

12 g (= 35% d.Th.) an farblosen, beständigen Nadeln vom Schmp. 40° erhalten. Eine kleine Probe zersetzte sich beim Erhitzen heftig.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 80.08 H 7.93

Bis-[α -tetralyl]-peroxyd: 30 g Tetralin-hydroperoxyd wurden in 300 g Tetralin i. Ggw. von 3 cem 18-proz. Co^{II} -Stearat-Lösung 8 Stdn. unter Stickstoff auf 80° erhitzt. Tetralin, Tetralol, Tetralon und Dialin wurden bei 1 Torr möglichst weitgehend abdestilliert. Der erstarrte Rückstand (Bis-[α -tetralyl]-peroxyd) schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122–124° unter geringer Zersetzung (6 g = 26% d.Th.).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.48 H 7.18

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde aus dem Bis-[α -tetralyl]-peroxyd α -Tetralol erhalten, das durch Wasserabspaltung zum 1.2-Dialin und Überführung in dessen Dibromid charakterisiert wurde.

196. Walter Otting und Helmuth Kainer: Ultrarotspektren freier Stickstoffradikale

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 23. Juni 1954)

Es werden die Ultrarotspektren 10 verschiedener Stickstoffradikale mit denen ähnlich gebauter Moleküle verglichen. Spektrale Gesetzmäßigkeiten werden erörtert.

Während über das optische Verhalten freier Radikale im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich sehr zahlreiche Erfahrungen vorliegen¹⁾ und in einigen Fällen auch Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den Elektronensprungspektren erkannt sind²⁾, wurden Ultrarotspektren dieser Verbindungen bisher nur vereinzelt vermessen. Von den untersuchten Substanzen sei das Triphenylmethyl erwähnt, dessen UR-Absorptionskurve G. Karagounis³⁾ gemessen hat.

Wir untersuchten die Ultrarotspektren von 10 verschiedenartigen Stickstoffradikalen und verglichen sie mit denen ähnlich gebauter Moleküle, um an Hand spektraler Übergänge Gesetzmäßigkeiten aufzufinden.

Die Substanzen wurden mit Kaliumbromid verrieben und i. Vak. mit einem Druck von 9000 kg/qcm zu Scheiben gepreßt, deren Spektren mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät Modell 21 im Bereich von 2–15.5 μ aufgenommen wurden. Da manche Substanzgemische mit Kaliumbromid sehr hygroskopisch sind, können Wasserbanden vor allem bei 2.95 μ auftreten, die nicht der Substanz zugeordnet werden dürfen.

Radikalsalze von tertiären und sekundären aromatischen Aminen

Salzartige Verbindungen mit Stickstoffatomen, die Elektronenseptette tragen, sind von E. Weitz⁴⁾ entdeckt und Aminiumsalze genannt worden. Hierzu

¹⁾ G. N. Lewis, D. Lipkin u. Th. T. Magel, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1579 [1944].

²⁾ L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1985 [1944].

³⁾ Helv. chim. Acta **34**, 994 [1951].

⁴⁾ E. Weitz u. H. W. Schwechten, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2307 [1926].

Tafel I. Die ultrarotspektroskopisch untersuchten Aminiumsalze

Abbild.	Name		
1	Tritolylaminium-perchlorat	$(H_3C \cdot C_6H_4)_3N^+ [ClO_4]^-$	E. Weitz u. H. W. Schwechten ⁴⁾
2	Tritolylaminium-hexachloro-antimonat	$(H_3C \cdot C_6H_4)_3N^+ [SbCl_6]^-$	H. Wieland ⁵⁾ vergl. K. H. Hauser u. H. Kainer ⁶⁾
3	4.4'-Trimethoxy-triphenylaminium-tribromid ..	$(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_3N^+ [Br_3]^-$	H. Wieland u. E. Wecker ⁷⁾
4	N-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylaminium-perchlorat	$(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_2N^+ CH_3 [ClO_4]^-$	H. Kainer u. K. H. Hauser ⁸⁾
5	N-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylaminium-chloroantimonat	$(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_2N^+ \cdot CH_3 [1/2 (SbCl_4^- + SbCl_6^-)]$	"
6	4.4'-Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloro-antimonat	$(H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_2NH^+ [SbCl_4]^-$	"

gehören nach E. Weitz auch die von H. Wieland⁵⁾ beschriebenen Additionsverbindungen aromatischer Amine mit Metallsalzen (z.B. SbCl₅, FeCl₃...), die sich magnetisch und optisch wie Aminiumsalze verhalten⁶⁾.

In Tafel 1 sind die von uns ultrarotspektroskopisch untersuchten Aminiumsalze zusammengestellt.

Um die durch Radikalsalzbildung verursachten Änderungen des Ultrarotspektrums feststellen zu können, haben wir die Spektren der entsprechenden sekundären und tertiären Amine aufgenommen: Tritolylamin ($H_3C \cdot C_6H_4)_3N$ (Abbild. 7), 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin ($H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_2NH$ (Abbild. 8) und N-Methyl-4.4'-dimethoxy-diphenylamin ($H_3C \cdot O \cdot C_6H_4)_2NCH_3$ (Abbild. 9). Es werden also verglichen die Atomgruppierungen $-N-$ (farblos, diamagnetisch) und $-N^{\oplus}-$ (farbig, paramagnetisch). Bei den untersuchten Hydrochloriden sekundärer Amine handelt es sich um die Atomgruppierung $-N^{\oplus}-H$ (farblos, diamagnetisch).

In den Radikalsalzspektren ist zunächst das Auftreten der von den Anionen herrührenden Banden zu erwarten. Diese liegen im Falle des Perchlorats bei 8.75 μ , 9.0 μ und 9.2 μ und treten in den Spektren 1 und 4 sehr stark auf. Die SbCl-Banden der Chloroantimonat-Anionen sind wegen der großen Kernmassen der an den Schwingungen

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 4260 [1907].

⁶⁾ K. H. Hauser u. H. Kainer, in Vorbereitung.

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 699 [1910].

⁸⁾ Chem. Ber. 86, 1563 [1953].

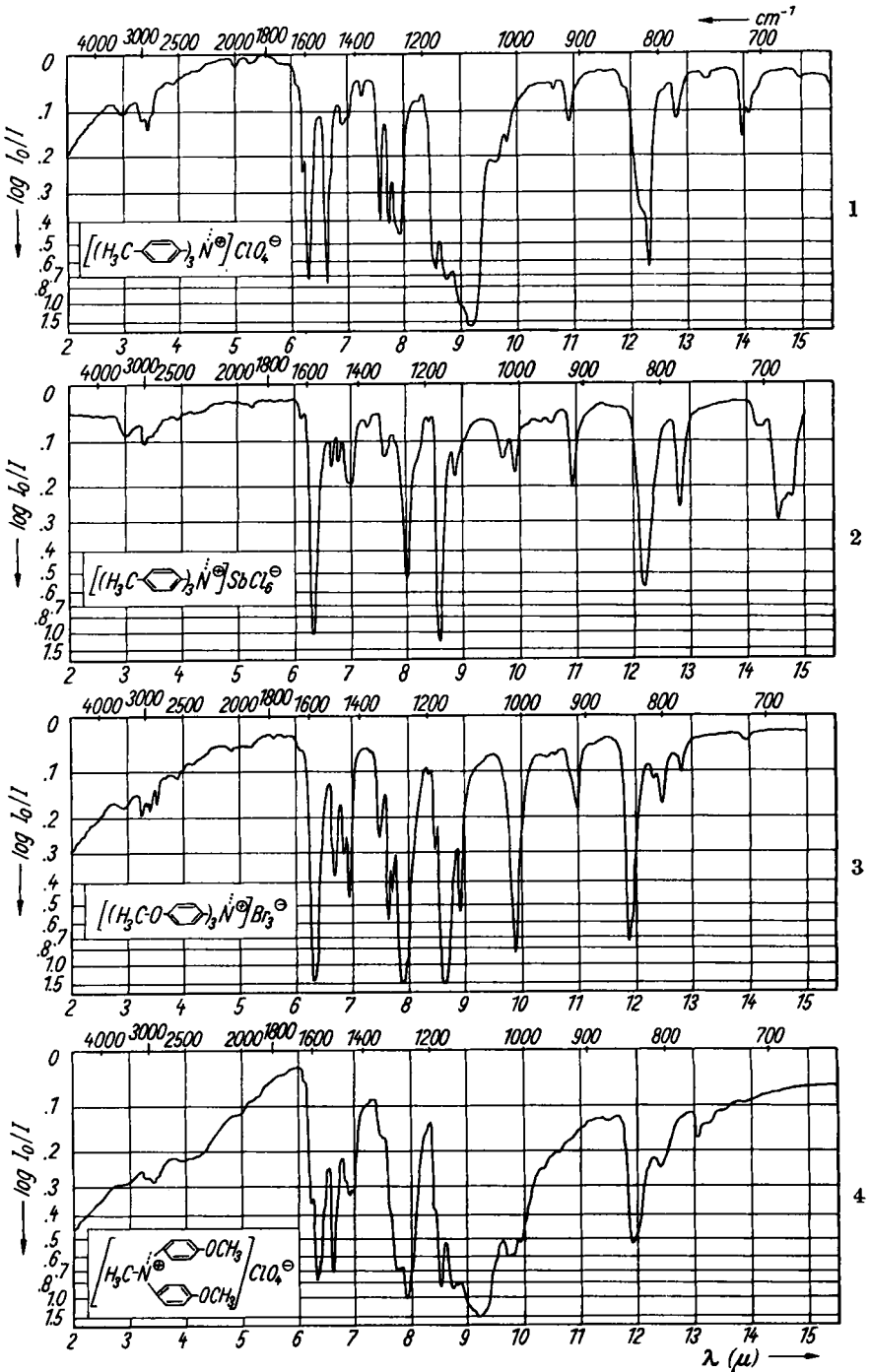
beteiligten Atome langwelliger als 15.5μ , liegen also in ihren Grundschwingungen außerhalb des von uns aufgenommenen Spektralbereichs. Aus demselben Grund findet man im Spektrum 3 auch keine Banden des Tribromid-Anions.

Da beim Übergang vom Amin zum Aminiumsalz die am Aufbau des Kations beteiligten Massen dieselben bleiben, sind die beobachteten Veränderungen im Spektrum auf Änderungen der Kraftfelder und Dipolmomente im Molekül zurückzuführen. Dabei sind die Kraftkonstanten maßgebend für die Frequenzlage, das Dipolmoment für die Intensität einer Bande.

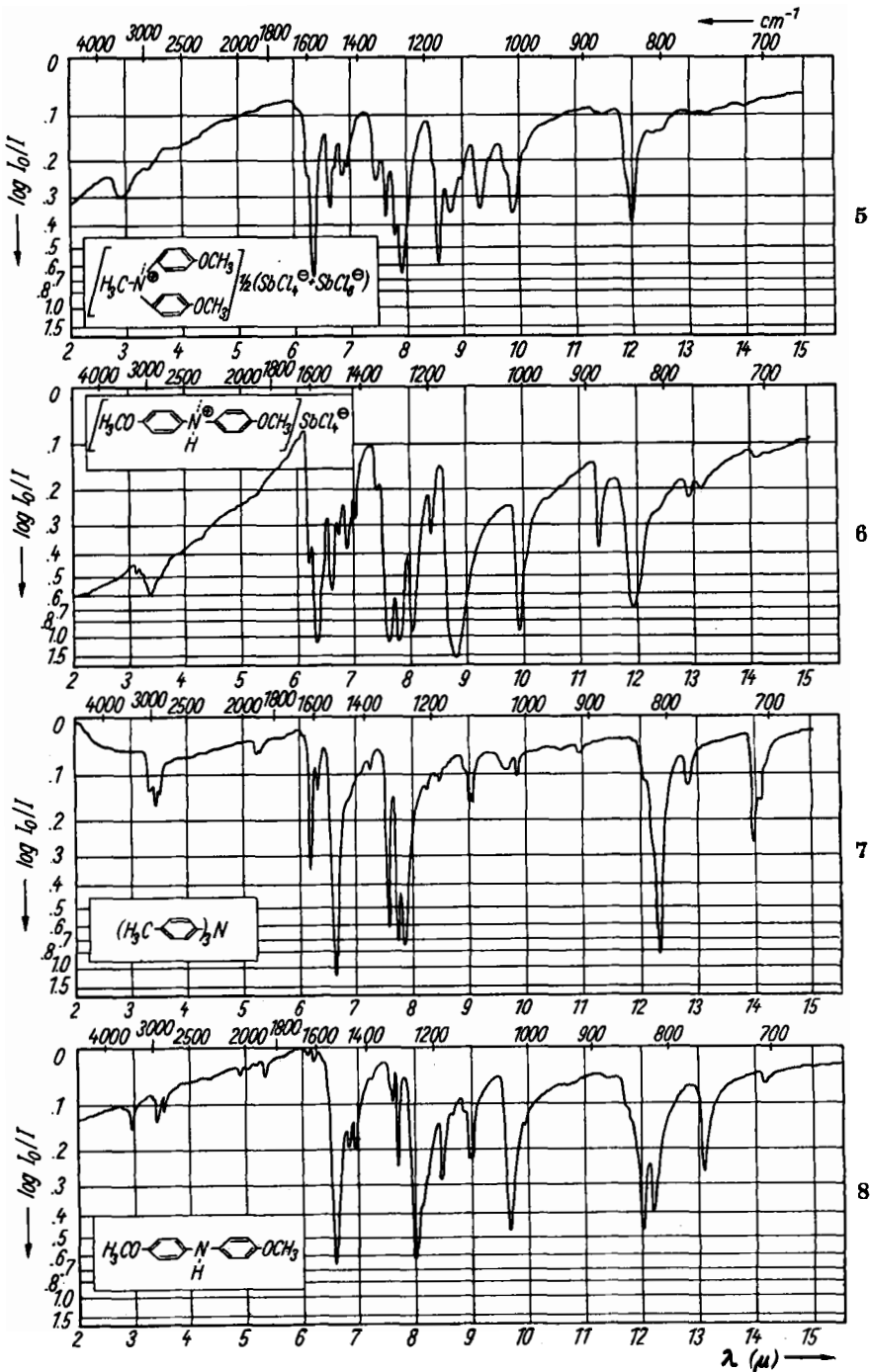
Für die Deutung von Spektren ist es wichtig, daß einige Banden „charakteristischen Frequenzen“ zugeordnet werden können. Diese treten dann auf, wenn die an der betreffenden Schwingung beteiligten Massen oder Kraftkonstanten sich stark von den übrigen des Moleküls unterscheiden. Solche Frequenzen werden durch den nicht an dieser Schwingung beteiligten Teil des Moleküls nur wenig beeinflusst. Sie werden also als ziemlich lagekonstante Banden in den Spektren völlig verschiedener Moleküle wiedergefunden, falls diese die für die charakteristische Frequenz wesentliche Atomgruppierung enthalten. An den anderen Schwingungen ist mehr oder weniger das ganze Molekül beteiligt, so daß die Wellenlängen der zugehörigen Banden sich von Molekül zu Molekül stark ändern. Eine Deutung des ganzen Spektrums ist daher bei kompliziert gebauten Molekülen kaum möglich.

Alle hier besprochenen Substanzen haben zwei oder drei unsymmetrisch parasubstituierte aromatische Ringe. Die Schwingungsbilder solcher Benzolderivate sind von K. W. F. Kohlrusch und O. Paulsen⁹⁾ untersucht worden (Abbild. 10). Es fällt auf, daß in allen untersuchten Radikalsalzen eine sehr starke Bande zwischen 6.20μ und 6.35μ auftritt, die in den Dimethoxydiphenylaminen (Abbild. 8 und 9) fehlt und im Tritolylamin (Abbild. 7) nur mittelstark erscheint. Hier sind die Schwingungen ω_7 und ω_8 zu erwarten, die im Benzol und im symmetrischen Paraderivat $\text{XC}_6\text{H}_4\text{X}$ ultrarot inaktiv sind, im Raman-Effekt aber als starke Linie einer zweifach entarteten Frequenz auftreten. Im unsymmetrischen *para*-Derivat $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$ liegt die Symmetrie C_{2v} vor. Hier sind nach der Theorie ω_7 und ω_8 ultrarot aktiv. Die zugehörigen Frequenzen treten zwischen 6 und 6.5μ auf. Da sie in den Methoxyderivaten (Abbild. 8 und 9) kaum in Erscheinung treten, kann man annehmen, daß das innere Dipolmoment des aromatischen Kerns, dessen Richtung oder Stärke sich bei diesen Schwingungen ändern sollte, nur sehr schwach vorhanden ist, während es bei den Kernen des Tritolylamins stärker ist und bei den Radikalsalzen durch das einsame Elektron und die Ladung am Stickstoff in den Ring hinein induziert wird. Der Stickstoff selbst sollte in erster Näherung an diesen Schwingungen nicht beteiligt sein. Da sich die Frequenzlage der Bande 6.3μ des Tritolylamins (Abbild. 7) in den Radikalsalzen (Abbild. 1 und 2) nicht ändert, 6.2μ in Abbild. 1 erhalten bleibt, in Abbild. 2 ganz verschwindet, dürften die Kraftkonstanten des Kerngerüsts durch die Radikalsalzbildung nicht wesentlich beeinflusst werden. Dasselbe gilt für die Methoxyphenyl-Radikalsalze (Abbild. 3, 4, 5 u. 6), wo ω_7 und ω_8 bei denselben Wellenlängen absorbieren.

⁹⁾ Mh. Chem. 72, 268 [1939].

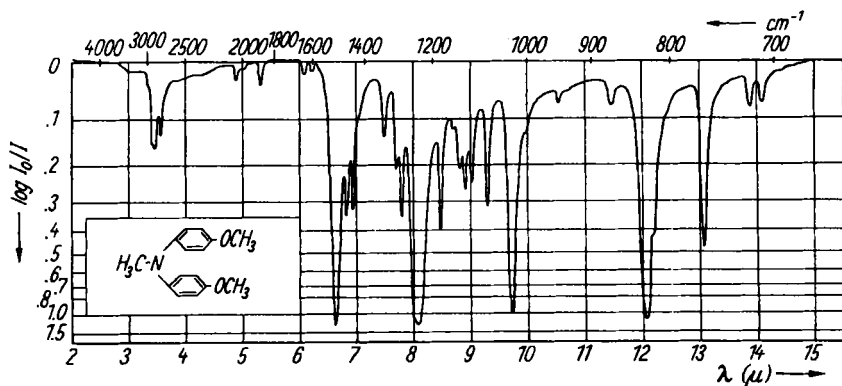


Abbild. 1-4



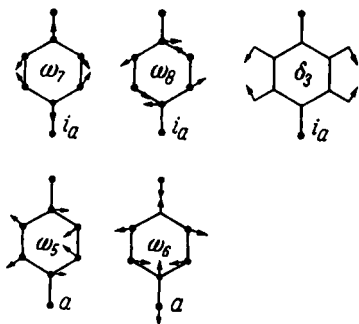
Abbild. 5—8

Ist diese Deutung richtig, dann sollte die den gleichen Auswahlregeln folgende CH-Deformationsfrequenz δ_3 , die ziemlich lagekonstant bei $1176 \text{ cm}^{-1} = 8.50 \mu$ im Raman-Effekt bei vielen unsymmetrischen Paraderivaten beobachtet wird⁹⁾, sich in den vorliegenden Spektren ganz ähnlich verhalten.



Abbild. 9

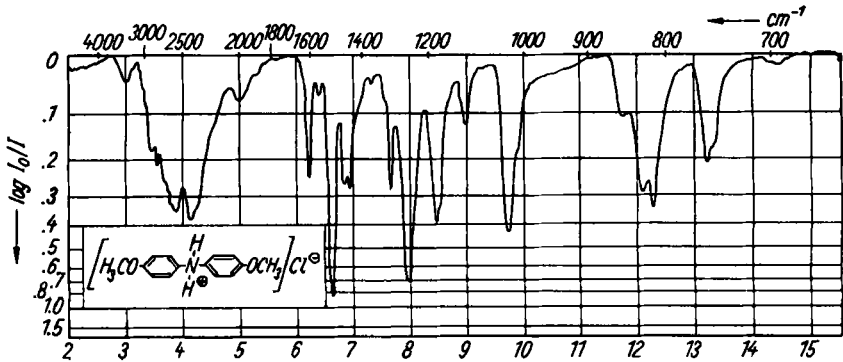
Tritolylamin (Abbild. 7) hat um 8.5μ zwei sehr schwache Banden, 8.45μ und 8.57μ ; *N*-Methyl-dimethoxy-diphenylamin (Abbild. 9) und Dimethoxy-diphenylamin (Abbild. 8) haben mittelstarke Banden bei 8.48μ und sehr schwache bei 8.67μ . Hiervon gehören die kurzwelligeren stärkeren wahrscheinlich zu einer anderen Schwingung, denn sie treten sehr lagekonstant als kurzwellige Schulter an sehr starken Banden auf, die bei den Radikalsalzen zwischen 8.55μ und 8.80μ beobachtet werden.



Abbild. 10. Die am mechanischen Modell beobachteten Schwingungsformen von *p*-Xylol

nicht ein gleicher Effekt auftritt. Zu diesem Zweck wurde das Spektrum des Dimethoxy-diphenylamin-hydrochlorids aufgenommen (Abbild. 11).

Wie man sieht, wird durch gewöhnliche Salzbildung die Intensität der Banden 6.23μ und 8.5μ ebenfalls verstärkt, jedoch in viel geringerem Maße als bei der Radikalsalzbildung. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß durch Salzbildung am Stickstoff ebenfalls eine Ladung auftritt, die nicht ohne Einfluß auf den Benzolring ist. Die Elektronen am Stickstoff sind aber alle konvalent gebunden, während beim Radikalsalz ein ungepaartes Elektron auftritt, das viel mehr Möglichkeiten hat, mit den Elektronen der Phenylringe in Wechselwirkung zu treten.

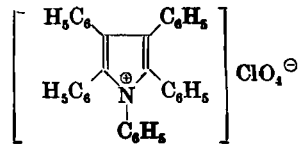


Abbild. 11

Die Ringschwingungen ω_5 und ω_6 geben im Tritolylamin (Abbild. 7), Dimethoxy-diphenylamin (Abbild. 8) und *N*-Methyl-dimethoxy-diphenylamin (Abbild. 9) Anlaß zu starken Absorptionen bei 6.6μ . Diese Schwingung wird in den Radikalsalzen mit ClO_4^- -Anion (Abbild. 1 und 4) als starke Bande wiedergefunden, im Tribromid (Abbild. 3) und Tetrachloro-antimonat (Abbild. 6) mittelstark, während sie im Hexachloroantimonat (Abbild. 2) nur noch schwach auftritt. Sie ist in ihrer Intensität also sehr von der Basizität des Anions abhängig. Dieser Unterschied zeigt sich auch in anderen Teilen des Spektrums: während sich der spektrale Charakter des Tritolylamins (Abbild. 7) in den Bereichen von 7.5 – 8.0μ , 12.3μ , 12.8μ und 14μ beim Übergang zum Aminiumperchlorat (Abbild. 1) kaum ändert, zeigen sich im Hexachloro-antimonat-Spektrum (Abbild. 2) an diesen Stellen deutliche Unterschiede: die Banden sind in ihrer Lage und Intensität verschoben. Das schwache Anion übt also einen deutlichen Einfluß auf die Kraftfelder im Kation aus, während das starke Perchlorat mehr als selbständiger Baustein des Salzkristalls auftritt.

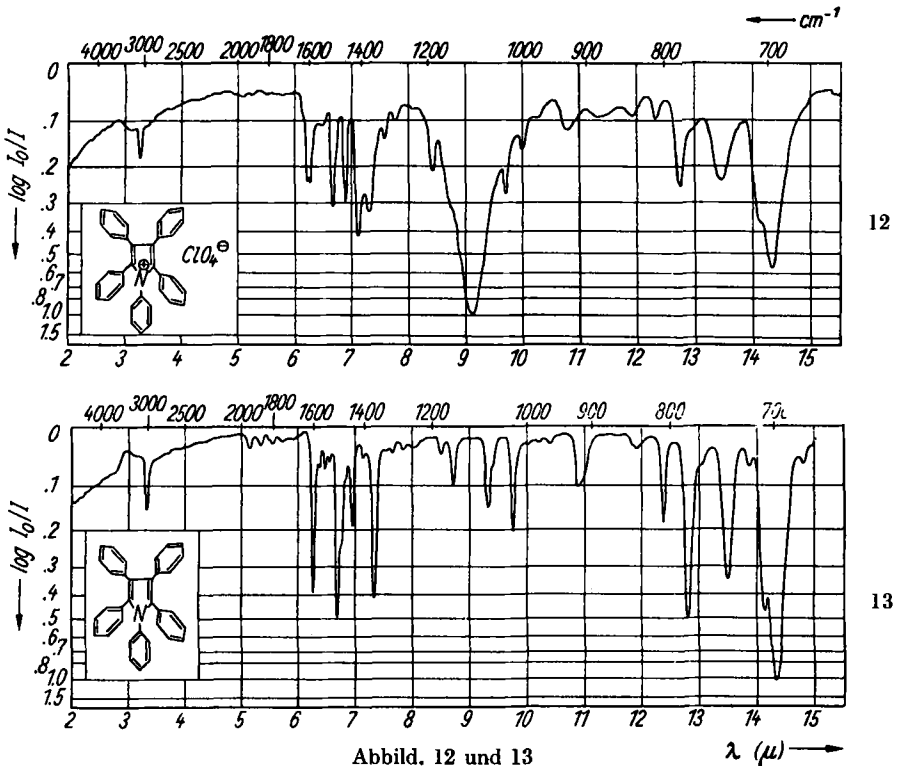
Pentaphenylpyrrolium-perchlorat

Die Radikalsalzbildung der im vorigen Abschnitt untersuchten sekundären und tertiären aromatischen Amine gab sich vor allem in Banden zu erkennen, die dem aromatischen Ring zugeordnet werden können. Diese Ringe waren immer *p*-substituierte. Die Atomgruppe in *p*-Stellung, Methyl bzw. Methoxyl, konnte an der Resonanz des Ringsystems teilnehmen. Dieses ist bei monosubstituierten Aromaten nicht der Fall. Ein Aminiumsalz dieser Art ist das von R. Kuhn und H. Kainer¹⁰⁾ entdeckte Pentaphenylpyrrolium-perchlorat (Abbild. 12), dessen Spektrum mit dem des Pentaphenylpyrrols (Abbild. 13) verglichen wurde.



Die Banden des Perchlorat-Anions sind in diesem Fall zu einer einzigen breiten Bande mit dem Schwerpunkt bei 9.15μ verschmolzen. Die Bande der Ringschwingungen ω_7 und ω_8 bei 6.25μ ist im Perchlorat-Spektrum in

¹⁰⁾ Chem. Ber. 85, 498 [1952].



Abbild. 12 und 13

2 gleich starke Banden, 6.25μ und 6.28μ , aufgespalten, doch hat sich ihre relative Intensität nicht geändert. Die Intensität der CH-Deformationschwingung δ_3 bei 8.5μ ist im Radikalspektrum dagegen größer geworden, jedoch nicht im gleichen Maße wie bei den Radikalsalzen der oben beschriebenen aromatischen Amine. Die übrigen Banden der monosubstituierten Benzolringe ändern sich wenig. Daraus kann man schließen, daß die betreffenden Schwingungen durch die Ladung und das einsame Elektron des Radikalsalzes nicht wesentlich beeinflußt werden.

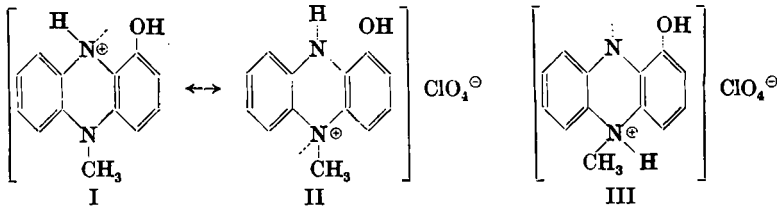
Der größte Unterschied tritt diesmal bei den Banden 6.92μ und vor allem 7.11μ auf, deren relative Intensität im Radikalspektrum sehr stark zugenommen hat. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um Ringschwingungen des Pyrrols. Beim Pentaphenylpyrrol ist die Polarität des Ringes gering, die Bande 7.11μ ist sehr schwach. Beim etwas polaren Tetraphenylpyrrol tritt sie als mittelstarke Bande schon deutlich in Erscheinung, wogegen sie beim sehr polaren Pentaphenylpyrrolium-perchlorat zu den stärksten Banden des Spektrums gehört.

Pyocyranium-perchlorat

Ein Radikalsalz nach Art der Weitzschen Aminiumsalze liegt auch im Pyocyranium-perchlorat von R. Kuhn und K. Schön¹¹⁾ vor. Diese Sub-

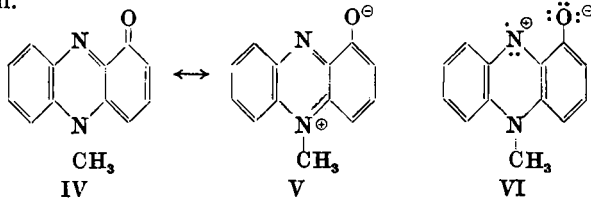
¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1537 [1935].

stanz entsteht durch Hydrierung des blauen Pyocyanins zum farblosen Dihydropyocyanin und anschließende Umsetzung mit Silberperchlorat und Jod in Äther. Für das tiefmoosgrüne, paramagnetische Pyocyaninium-perchlorat wird von Kuhn und Schön¹¹⁾ die Konstitutionsformel I angenommen, mit der die Formel II mesomer ist:



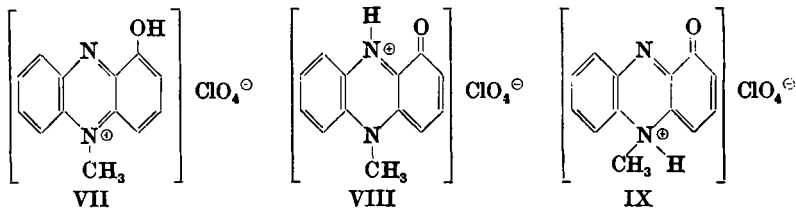
Weniger wahrscheinlich ist eine Formulierung, bei der sich der Wasserstoff an dem die Methylgruppe tragenden Stickstoff befindet (III)⁴⁾. Diese Formulierung entspricht einem Ammoniumsalz, das im gleichen Molekül „zweiwertigen“ Stickstoff enthält.

Dem blauen Pyocyanin, das von F. Wrede und E. Strack¹²⁾ aus *Bacillus pyocyaneus* isoliert wurde, wird nach Kuhn und Schön¹¹⁾ die Konstitution IV zugeschrieben.



Vielfach findet man in der Literatur auch die auf H. Hillemann¹³⁾ zurückgehende zwitterionartige Phenolbetainformel V, die mit IV mesomer ist. Ob diese sehr polare Form (V) am Grundzustand des Pyocyanins stark beteiligt ist, erscheint nach dielektrischen Messungen von G. Halbedel¹⁴⁾ zweifelhaft: Halbedel konnte an wäßrigen Pyocyaninlösungen keine Erhöhung der DK des Wassers feststellen.

P. Karrer¹⁵⁾ verwendet für das Pyocyanin ebenfalls eine Phenolbetainformel, schreibt aber dem Pyocyanin Semichinoncharakter zu (VI). Eine solche radikalartige Formulierung kommt jedoch nach magnetischen Messungen¹⁶⁾ nicht in Betracht. Sie paßt auch schlecht zum UR-Spektrum, da sie weder eine C=O- noch eine C=N-Doppelbindung aufweist.



¹²⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **140**, 1 [1924].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 46 [1938].

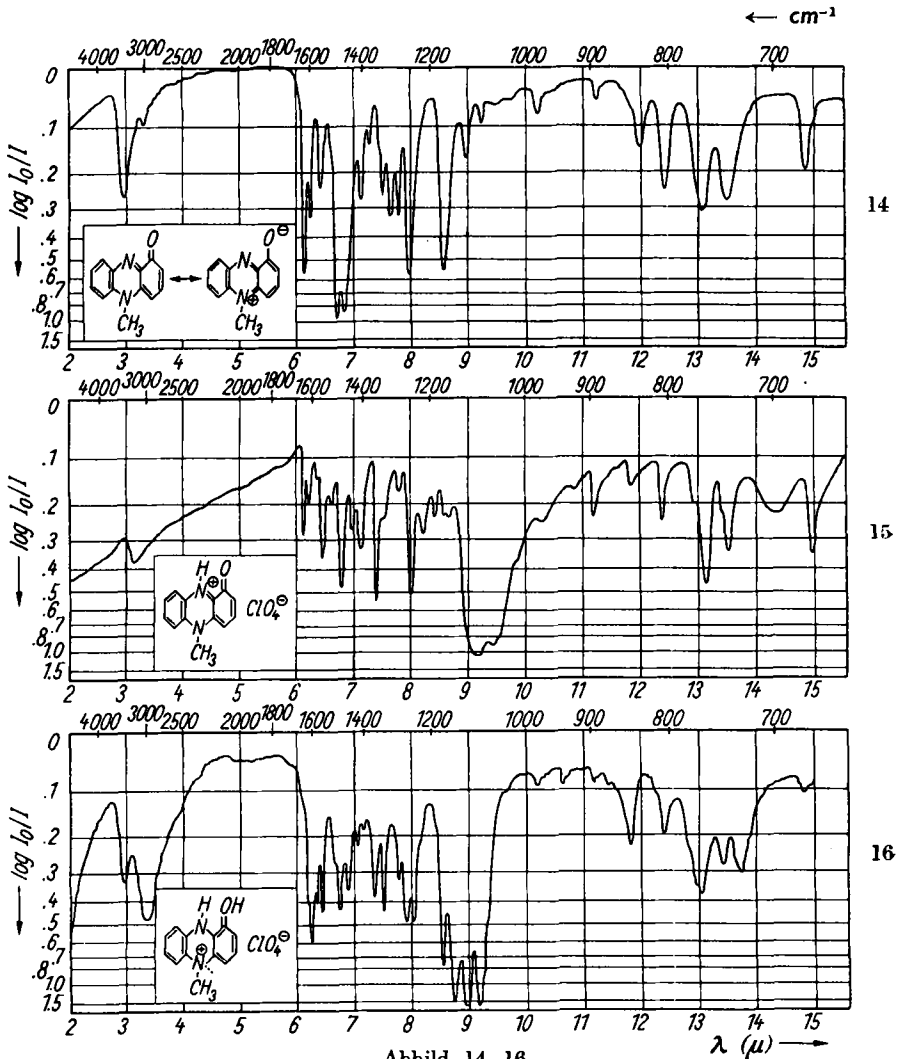
¹⁴⁾ Z. physik. Chem., Abt. B **83**, 83 [1936].

¹⁵⁾ Lehrbuch d. org. Chemie, 12. Auflage, Stuttgart 1954, S. 595.

¹⁶⁾ H. Katz, Z. Physik. **87**, 238 [1933].

Pyocyanin zeigt basische Eigenschaften und bildet ein rotes, diamagnetisches Pyocyanin-perchlorat, für das sich die Formeln VII, VIII oder IX schreiben lassen.

Wir untersuchten die Ultrarotspektren von Pyocyanin (Abbild. 14), Pyocyanin-perchlorat (Abbild. 15) und Pyocyaninium-perchlorat (Abbild. 16). Der



Abbild. 14–16

auffallendste Unterschied zwischen den 3 Spektren ist das Auftreten der Perchloratbanden der Salze um 9μ . Beim Radikalsalz (Abbild. 16) beobachtet man die Banden 8.75μ , 8.95μ , 9.18μ und 10.6μ bei fast denselben Wellenlängen wie beim Kaliumperchlorat, während sie im Pyocyanin-perchlorat-Spektrum etwa um 0.2μ in das langwellige Gebiet verschoben auftreten.

Abgesehen von diesen Banden des Anions sollten sich die 3 Substanzen, ihren verschiedenen Formulierungen entsprechend, in einigen charakteristischen Frequenzen unterscheiden. Eine C=O-Frequenz sollte nach Formel IV, VIII und IX auftreten. In all diesen Fällen ist der Sauerstoff chinonartig gebunden. In den *p*-Chinonen wird die C=O-Bande relativ langwellig um 6 μ beobachtet. Die kurzwelligste Bande zwischen 5 und 6.5 μ ist in den vorliegenden Spektren bei 6.11 μ . Diese tritt bei Pyocyanin und Pyocyanin-perchlorat auf, nicht dagegen beim Radikalsalz. Im Radikalsalz ist keine C=O-Doppelbindung zu erkennen. Da die C=N-Frequenz ebenfalls bei 6.1 μ auftreten kann, ist eine direkte Zuordnung dieser Bande zur C=O- oder C=N-Frequenz nicht möglich.

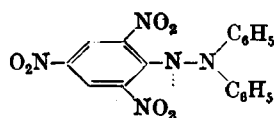
Auffallend ist die relativ große Intensität der Banden 6.7 und 6.85 μ beim Pyocyanin. Das deutet auf eine polare Struktur der Bindungen, die an den betreffenden Schwingungen beteiligt sind. Diese Banden beruhen wahrscheinlich auf Ringfrequenzen, denn ω_6 und ω_6 des Benzols sind im gleichen Spektralgebiet zu erwarten. Mit zunehmendem Anteil von Form V am Grundzustand steigt die Polarität des trisubstituierten Ringes. Bei Salzbildung einer sehr polaren Struktur sollte das Proton sich vorwiegend an den Sauerstoff anlagern, so daß Form VII gebildet wird. Die Polarität der Benzolringe ist bei dieser Formel nicht wesentlich anders als beim Pyocyaninium-perchlorat I, II oder III, unterscheidet sich dagegen sehr von der polaren Struktur V, womit die Unterschiede der Banden bei 6.7 und 6.8 μ erklärt werden können.

Eine Unterscheidung zwischen der OH- und NH-Frequenz auf Grund der Valenzschwingung bei 3.1 μ ist in diesem Fall nicht möglich, da der Wasserstoff eine Brückenbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff bilden kann. Beim Pyocyaninium-perchlorat, wo eine stärkere Brückenbindung nach Formel I und II nicht möglich ist, findet man für OH und NH 2 Banden bei 2.90 und 2.95 μ .

Auffallend am Spektrum des Radikalsalzes ist die starke Zunahme an Intensität bei den CH-Banden 3.3 und 3.4 μ . Die Polarität der aromatischen Ringe, die sich bei den sekundären und tertiären aromatischen Aminen an der Intensität der Banden bei 6.25 und 8.5 μ zu erkennen gab, wird beim Pyocyaninium-perchlorat nicht mehr wesentlich erhöht, wenn man das Spektrum des Pyocyanins zum Vergleich heranzieht. Diese Tatsache spricht ebenfalls für eine polare Struktur des Pyocyanins, also für eine stärkere Beteiligung der Formel V am Grundzustand. Die aromatische, nicht mehr chinoide Struktur des trisubstituierten Ringes im Pyocyaninium-perchlorat (Abbild. 16) erkennt man an der γ -Schwingung bei 13.75 μ , die in den beiden Vergleichsspektren nicht bei dieser für 1.2.3-trisubstituierte Aromaten charakteristischen Wellenlänge auftritt.

Radikale mit zweiwertigem Stickstoff

Eine beständige Verbindung dieser Art ist das von St. Goldschmidt und K. Renn¹⁷⁾ dargestellte Trinitrophenyl-diphenylhydrazyl. Diese Substanz liegt nach magnetischen Untersuchungen von E. Müller und Mitarbb.¹⁸⁾ im festen Zustand zu 100 % als freies Radikal vor.



¹⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 628 [1922].

¹⁸⁾ E. Müller, J. Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 520, 235 [1935].

Sie wurde von uns durch Dehydrierung von Trinitrophenyl-diphenyl-hydrazin mit aktivem Bleidioxid nach R. Kuhn und I. Hammer¹⁹⁾ dargestellt. Ihr Spektrum zeigt Abbild. 17. Um eine Zuordnung der vielen Banden vornehmen zu können, wurden die Spektren von Trinitrophenyl-diphenylhydrazin, Abbild. 18, Diphenylamin und Pikrinsäure zum Vergleich herangezogen.

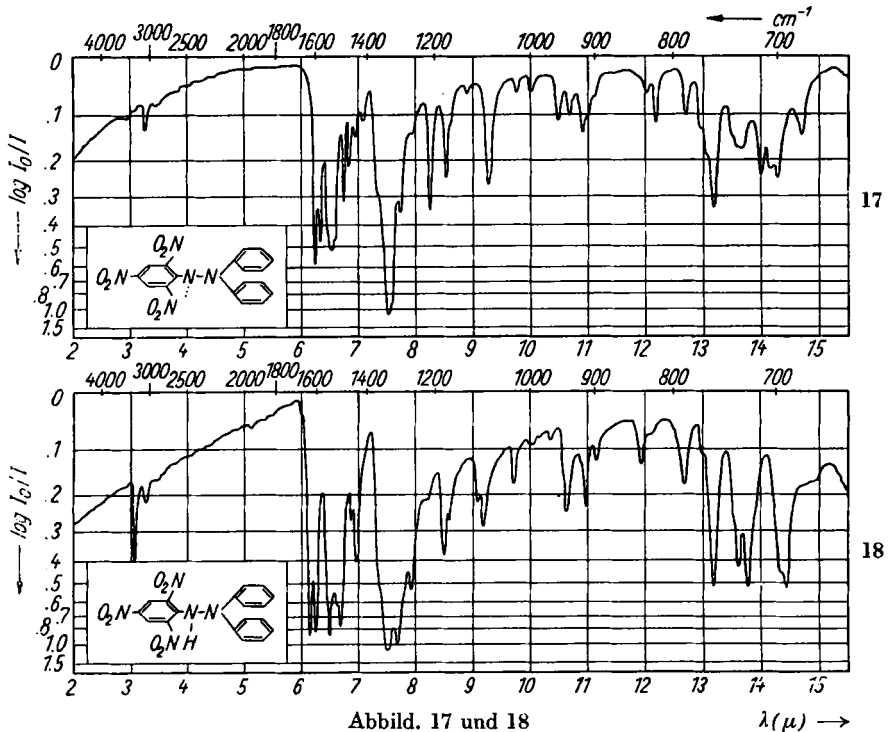


Abbildung. 17 und 18

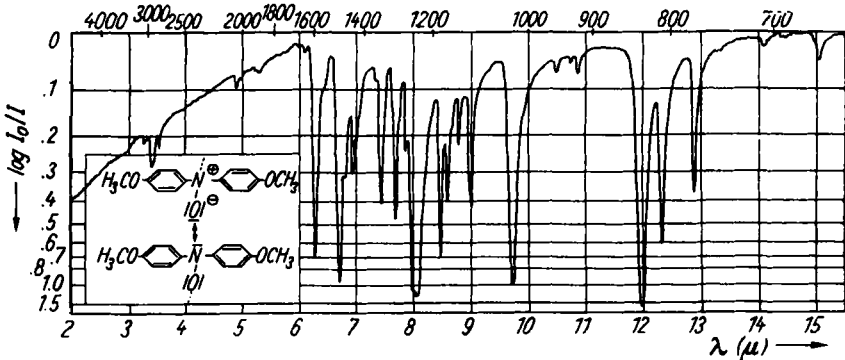
 $\lambda(\mu) \rightarrow$

Es zeigt sich, daß die Absorptionskurve von Trinitrophenyl-diphenylhydrazin in erster Näherung eine Überlagerung der Spektren von Diphenylamin und Pikrinsäure darstellt. Erwartungsgemäß fehlt im Spektrum des Radikals (Abbildung. 17) die charakteristische NH-Frequenz, die in dem des Hydrazins (Abbildung. 18) sehr ausgeprägt bei 3.06μ auftritt. Weitere auffällige Unterschiede beobachtet man vor allem im Gebiet der Ringschwingungen, während die Bandenlage der Nitrogruppen bei 6.5μ und 7.5μ sich durch die Radikalbildung nicht wesentlich ändert. Beim Übergang zum Radikal werden die beiden starken Banden bei 6.2μ (ω_7 und ω_8) um 0.1μ ins langwellige Gebiet verschoben. Die Intensität der Ringschwingungsbanden ω_5 und ω_6 bei 6.75μ nimmt merklich ab. Auffallend ist die starke Intensitätszunahme der Bande 8.25μ . Vermutlich handelt es sich hier um eine Valenzschwingung, an der Hydrazin-Stickstoff beteiligt ist. Im Bereich der γ -Schwingungen von $12-15 \mu$ nimmt die Zahl der beobachteten Banden zu. Die Lage der Hauptbanden ändert sich aber nur wenig.

¹⁹⁾ Chem. Ber. **83**, 413 [1950].

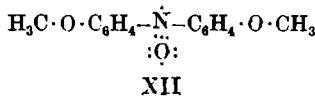
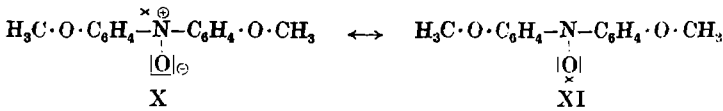
Dimethoxy-diphenyl-stickoxyd

Ein Radikal mit „vierwertigem“ Stickstoff ist das von K. H. Meyer und H. Gottlieb-Bilroth²⁰⁾ beschriebene Dimethoxy-diphenyl-stickoxyd, dessen Spektrum in Abbild. 19 dargestellt ist. Für diese Substanz lassen sich



Abbild. 19

die mesomeren Grenzformeln X und XI mit Elektronenseptetten am Stickstoff bzw. Sauerstoff angeben.



Nach beiden Grenzformeln wird die N-O-Bindung als Einfachbindung formuliert. Eine Grenzformel mit Elektronenoktetten um Stickstoff und Sauerstoff wäre wie XII zu schreiben. Hiernach ist der Bindungsgrad von N-O- 1.5.

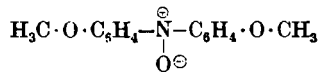
Vergleicht man das Spektrum von Dimethoxy-diphenylstickoxyd mit dem des Dimethoxy-diphenylamins (Abbild. 8), so fällt die große Ähnlichkeit in der Lage der Hauptbanden auf. Neu ist das Auftreten einer Bande bei 7.43 μ. Diese kann man der N-O-Schwingung zuordnen.

Berechnet man die N-O-Valenzschwingung als vom übrigen Molekül unabhängige harmonische Schwingung, dann erhält man mit 7.43 μ für die rücktreibende Kraft eine Kraftkonstante von $f=8$ m dyn/Å. Der genaue Wert dürfte aber noch tiefer liegen, wie sich aus einem Vergleich mit der C=O-Frequenz des Systems X₂C=O ergibt²¹⁾.

²⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1476 [1919].

²¹⁾ K. W. F. Kohlrausch, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, Bd. 9, Abschn. VI, S. 103.

Beim Aceton und Phosgen würde man durch diese Näherungsrechnung eine etwa 20% zu hohe Kraftkonstante finden. Wendet man dieselbe Korrektur beim ähnlich gebauten Dimethoxy-diphenyl-stickoxyd an, dann erhält man für die N-O-Bindung eine Kraftkonstante von 6.7 m dyn/Å. Für die N-O-Einfachbindung errechnet man den Wert $f = 6.3$ m dyn/Å²²). Der Bindungsgrad der N-O-Bindung ist hiernach wenig größer als 1, jedenfalls viel kleiner als 2. Dies spricht gegen die von K. H. Meyer und H. Gottlieb-Bilroth benutzte Formulierung mit vierwertigem Stickstoff und einer Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Auch die Grenzformel XII dürfte am Grundzustand kaum beteiligt sein. Wahrscheinlich kommt die Elektronenverteilung der Formel X dem Grundzustand am nächsten. Diese Formulierung, die man vereinfacht



schreiben kann, entspricht einem inneren Aminiums Salz und erklärt gut die spektralen Unterschiede beim Vergleich mit dem Dimethoxy-diphenylamin-Spektrum. Diese sind wieder ganz ähnliche wie bei den oben beschriebenen Aminiumsalzen. Im Spektrum des Dimethoxy-diphenyl-stickoxyds fehlt die NH-Bande bei 2.95 μ ; die Bande bei 6.25 μ tritt wieder sehr stark auf, ebenso diejenige bei 8.57 μ .

Zusammenfassung

1. Bei den Radikalsalzen der sekundären und tertiären *p*-substituierten aromatischen Amine, die ein einsames Elektron und eine positive Ladung am Stickstoff tragen, treten die Ringschwingungen ω_7 bzw. ω_8 bei 6.25 μ sehr stark auf, ebenso die Knickschwingung δ_3 bei 8.5 μ , während diese Banden in den zugrunde liegenden Aminen nur schwach hervortreten (Änderung der Polarität der aromatischen Ringe). Durch Salzbildung mit HCl (Dimethoxy-diphenylamin-hydrochlorid) wird ein ähnlicher, jedoch wesentlich schwächerer Effekt erzielt. Der Einfluß des Anions auf das Kationenspektrum der Aminiumsalze ist beim Perchlorat gering, zeigt sich bei den schwächeren Chloroantimonaten und beim Tribromid aber vor allem um 6.7 μ (ω_5 und ω_6), 7.6 μ und 12–14 μ (γ -Schwingungen).

2. Beim Pentaphenyl-pyrrolium-perchlorat ist der Einfluß des einsamen Elektrons im wesentlichen auf den Pyrrolring beschränkt (starke Intensitätszunahme der Pyrrolbande bei 7.11 μ).

3. Für das Pyocyanium-perchlorat werden mögliche Strukturformeln diskutiert. Eine Deutung des spektralen Einflusses des einsamen Elektrons auf das Molekül ist hier schwieriger, weil das Pyocyanin und sein Radikalsalz-Kation sich noch durch 1 Wasserstoffatom unterscheiden, wodurch C=O- und C-N-Doppelbindungen zu Einfachbindungen werden. Außerdem sind beim Radikalsalz 2 Ringe aromatisch, während beim Pyocyanin und dessen

²²) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chemie **273**, 170 [1953].

Perchlorat ein Ring *o*-chinonartig zu formulieren ist. Hierdurch lassen sich spektrale Unterschiede bei 3.1 μ , 6.1 μ und 13.75 μ erklären. Für das krist. Pyocyanin selbst dürfte die zwitterionenartige Phenolbetainformel von H. Hillemann¹³⁾ am Grundzustand stark beteiligt sein.

4. Das Trinitrophenyl-diphenyl-hydrazil ist ein neutrales Radikal mit zweiwertigem Stickstoff. Das einsame Elektron tritt in Wechselwirkung mit anderen Elektronen des Moleküls und bringt dadurch eine Änderung der Bindekräfte, wodurch viele Banden des um ein Wasserstoffatom reicheren Trinitrophenyl-diphenyl-hydrazins nach Intensität und Lage verändert werden.

5. Das Dimethoxy-diphenyl-stickoxyd darf nicht mit einer N=O-Doppelbindung formuliert werden, da die Bande bei 7.43 μ für eine Einfachbindung spricht. Wahrscheinlich ist das Molekül ein inneres Aminiumsalz mit der Gruppierung $\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O}$. Hierfür spricht auch die spektrale Ähnlichkeit mit den unter 1. angeführten Aminiumsalzen.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

197. Volker Franzen: Molekulare Umlagerung bei der Oxydation von Acetylenkohlenwasserstoffen mit Peressigsäure. Ein neuer Weg zu α -verzweigten Carbonsäuren

(Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 28. Juni 1954)

Bei der Umsetzung von Acetylen-Kohlenwasserstoffen $R-C\equiv C-R'$ mit Peressigsäure erfolgt neben der oxydativen Spaltung zu $R\cdot CO_2H + R'\cdot CO_2H$ eine mit Oxydation verknüpfte Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts zu disubstituierten Essigsäuren $RR'CH\cdot CO_2H$. Aus Di-acetylen-Verbindungen erhält man α, α' -di-substituierte Dicarbonsäuren. Diese Reaktion, die vermutlich über die Ketene $RR'C=C=O$ verläuft und in ihrem Wesen der Schröterschen und der Buckley'schen Umlagerung verwandt erscheint, ist ein neuer Weg zur Darstellung α -verzweigter Fettsäuren.

Acetylen-Kohlenwasserstoffe werden von Peressigsäure an der Acetylenbindung gespalten¹⁾. H. H. Schlubach und V. Franzen²⁾ erhielten bei der Umsetzung von Dibutyl-acetylen mit Peressigsäure neben *n*-Valeriansäure eine weitere, höhersiedende Säure. Es wurde vermutet, daß es sich um eine verzweigte Säure handelt.

Die Reaktion wurde zunächst an symmetrischen disubstituierten Acetylen-Kohlenwasserstoffen studiert. Diäthyl-acetylen und Peressigsäure ließen sich bei 25° glatt umsetzen. Belichten rief keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor. Nach beendeter Reaktion, d. h. nach etwa 10 Tagen, wurde die Essigsäure und die gebildete Propionsäure entfernt. Der verblie-

¹⁾ J. Boeseken u. G. Slooff, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **49**, 95 [1930].

²⁾ Liebigs *Ann. Chem.* **557**, 60 [1952].