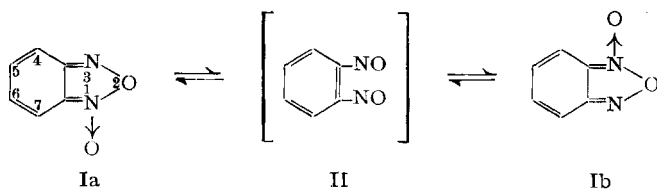


60.  $^{17}\text{O}$ -Kernresonanz Untersuchungen an Benzofurazanoxid

von P. Diehl, H. A. Christ und F. B. Mallory

(10. I. 62)

Während bis anhin die Struktur der  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Gruppe in aromatischen Furoxanen umstritten war<sup>1)</sup>, haben vor kurzem verschiedene Autoren<sup>2) 3)</sup> durch Untersuchung der Protonenresonanzspektren dieser Verbindungen gezeigt, dass die Struktur I vorliegt.



Der Beweis für die Richtigkeit der Struktur I wurde indirekt aus der Asymmetrie des Benzolring-Protonenspektrums hergeleitet. Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurde weiter gezeigt, dass im Benzofurazanoxid eine Umlagerung zwischen den Formen Ia und Ib stattfindet. Bei tiefer Temperatur ( $-50^\circ$ ) tritt ein ABCD-Spektrum der unsymmetrischen Form I auf, das bei Temperaturen über  $0^\circ$  durch die rasche Umlagerung in ein symmetrisches  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Spektrum übergeht. Es ist zu beachten, dass die Symmetrie des Spektrums bei höherer Temperatur nicht etwa das Vorherrschen der symmetrischen Form II bedeutet, sondern dass die Umlagerungszeit von Ia nach Ib im Mittel kleiner ist als der reziproke Wert des in Hz gemessenen Unterschiedes der chemischen Verschiebungen der 4- und 7- bzw. 5- und 6-Protonen.

Das  $^{17}\text{O}$ -Kernresonanzspektrum von Benzofurazanoxid liefert nun einen direkten Beweis der Struktur I, da im Spektrum zwei strukturell verschiedene Arten von Sauerstoff nachgewiesen werden können (Figur).

Auch das  $^{17}\text{O}$ -Spektrum zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die durch den beschriebenen Umlagerungsprozess ( $\text{Ia} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{Ib}$ ) erklärt wird. Die bei Zimmertemperatur sichtbaren zwei Resonanzlinien verschmelzen bei Temperaturen über  $40^\circ$  zu einer Linie (s. Fig.). Die Temperatur, bei welcher der Unterschied der beiden Sauerstoffatome nicht mehr nachgewiesen werden kann, liegt höher als diejenige, bei welcher das asymmetrische ABCD-Protonenspektrum verschwindet, da der Unterschied der chemischen Verschiebungen der  $^{17}\text{O}$ -Kerne wesentlich grösser ist ( $\sim 850$  Hz) als die entsprechenden Protonenunterschiede ( $\sim 10$  Hz). Dieser Unterschied erlaubt es auch, mit Hilfe der  $^{17}\text{O}$ -Kernresonanz eine wesentlich genauere Bestimmung der

<sup>1)</sup> J. V. R. KAUFMANN & J. P. PICARD, *Chem. Reviews* 59, 463 (1959).

<sup>2)</sup> F. B. MALLORY & C. S. WOOD, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 47, 697 (1961); A. R. KATRITZKY, S. ØKSNE & R. K. HARRIS, *Chemistry & Ind.* 1961, 990.

<sup>3)</sup> G. ENGLERT, *Z. Naturforsch.* 16b, 413 (1961).

Aktivierungsenergie des Umlagerungsprozesses vorzunehmen, als das auf Grund der Protonenresonanz allein möglich wäre. Wie die Tabelle zeigt, lassen sich aus den  $^{17}\text{O}$ -Spektren mittlere Lebenszeiten  $\tau$  der Formen Ia und Ib bis  $10^{-4}$  Sek. messen.



$^{17}\text{O}$ -Kernresonanzspektren von Benzofurazanoxid bei verschiedenen Temperaturen  
(Konzentrierte Lösungen in  $\text{CHCl}_3$ , natürliche Häufigkeit von  $^{17}\text{O}$ )  
Resonanzfrequenz: 7,65 MHz; Modulationsfrequenz: 40 Hz.  
Chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf  $\text{H}_2^{17}\text{O} = 0$  ppm.

Mittlere Lebensdauer der Benzofurazanoxid-Tautomeren als Funktion der Temperatur

Messmethode	Protonenresonanz			$^{17}\text{O}$ -Resonanz
$T$ in $^\circ\text{C}$	-15	-6	+3	+45
$\tau$ in s	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Nach der Beziehung:

$$1/\tau = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

erhalten wir aus den Werten der Tabelle die Aktivierungsenergie der Umlagerung:

$$E_a = 17,2 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Der Frequenzfaktor wird

$$k_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ bis } 3 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}.$$

Ein Vergleich mit dem auf Grund von Protonenspektren bestimmten Wert der Aktivierungsenergie von  $6 \pm 2$  kcal/Mol im Fall des 4,7-Dibrombenzofurazanoxids<sup>3)</sup> zeigt, dass durch Orthosubstitution eine starke Verminderung des Behinderungspotentials erreicht werden kann.

## SUMMARY

$^{17}\text{O}$ -NMR spectra of benzofurazan oxide at room temperature show two resonance lines. This adds evidence to support the N-oxide structure to be correct. The  $^{17}\text{O}$  spectra are dependent on temperature, due to an equilibration. The average lifetime of the tautomers is of the order of  $10^{-4}$  s at  $+45^\circ\text{C}$ . The activation energy of the equilibrium is found to be  $17,2 \pm 1,5$  kcal/mole and the frequency factor is  $3 \cdot 10^{14}$  to  $3 \cdot 10^{16}$   $\text{s}^{-1}$ .

Physikalisches Institut der Universität Basel  
Bryn Mawr College, Bryn Mawr, Pennsylvania

## 61. Über die Umsetzung von Calciumoxid mit nitrosen Gasen

von G. Gut, M. J. Abd-Ellatif und A. Guyer

(11. I. 62)

Die direkte Umsetzung von Calciumoxid mit nitrosen Gasen zu Kalksalpeter nach der Gleichung  $\text{CaO} + 3\text{NO}_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$  war schon im Jahre 1907 in Vorschlag gebracht worden<sup>1)</sup>. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist für die Calciumnitrat-Bildung nicht direkt erforderlich, sondern beeinflusst nur das sich in der Gasphase zwischen Stickstoffdioxid und seinen Dissoziationsprodukten, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff, einstellende Gleichgewicht. Obwohl in den späteren Jahren dieser Prozess von einer Reihe von Forschern<sup>2)</sup> noch weiter ausgebaut und durch Patentschriften geschützt wurde, sind nur spärliche Unterlagen aus praktischen Versuchen bekannt geworden. Es wurde daher versucht, in einer systematischen Untersuchung einige grundlegende Erscheinungen des grossen Fragenkomplexes experimentell abzuklären<sup>3)</sup>. Besonderes Gewicht wurde dabei auf die Behandlung des Reaktionsablaufes und dessen Zusammenhang mit der physikalischen Beschaffenheit des Calciumoxides gelegt.

**A. Ausgangsmaterialien.** – Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen diene einerseits chemisch reines Calciumoxid, andererseits solches, das durch Brennen von Jura-Kalkstein nachstehender Zusammensetzung gewonnen worden war: 55,3% CaO; 0,2%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,2%  $\text{SiO}_2$ ; 0,3% MgO; 43,7%  $\text{CO}_2$ . Der Kalkstein wurde in einer Schlagmühle zerkleinert, auf die gewünschte Korngrösse ausgesiebt und bei verschiedenen Temperaturen gebrannt. Das reine Calciumoxid kam sowohl als Pulver wie auch in Tablettenform zur Anwendung. Der Zustand und die Eigenschaften des bei der thermischen Zersetzung von Calciumcarbonat erhaltenen Calciumoxides wurden durch die innere spezifische Oberfläche<sup>4)</sup>, die Porengrössenverteilung<sup>5)</sup>, das Porenvolumen und die Porenradien charakterisiert.

<sup>1)</sup> T. SCHLOESING, F. P. 373718 (1907).

<sup>2)</sup> J. BRIGHTMORE, Brit. P. 283232 (1926); L'AZOTE FRANCAIS, F. P. 712603 (1931), 715348 (1931), 727698 (1932); KALI FORSCHUNGSANSTALT, D.R.P. 548812 (1932), 662446 (1938), 676510 (1939); J. SKAPPEL, Norw. P. 39191 (1922); D. KELLY, Brit. P. 496937 (1937); LONZA, Schw. P. 134082 (1928); C. ZANLEONI, It. P. 291496 (1930); SOCIÉTÉ HYDROELECTRIQUE ARGUEBELETTE, F. P. 846316 (1938).

<sup>3)</sup> M. J. ABD-ELLATIF, Dissertation ETH, Zürich 1960.

<sup>4)</sup> F. BRUNAUER, P. H. EMMET & E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. 59, 1553 (1937); A. GUYER jr., B. BÖHLEN, P. HOCH & A. GUYER, Helv. 42, 2672 (1959).

<sup>5)</sup> A. GUYER jr., B. BÖHLEN & A. GUYER, Helv. 42, 2103 (1959).