

die Situation bei der „Stammverbindung“ $[F_3PNCH_3]_2$, für die ein spiegelsymmetrisches ^{19}F -Spektrum aus jeweils vier Signalgruppen gefunden wurde. Die stärksten Signale sind 880 Hz voneinander getrennt [63]. Für das verwandte $[F_3PNC_6H_5]_2$ hingegen sollen nach dem ^{19}F -Spektrum zwei Typen von Fluoratomen in der Häufigkeit 2:1 vorliegen. Eine P–N-Bindung soll axial und die andere äquatorial sein; der P–N–P-Bindungswinkel würde demnach 90° betragen [44].

Ein wichtiges Argument für die P–N–P–N-Ringstruktur kann (außer durch Molekulargewichtsbestimmung) aus den 1H -KMR-Spektren der Verbindungen $[R_nPF_{3-n}NCH_3]_2$ abgeleitet werden. In jedem Fall wird ein 1:2:1-Triplett beobachtet, das durch Kopplung der N–CH₃-Protonen mit den beiden benachbarten ^{31}P -Kernen verursacht wird. Zwischen 1H und ^{19}F findet keine nennenswerte Wechselwirkung statt. Auf Grund des IR-Spektrums lässt sich eine Delokalisierung der nichtbindenden Elektronen an den N–CH₃-Gruppen

in den viergliedrigen Ring ausschließen. Für >N–CH₃-Gruppen sind C–H-Valenzschwingungen im Bereich 2760–2820 cm⁻¹ charakteristisch (siehe Tab. 12), die bei Beanspruchung des freien Elektronenpaares verschwinden. Sie sind jedoch bei allen hier untersuchten Verbindungen zu beobachten. Schließlich sei bemerkt, daß $[F_3PNCH_3]_2$ kein Dipolmoment hat [42].

Tabelle 12. ^{19}F - und 1H -KMR- sowie IR-Daten für Fluor-1,3-diaza-2,4-diphosphetidine [42, 63].

Verbindung	^{19}F -KMR		1H -KMR		IR ν_{N-CH_3} [cm ⁻¹]
	J_{P-F} [Hz]	δ_F [ppm] [a]	J_{PH} [Hz]	δ_H [ppm] [b]	
$[F_3PNCH_3]_2$			14,5	-2,48	2840
$[C_6H_5PF_2NCH_3]_2$	885	-14,5	12,5	-2,46	2816
$[ClCH_2PF_2NCH_3]_2$	921	-14,6	12,7	-2,32	2810
$[C_2H_5PF_2NCH_3]_2$	903	-12,1	12,5	-2,47	2819

[a] Trifluoressigsäure als äußerer Standard.

[b] Tetramethylsilan als äußerer Standard.

Eingegangen am 5. November 1964 [A 442]

Ein Schlüssel zum Ordnen der Elektronenanregungsspektren organischer Verbindungen

VON PROF. DR. M. PESTEMER, PRIV.-DOZ. DR. G. BERGMANN, PROF. DR. H.-H. PERKAMPUS UND DR. B. SCHRADER

FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN; INSTITUT FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE, TECHNISCHE HOCHSCHULE CLAUSTHAL; INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE, ABTEILUNG FÜR MOLEKÜLSPEKTROSKOPIE, DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BRAUNSCHWEIG UND INSTITUT FÜR SPEKTROCHEMIE UND ANGEWANDTE SPEKTROSKOPIE, DORTMUND

Mit einem einfachen Schlüssel, einem zehnstelligen Dezimalsystem, gelingt es, die UV-Spektren aller organischen Verbindungen nach Gesichtspunkten der Konstitution zu ordnen. Die Dezimalstelle soll dabei möglichst ein Maß für die Größe des spektroskopischen Einflusses der einzelnen Strukturmerkmale sein. – Der hier erläuterte Schlüssel wird beispielsweise demnächst in der deutschen und englischen Ausgabe des DMS-UV-Spektrenatlas angewendet.

Die große und weiter zunehmende Zahl publizierter UV-Absorptionsspektren chemischer Substanzen lässt das Problem systematischer Spektren-Sammlungen immer dringender werden. Das Interesse des Chemikers konzentriert sich dabei auf die Zusammenhänge zwischen der Konstitution einer chemischen Verbindung und ihrem UV-Absorptionsspektrum.

Da die UV-Spektren entscheidend von dem System der Doppelbindungs-(π)- und einsamen (n)-Elektronen im Molekül bestimmt werden, lässt sich etwa mit einer Registrierung nach der Summenformel wenig anfangen. Beispielsweise können ganze homologe Reihen identische Spektren aufweisen. Man muß vielmehr einen Schlüssel suchen, der als Ordnungsprinzip die chemischen Strukturelemente mit π - und n -Elektronen sowie die gegenseitige Anordnung dieser Strukturelemente verwendet. Eine einfache Systematik soll ein rasches Aus- und Einsortieren der Spektren und das Aufrechterhalten einer logischen Ordnung bei beliebiger Erweiterung des Materials ermöglichen.

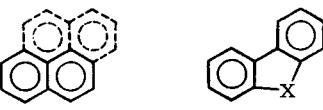
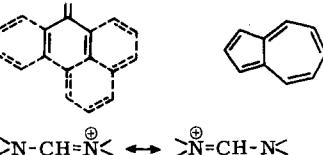
Wir hoffen, diese Forderungen mit einem „eindimensionalen“ System erfüllt zu haben, das sowohl zur Ordnung einer Spektrensammlung, wie zur Anlage einer Sichtlochkartei oder Randlochkartei dienen kann [*].

Erläuterung des Schlüssels

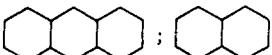
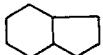
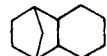
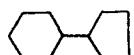
Jede chemische Verbindung wird durch eine Kennzahl mit zehn Dezimalstellen beschrieben. Diese zehn Dezimalstellen charakterisieren – von links nach rechts gelesen – zehn übergeordnete chromophore und strukturelle Merkmalgruppen, angeordnet nach fallendem „spektroskopischem Gewicht“.

[*] Ähnliche Gesichtspunkte führten offensichtlich die Autoren des Varian-NMR-Spektren-Katalogs (N. S. Bhacca, L. F. Johnson u. J. N. Shoolery: NMR Spectra Catalog, Varian Assoc., Palo Alto/Calif. 1962) zu einem Index für funktionelle Gruppen, bei dem ein Codewort aus Ziffern sowie Groß- und Kleinbuchstaben die Protonen-Umgebung charakterisiert.

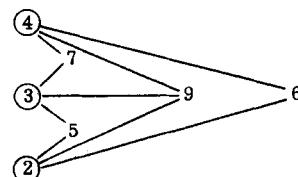
Tabelle 1. Zur Verschlüsselung spektroskopisch wirksamer Strukturelemente organischer Verbindungen.

Dezimalstelle	Kennziffer	Merkmal	Beispiele
(1)	4 3 2	Ungesättigte Ringe und CC-Mehrbindungen ungesättigte Heterocyclen Aromaten C=C-ungesättigte Homocyclen und Ketten	
(2)	4 3 2	Kondensation von ungesättigten Heterocyclen, Aromaten und konjugierten ungesättigten Homocyclen drei und mehr Ringe angular oder peri drei und mehr Ringe linear zwei Ringe	
(3)	8 4 3 2	Konjugation und Kumulierung freie Radikale Kumulierung Verzweigte Konjugation oder peri-Kondensation Konjugation in Molekülionen mit Ladungsresonanz	 $\text{>N}-\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{N}}<\leftrightarrow\text{>}\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CH}-\text{N}<$
(4)	4 3 2	Konjugation von: aromatischen Ringen (Homo- oder Heterocyclen) Dreifachbindungen (auch mit Heteroatomen) Doppelbindungen (in nicht aromatischen Ringen und in Ketten) sowie Dreiringen (auch mit Heteroatomen)	
(5)	4 3 2	Konjugation mit Heteroatomen in: Doppelbindung in einem konjugierten System Doppelbindung am Ende eines konjugierten Systems Einfachbindung	$-\text{N}=\text{N}-, -\text{C}=\text{N}-$ $-\text{C}=\text{O}, -\text{C}=\text{NR}, -\text{C}=\text{S}$ $\text{C}=\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{NH}_2, \text{OR}$, Halogen)
(6)	4 3 2	Gesättigte Heterocyclen (nur Heteroatome im Ring sind berücksichtigt) mit N (und anderen 3-wertigen Atomen) mit S, Se, Te mit O	
(7)	4 3 2	Zahl der Heteroatome im Ring zwei und mehr verschiedene Heteroatome in einem Ring zwei und mehr gleiche Heteroatome in einem Ring ein Heteroatom in zwei Ringen zugleich	
(8)	4 3 2	Ringgröße (zur Ermittlung der Kennziffer bei kondensierten Ringsystemen wird jeder formale Ring, auch der Außenring, mitgezählt [*]) drei, vier, sieben oder mehr Atome in einem Ring fünf Atome in einem Ring sechs Atome in einem Ring	
(9)	4 3 2	Substituenten Mehrbindungen enthaltend, mehrfach gebunden Mehrbindungen enthaltend, einfach gebunden nur Einfachbindungen enthaltend	$\text{>C=O}, \text{>C=N}-, -\text{N}=\text{N}-, -\text{SO}_2$ $-\text{NO}_2, -\text{N=O}, -\text{C}\equiv\text{N}$ $-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{J}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{OR},$ $\text{>Si'-}, -\text{B}'$
(10)	4 3 2	Mehrfaches Auftreten eines Merkmals (aus irgendeiner der vorstehenden Merkmalgruppen) vier- und mehrfach dreifach doppelt	

[*] Beispiele zur Ermittlung der Kennziffer in Dezimalstelle (8):

Verbindung	Einzelmerkmale	resultierende Kennziffer
	6- + 14-Ring; 6- + 10-Ring	$2 + 4 = 6$
	6- + 5- + 9-Ring	$2 + 3 + 4 = 9$
	6- + 5- + 10-Ring	$2 + 3 + 4 = 9$
	6- + 5-Ring	$2 + 3 = 5$

Jede dieser zehn Merkmalgruppen umfaßt drei Einzelmerkmale, die – ebenfalls mit fallendem spektroskopischen Gewicht – durch die Kennziffern 4, 3 und 2 das übergeordnete Merkmal jeder Gruppe näher definieren, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist. Treten diese Einzelmerkmale bei komplizierteren Verbindungen kombiniert auf, so wird jede Kombination durch die Summe der Kennziffern wiedergegeben:



So bedeutet die Kennziffer 6 das Vorliegen der Einzelmerkmale 4 und 2, die Ziffer 9 das gleichzeitige Auftreten der Einzelmerkmale 2 mit 3 und 4. Mehrmals vorhandene gleiche Merkmale werden jedoch nicht additiv kombiniert. So gelingt es, sowohl die Einzelmerkmale wie auch ihre Kombinationen durch eine einzige Ziffer zu kennzeichnen, so daß für eine ganze Merkmalgruppe jeweils nur eine Stelle der gesamten Kennzahl benötigt wird. „0“ kennzeichnet das Fehlen einer Merkmalgruppe. Die Ziffern 8 und 1 bleiben unbenutzt, lediglich in Gruppe (3) wird die „8“ für freie Radikale verwendet; jedoch darf die „8“ dann nicht mit den Kennziffern der anderen Einzelmerkmale kombiniert werden.

Die zehn Kennziffern lassen sich gemäß der Abhängigkeit der durch sie verschlüsselten spektroskopischen Eigenschaften so in Gruppen zu zwei oder drei Kennziffern abgesetzt schreiben, daß zwei übersichtliche

chende Fünfring-Heterocyclo (z. B. ein Chlorpyrrolidin) setzt sich gegen den Sechsring durch die Kombination 00.000/40.320 ab.

Das letzte Zahlenterzett erfaßt die Ringgröße (8), die Substitution (9) und das mehrfache Auftreten eines besonders typischen Merkmals (10).

Eine Null an erster Stelle bedeutet sofort, daß alle Merkmale der Gruppen (1) bis (3) fehlen, da sie notwendigerweise an das Vorhandensein eines Merkmals der Gruppe (1) gebunden sind. Gesättigte Verbindungen, die nur Kohlenstoff enthalten, werden nur durch das letzte Terzett erfaßt; man kann dabei unterscheiden, ob eine Kette oder ein Ring vorliegt. Auf Grund der Merkmalgruppen (8) und (9) werden z. B. Dichlorhexan durch 00.000/00.022 und Dichlorcyclohexan durch 00.000/00.222 charakterisiert.

Der Aufbau der zehnstelligen Kennzahl läßt sich somit leicht übersehen [**]:

(1)	(2)	.	(3)	(4)	(5)	/	(6)	(7)	.	(8)	(9)	(10)
Skelett	Konjugation	Heteroatome	Ring-	Substi-	mehr-							Merkm

Hauptgruppen mit je fünf Dezimalstellen erhalten werden, z. B. 33.270/20.222.

Die erste Dezimalstelle (1) unterteilt die im Ultraviolett chromophoren ungesättigten Verbindungen nach Bau-einheiten in Hetero- und Homocyclen sowie ungesättigte Ketten und hebt unter den Homocyclen die Aromaten hervor.

Die zweite Dezimalstelle (2) kennzeichnet die Art der Kondensation der unter (1) aufgeführten ungesättigten Systeme. Erscheint daher an zweiter Stelle eine 0, so bedeutet dies, daß die Merkmale der Gruppe (1) nicht in kondensierten Systemen auftreten. Damit wird eine Unterteilung der einkernigen und mehrkernigen ungesättigten Ringsysteme erreicht. Die ersten beiden Kennziffern kennzeichnen somit das Skelett des chromophoren Systems.

Durch die drei folgenden Dezimalstellen, (3), (4) und (5), wird die Frage nach der Konjugation in einem Skelett beantwortet. Liegt keine besondere Konjugation vor, so wird dies durch drei Nullen angezeigt. Die Kombination 20.000/ würde infolgedessen bedeuten, daß hier unkonjugierte Doppelbindungen vorliegen. 30.000/ würde bedeuten, daß der reine Benzolkern vorliegt; der Benzolring kann durch die Merkmalgruppen (5), (9) und (10) näher bestimmt werden. Entsprechendes gilt für 40.000/ ≡ Pyridin oder einkernige Heterocyclen.

In den Merkmalgruppen (6) und (7) werden durch zwei Kennziffern die Heterocyclen näher bestimmt. Die Dezimalstelle (6) ist die „späteste Stelle“ für Heterocyclen; dort erscheinen die gesättigten Heterocyclen. Eine Kombination 00.000/40.220 würde ein einfacher substituiertes Piperidin, z. B. Chlorpiperidin, bedeuten. Der entspre-

Der Schlüssel kann, wenn man eine noch strengere Ordnung wünscht, durch zusätzliche Dezimalstellen erweitert werden.

So läßt sich beispielsweise an zwei weiteren Dezimalstellen, (11) und (12), die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome bis 97 angeben. „98“ würde dann alle echten Monomeren mit 98 und mehr Kohlenstoffatomen bedeuten, „99“ alle Oligo(Poly)meren, Oligo(Poly)-addukte und Oligo(Poly)kondensate mit 98 und mehr C-Atomen.

Komplexverbindungen, die organische Partner enthalten, erscheinen stets – auch im Fall starker Wechselwirkung – bei ihren organischen Komponenten. Die Summe der organischen Partner wird dabei so codiert, als seien die einzelnen Partner über CH₂-Brücken ohne Konjugation verbunden.

In einer zusätzlichen Dezimalstelle (13) kann man die anorganischen Komponenten charakterisieren. Z.B. mit Kennziffer „4“ Gruppen mit Elementen bis zur Ordnungszahl 18 (z. B. AlCl₃, BF₃), mit Kennziffer „3“ Gruppen mit Elementen über Ordnungszahl 18 (z. B. UO₂) und mit Kennziffer „2“ Einzelatome (z. B. Fe^{II}, Ni^{III}). Komplexverbindungen mit anorganischen Komponenten folgen jeweils auf ihre organischen Komponenten.

Eingegangen am 4. Januar 1965 [A 437]

[**] Beispiele für die Anwendung des Schlüssels und eine Übersicht über die daraus folgende Systematik der chromophoren Systeme können bei Prof. Dr. H.-H. Perkampus, 33 Braunschweig, Institut für Organische Chemie, Abteilung für Molekülspektroskopie, der Technischen Hochschule Braunschweig, Schleinitzstraße, angefordert werden.