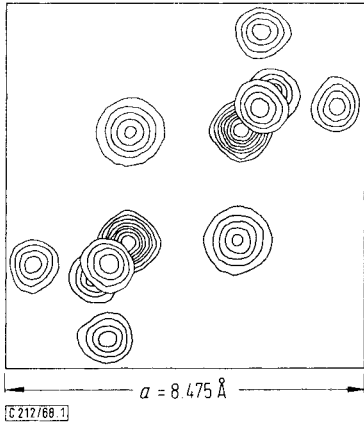
<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Dr. J. W. *Visser*, Delft, für die Überlassung dieses Programmes. Die Intensitätsberechnungen erfolgten auf der Telefunken TR 4-Rechenanlage der Universität Hamburg.

<sup>8)</sup> F. H. *Moore*, *Acta crystallogr.* **16**, 1169 (1963).

Tab. 2. Atomkoordinaten von  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{CORb}$ 

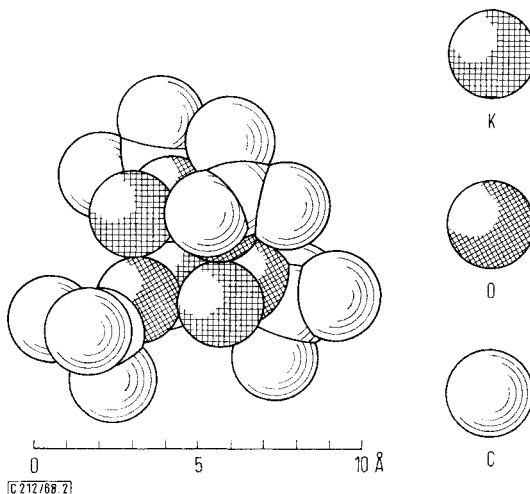
	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CORb}$		$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CORb}$
$x_M$	$0.848 \pm 0.001$	$0.834 \pm 0.001$	$x_{\text{CH}_3}$	$0.215 \pm 0.003$	$0.208^*)$
$x_O$	$0.150 \pm 0.002$	$0.147^*)$	$x_{\text{CH}_3}$	$0.423 \pm 0.003$	$0.414^*)$
$x_C$	$0.245 \pm 0.003$	$0.242^*)$			

\*) Nur durch normale Atomabstände festgelegt.



Abbild. 1. Fourier-Synthese von Kalium-tert.-butylat (Projektion einer halben tetrameren Struktureinheit auf (100) kombiniert aus vier Schnitten). Der Elementarzellenursprung ist gegenüber der Verfeinerungsrechnung um  $1/2, 1/2, 1/2$  verschoben. Bei den Kaliumatomen ist nur jede fünfte Linie gleicher Elektronendichte eingezeichnet. Der Elektronendichtegradient beträgt  $1 \text{ Elektron/\AA}^3$ . Die Linie für  $1 \text{ Elektron/\AA}^3$  wurde weggelassen

Beim *Cs-tert.-Butylat* gestattet die Qualität der Röntgendiagramme keine hinreichend genaue Intensitätsmessung. Auch werden infolge teilweiser Zersetzung der Substanz beim Sublimieren zahlreiche Fremddlinien beobachtet; die Intensitäten der kubisch indizierbaren Linien nehmen mit steigendem Winkel ungewöhnlich stark ab.



Abbild. 2. Struktur von Kalium-tert.-butylat (ohne Berücksichtigung der H-Atome)

## Beschreibung der Strukturen

Im Kalium-, Rubidium- und Cäsium-tert.-butylat bilden tetramere Struktureinheiten ein primitives kubisches Gitter. Die Metall- und Sauerstoffatome besetzen alternierend die Ecken eines nur wenig verzerrten Würfels, der von vier tert.-Butylgruppen in Richtung der verlängerten Raumdiagonalen umgeben ist (Abbild. 2). Für das Kalium-tert.-butylat ergeben sich folgende Atom- und Ionenabstände:

$K^+ \cdots O^-$ :	$2.56 \pm 0.02 \text{ \AA}$	
$C \cdots O^-$ :	$1.39 \pm 0.04 \text{ \AA}$	Kürzeste Abstände innerhalb einer tetrameren Einheit
$C \cdots CH_3$ :	$1.55 \pm 0.04 \text{ \AA}$	
$CH_3 \cdots CH_3$ :	$3.78 \pm 0.04 \text{ \AA}$	Kürzeste Abstände zwischen benachbarten Einheiten
	$4.34 \pm 0.04 \text{ \AA}$	

Als Bindungswinkel  $O^- \cdots C \cdots CH_3$  ergibt sich  $112.1^\circ$ .

Tab. 3.  $(CH_3)_3COK$ : Vergleich von berechneten und beobachteten Netzebenenabständen und Intensitäten

hkl	$d_{ber}$	$d_{beob}$	$I_{ber}$	$I_{beob}$	hkl	$d_{ber}$	$d_{beob}$	$I_{ber}$	$I_{beob}$
100	8.4750	8.515	97.45	99.2	531	1.4325		0.10	0
110	5.9927	6.013	24.84	22.8	600	1.4125	1.4118	0.18	1.2
111	4.8930	4.905	27.12	27.1	442				
200	4.2375	4.247	62.88	61.3	610	1.3933	1.3928	0.80	0.63
210	3.7901	3.805	0.03	0	611	1.3748	1.3758	0.57	0.51
211	3.4599	3.467	20.37	21.6	532				
220	2.9964	3.001	3.61	3.2	620	1.3400		0.01	0
300	2.8250	2.827	39.67	57.0	621	1.3235	1.3227	0.16	0.63
221			19.39		540			0.03	
310	2.6800	2.684	17.77	21.4	443			0.91	
311	2.5553	2.559	7.66	11.9	541	1.3077	1.3078	1.09	0.59
222	2.4465	2.449	3.66	1.5	533	1.2924		0.07	0
320	2.3505	2.353	7.49	8.9	622	1.2777		0.07	0
321	2.2650	2.267	1.07	2.0	630	1.2634	1.2629	0.86	2.7
400	2.1188	2.120	1.43	2.3	542				
410	2.0555	2.056	8.07	6.5	631	1.2496	1.2490	0.89	1.4
322			0.06		444	1.2233	0.10	0	
411	1.9976	1.9989	2.75	13.8	700	1.2107	1.2107	0.20	0.90
330			12.24		632			0.27	
331	1.9443	1.9447	4.88	8.4	710			0.67	
420	1.8951	1.8956	0.21	0.43	550	1.1985	1.1983	0.09	0.70
421	1.8494	1.8503	4.10	3.3	543			0.00	
332	1.8069	1.8067	1.97	2.7	711	1.1867	1.1866	0.37	0.40
422	1.7300	1.7293	1.32	1.5	551			0.03	
500	1.6950	1.6952	0.71	6.6	640	1.1753	1.1752	1.12	0.86
430			6.60		720	0.15	0.90		
510	1.6621	1.6625	0.02	4.3	641	1.1641		1.1636	0.60
431			5.10		721	0.38			
511	1.6310	1.6310	3.69	5.1	633	1.1533	1.1528	0.63	1.3
333			2.40		552	0.26			
520	1.5738	1.5739	0.31	2.2	642	1.1325	1.1318	0.42	0.82
432			1.18		722	0.17			
521	1.5473	1.5475	1.90	2.7	544	1.1225		0.15	0
440	1.4982	1.4977	1.60	1.1	730	1.1128	1.1128	0.69	0.70
522	1.4753	1.4748	0.73	1.2	731	1.1034	1.1033	0.72	0.55
441			0.48		553			0.12	
530	1.4535	1.4531	0.25	2.3	650	1.0851	1.0851	0.03	0.86
433			2.43		643			0.81	

Die gefundenen Atomabstände und Bindungswinkel stimmen beim Kalium-tert.-butylat gut mit den von organischen Verbindungen bekannten Werten überein. Beim Rubidium-tert.-butylat ist eine befriedigend genaue Berechnung der Bindungsabstände aus den Röntgendaten nicht möglich.

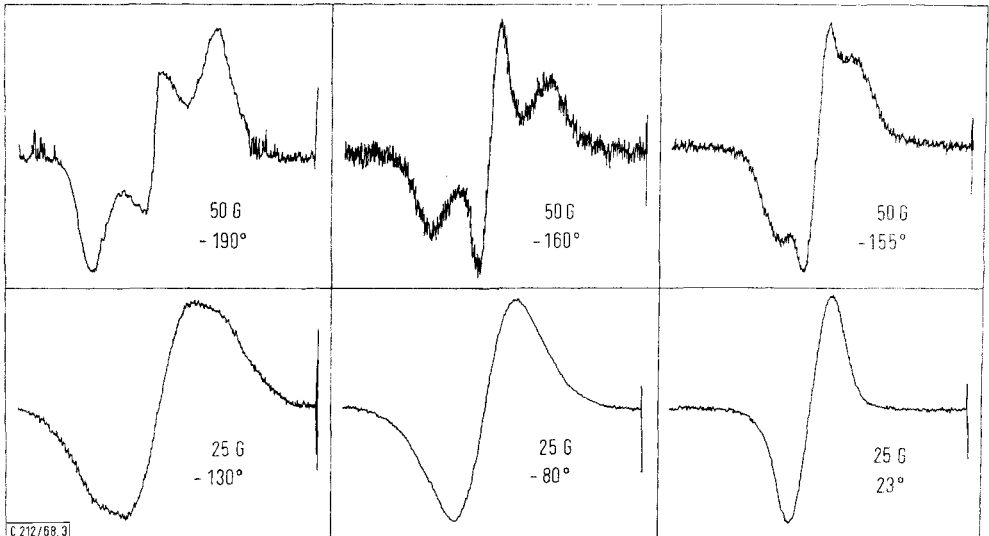
Tab. 4.  $(\text{CH}_3)_3\text{CORb}$ : Vergleich von berechneten und beobachteten Netzebenenabständen und Intensitäten

hkl	$d_{\text{ber}}$	$d_{\text{beob}}$	$I_{\text{ber}}$	$I_{\text{beob}}$	hkl	$d_{\text{ber}}$	$d_{\text{beob}}$	$I_{\text{ber}}$	$I_{\text{beob}}$
100	8.6095	8.611	99.44	100.0	622	1.2979		0.05	0
110	6.0878	6.078	18.27	15.6	630			1.67	
111	4.9707	4.959	3.18	4.2	542	1.2834	1.2836	1.19	4.4
200	4.3048	4.302	49.48	62.8	631	1.2694	1.2693	0.89	2.0
210	3.8503	3.847	5.12	5.1	444	1.2427	1.2432	0.10	0.4
211	3.5148	3.5145	40.39	33.6	700			0.09	
220	3.0439	3.0455	5.86	3.6	632	1.2299	1.2300	0.51	1.5
300			34.33		710			0.20	
221	2.8698	2.8687	25.47	57.3	550	1.2176	1.2176	0.14	0.6
310	2.7226	2.7216	17.16	20.2	543			0.14	
311	2.5959	2.5945	3.70	5.6	711			0.64	
222	2.4853	2.4859	4.66	2.6	551	1.2056	1.2056	0.22	1.2
320	2.3878	2.3871	12.26	9.6	640	1.1939	1.1937	0.55	0.9
321	2.3010	2.3007	3.70	3.1	720			0.08	
400	2.1524	2.1523	1.48	3.3	641	1.1826	1.1829	0.23	1.0
410			3.30		721			0.93	
322	2.0881	2.0887	1.30	4.3	633	1.1716	1.1717	0.99	2.8
411			3.13		552			0.30	
330	2.0293	2.0286	13.22	15.8	642	1.1505	1.1500	0.27	0.5
331	1.9752	1.9742	4.70	6.1	722			0.37	
420	1.9251	2.9259	0.71	1.0	544	1.1404	1.1401	0.36	0.6
421	1.8787	1.8779	9.83	8.0	730	1.1305	1.1305	0.29	0.7
332	1.8356	1.8356	2.98	2.7	731			0.25	
422	1.7574	1.7571	3.81	2.3	553	1.1209	1.1205	0.08	0.5
500			1.35		650			0.08	
430	1.7219	1.7214	3.42	6.1	643	1.1023	1.1026	0.50	0.9
510			0.30		732			0.16	
431	1.6885	1.6891	2.21	2.8	651	1.0934	1.0931	0.07	0.3
511			3.57		800	1.0762		0.03	0
333	1.6569	1.6570	2.91	7.9	810			0.02	
520			0.82		740	1.0679	1.0681	0.07	0.5
432	1.5987	1.5988	1.33	2.3	652			0.02	
521	1.5719	1.5724	3.22	5.7	811			0.19	
440	1.5220	1.5228	0.43	0.6	741	1.0598	1.0598	0.43	0.8
522			1.11		554			0.15	
441	1.4987	1.4986	0.82	2.5	733	1.0518	1.0513	0.22	0.2
530			1.33		820			0.01	
433	1.4765	1.4763	1.61	2.2	644	1.0441		0.03	0
531	1.4553	1.4555	0.38	0.4	821			0.21	
600			0.67		742	1.0364	1.0361	0.37	0.8
442	1.4349	1.4351	1.22	2.4	653	1.0290		0.13	0
610	1.4154	1.4156	0.85	1.5	822	1.0146		0.08	
611			0.24		660			0.25	0.7
532	1.3966	1.3970	0.36	0.6	830			0.08	
620	1.3613	1.3615	0.28	0.4	661	1.0077		0.11	0
621			0.29		831			0.02	
540			0.07		750	1.0008	1.0008	0.01	0.3
443	1.3446	1.3446	0.25	1.1	743			0.07	
541	1.3285	1.3284	1.89	1.8	751			0.22	
533	1.3129	1.3128	0.48	0.4	555	1.9941	0.9943	0.06	0.6

### Untersuchungen der kernmagnetischen Breitlinienresonanz

Um zu Aussagen über innere Rotationen im Kristallgitter des Kalium-tert.-butylats zu kommen, wurden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des festen Kalium-tert.-butylats zwischen Raumtemperatur und  $-190^\circ$  aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem Breitlinienkernresonanzspektrometer VF-16 der Firma Varian ausgeführt.

Schon der Vergleich der Linienformen ließ auf wesentliche Veränderungen im Kristallgitter schließen (Abbild. 3).



Abbild. 3. Breitlinienkernresonanz-Spektren von Kalium-tert.-butylat. (Zu den einzelnen Spektren sind Meßtemp. und Gesamtbreite des Spektrums in Gauss angegeben.)

Um zu quantitativen Aussagen zu kommen, wurde aus den registrierten ersten Ableitungen der Resonanzlinien das von *Van Vleck*<sup>9)</sup> definierte zweite Moment

$$S_2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F(H) \Delta H^2 dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} F(H) dH} \quad [\text{Gauss}^2]$$

bestimmt. Die Auswertung wurde teils graphisch nach einem Verfahren von *Powles*<sup>10)</sup>, teils rechnerisch<sup>11)</sup> durchgeführt.

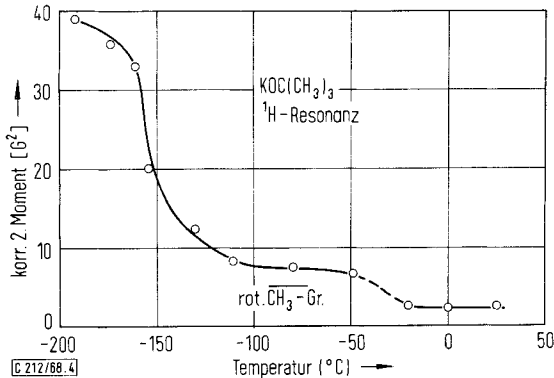
Trägt man die so erhaltenen zweiten Momente gegen die Temperatur auf, ergibt sich der Verlauf in Abbild. 4.

Dieses Verhalten läßt sich wie folgt deuten: Im Temperaturbereich  $+25$  bis  $-30^\circ$  läßt das experimentell bestimmte zweite Moment von  $2.4 \pm 0.3 \text{ G}^2$  auf Rotation der tert.-Butylgruppen um ihre dreizählige Achse schließen, wobei die einzelnen Methyl-

9) *J. H. Van Vleck*, *Physic. Rev.* **74**, 1168 (1948).

10) *J. G. Powles*, *Brit. J. appl. Physics* **9**, 299 (1958).

11) Rechenprogramm für Tischcomputer „PROGRAMMA 101“ der Firma Olivetti.



Abbild. 4. Abhängigkeit der zweiten Momente (s. Text) von der Temperatur

gruppen ihrerseits zusätzlich um ihre dreizähligen Achsen rotieren. Nimmt man einen vernünftig erscheinenden intermolekularen Anteil von  $1.5 \text{ G}^2$  zum zweiten Moment an, so stimmt das experimentelle Ergebnis mit einer Rechnung von *Powles* und *Guttowsky*<sup>12)</sup> überein, die für eine isolierte tert.-Butylgruppe in diesem Bewegungszustand einen Wert von  $0.8 \text{ G}^2$  angaben. Andere, ebenfalls von den obigen Autoren durchgerechnete komplexe Bewegungsformen, die auf Grund des zweiten Moments nicht ausgeschlossen werden können, kommen wegen der Bindungsverhältnisse nicht in Betracht.

Unterhalb von  $-30^\circ$  verbreitern sich die Signale deutlich, und man findet zwischen  $-50$  und  $-80^\circ$  ein zweites Moment von  $8 \pm 0.5 \text{ G}^2$ , was für eine fixierte tert.-Butylgruppe mit drei rotierenden Methylgruppen spricht (berechnet:  $6 \text{ G}^2 + \text{ca. } 2 \text{ G}^2$  intermolekularer Anteil). Der weitere Verlauf des zweiten Moments zeigt, daß die Rotation der Methylgruppen mit abnehmender Temperatur immer mehr behindert wird und knapp unter  $-190^\circ$ , wo das zweite Moment anscheinend gegen einen Endwert geht, einfriert.

Für diesen Fall des starren Gitters wurde nach der von *Van Vleck*<sup>9)</sup> angegebenen Formel:

$$S_2 = 3/5 I(I+1) N^{-1} g_I^2 \mu_K^2 \sum_{i \neq k}^k r_{ik}^{-6}$$

die Berechnung des zweiten Moments durchgeführt, wobei die intermolekularen Anteile bis zur zweiten benachbarten Elementarzelle in jeder Raumrichtung berücksichtigt wurden<sup>13)</sup>. Für die Rechnung wurde ein Proton-Proton-Abstand in der Methylgruppe von  $1.78 \text{ \AA}$  angenommen und die Konfiguration der Methylgruppe so gewählt, daß jeweils eine C-H-Bindung parallel zur dreizähligen Achse der tert.-Butylgruppe liegt. Die Rechnung liefert ein zweites Moment von  $36.3 \text{ G}^2$ , welches mit dem experi-

12) *J. G. Powles* und *H. S. Guttowsky*, *J. chem. Physics* **21**, 1704 (1953).

13) Die Rechnung wurde mit der Rechenanlage TR 4 der Firma Telefunken am Rechenzentrum der Universität Hamburg ausgeführt.



mentellen Ergebnis übereinstimmt, wenn man in Rechnung stellt, daß der Proton-Proton-Abstand bei  $-190^\circ$  noch etwas kleiner als  $1.78 \text{ \AA}$  sein dürfte, was einem höheren berechneten zweiten Moment entspricht.

Die Tatsache, daß röntgenographisch bei Raumtemperatur diskrete Atomlagen für die Methyl-C-Atome festgelegt werden konnten, steht nicht im Widerspruch zu den Befunden der Kernresonanz, wenn man berücksichtigt, daß die Rotationen sicherlich nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft erfolgen, d. h. die Atome schnell von einer Potentialmulde in die nächste springen, aber in diesen Mulden hohe Verweilzeiten haben. Die röntgenographische Methode „sieht“ gewissermaßen die Atome vorwiegend in den Potentialmulden, weil die Elektronendichten, gemittelt über die Zeit, für den Fall der sprunghaften Rotation an diesen Stellen fast genauso groß sind, wie wenn sich auf diesen Lagen fixierte Atome befinden. Eine Diskussion dieser Tatsachen findet sich auch bei *Gilson* und *McDowell*<sup>14)</sup>.

### Massenspektrometrische Untersuchung \*)

Massenspektrometrisch konnte für das Li-tert.-Butylat nachgewiesen werden<sup>15)</sup>, daß es in der Gasphase als Hexameres vorliegt. Zur Bestimmung des Assoziationsgrades des K-tert.-Butylats in der Gasphase wurde jetzt sein Massenspektrum bei 70 eV aufgenommen. Dazu wurde eine Probe bei  $100^\circ$  aus einem offenen Tiegel in der Ionenquelle eines SM-1-Massenspektrometers (Varian MAT) verdampft.

Tab. 5. Massenspektrum des K-tert.-Butylats, Elektronenenergie 70 eV, Probentemperatur  $100^\circ$  ( $R = (\text{CH}_3)_3\text{CO}$ )

Massenzahl	Intensität	Iontyp	Massenzahl	Intensität	Iontyp
39	15	K	247	1	$\text{R}_2\text{K}_3 - \text{CH}_4$
41	1		263	9	
93	1.5		264	1	$\text{R}_2\text{K}_3$
94	1		265	2	
95	5.5	$\text{RK} - \text{CH}_3$	321	2	$\text{R}_3\text{K}_3 - \text{CH}_3$
97	1.5		359	5.5	
135	8	$\text{RK}_2 - \text{CH}_4$	360	1	$\text{R}_3\text{K}_4 - \text{CH}_4$
136	0.5		361	1.5	
137	1		375	43.5	$\text{R}_3\text{K}_4$
151	100		376	5.5	
152	5	377	14		
153	15	378	2		
154	1	$\text{RK}_2$	379	2	
155	1		380	0.5	
209	1.5		$\text{R}_2\text{K}_2 - \text{CH}_3$		

Die Peak-Gruppe mit den höchsten Massenzahlen tritt bei 375 bis 380 auf (Tab. 5). Die Intensitätsverteilung der Peaks dieser Gruppe zeigt, daß 4 K-Atome in diesen Ionen enthalten sind. Dies wird durch eine genaue Massebestimmung bestätigt, die für die Ionen der Massenzahl 375 die Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3^{39}\text{K}_4$  ergibt (ber.

\*) Durchgeführt von *Hans-Friedrich Grützmaier*.

<sup>14)</sup> *D. F. R. Gilson* und *C. A. McDowell*, *J. chem. Physics* **38**, 1825 (1963).

<sup>15)</sup> *G. E. Hartwell* und *T. L. Brown*, *Inorg. Chem.* **5**, 1257 (1966).

Masse 375.050855; gef. 375.048436), entsprechend der Struktur  $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3\text{K}_4^\oplus$ . Diese Ionen entstehen durch Abspaltung eines tert.-Butylat-Anions aus einem Tetrameren des K-tert.-Butylats. Damit ist sichergestellt, daß die K-Verbindung auch in der Gasphase ein Tetrameres bildet und nicht wie die Li-Verbindung hexamer vorliegt.

Die durch den Elektronenstoß induzierte Dissoziation erfolgt offenbar so leicht, daß auch bei niederen Elektronenenergien keine Ionen nachgewiesen werden können, die aus einem undissoziierten Tetrameren entstehen. Dies trifft auch für die Massenspektren des Li-tert.-Butylats<sup>15)</sup> und einiger Li-Alkyle<sup>15,16)</sup> zu, die ebenfalls keine Ionen des Typs  $\text{R}_n\text{Li}_n$  enthalten, sondern nur Ionen der Zusammensetzung  $\text{R}_{n-1}\text{Li}_n$ . In Analogie zum Massenspektrum des Li-tert.-Butylats, dessen Hauptpeak von den Ionen  $(\text{CH}_3)_3\text{COLi}_2^\oplus$  gebildet wird, entsteht auch im Massenspektrum der K-Verbindung der größte Peak durch  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}_2^\oplus$ -Ionen.

---

<sup>16)</sup> J. Berkowitz, D. A. Bafus und T. L. Brown, J. physic. Chem. **65**, 1380 (1961).