

IR-Spektren der Anion-Radikale von aromatischen Mononitrilen und Elektronenübergänge zwischen Anion-Radikalen und neutralen Molekülen

Von

I. Juchnovski, Ch. Tsvetanov und I. Panayotov

Aus dem Organisch-chemischen Institut
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. April 1969)

Es wurden die IR-Spektren ($680\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) der Anion-Radikale (AR) von Benzonitril, 1- und 2-Cyannaphthalin, 9-Cyanphenanthren, 4-Cyanbiphenyl, 1-Cyanpyren und 9-Cyananthracen gemessen, die aus den entspr. Nitrilen und metallischem Kalium in Tetrahydrofuran (THF) erhalten wurden. Die Umwandlung der Moleküle in AR führt zur Frequenzerniedrigung der nichtebenen C—H-Deformationsschwingungen im Bereich 700 bis 800 cm^{-1} . Die Valenzschwingung $\nu_{C\equiv N}$ im AR liegt im Intervall $2080\text{--}2125\text{ cm}^{-1}$, entsprechend der erniedrigten Bindungsordnung $C\equiv N$ im AR . Die IR-Spektren im Bereich 2000 bis 2250 cm^{-1} wurden zur Untersuchung der Elektronenübergänge zwischen AR und den neutralen Molekülen der Nitrile benutzt. Die Richtung der Elektronenübergänge entspricht im allgemeinen der nach HMO-Methode errechneten Energien der niedrigsten antibindenden MO in den untersuchten Nitrilen.

IR Spectra of Anion-Radicals of Aromatic Mono-nitriles, and Electron Transitions Between Anion Radicals and Neutral Molecules

The infrared spectra ($680\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) are measured of the anion-radicals (AR) of benzonitrile, 1- and 2-naphthalenecarbonitriles, 9-phenanthrenecarbonitrile, 4-biphenylcarbonitrile, 1-pyrenecarbonitrile and 9-anthracenecarbonitrile, obtained on treating the initial nitriles with metallic potassium in tetrahydrofuran. The formation of the AR leads to a decrease of the out-of-plane C—H frequencies in the region $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. The

nitrile frequencies of the *AR* is observed in the region 2080 to 2125 cm^{-1} , which is in agreement with the decreased order of the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond (HMO). The IR-Spectra in the interval 2000 to 2250 cm^{-1} are used in the study of the electron transitions between the *AR* and the nitrile molecules. The electron transitions in the examined nitriles are in general agreement with the energies of the first antibonding orbitals, calculated by HMO.

Die IR-Spektren der Anion-Radikale (*AR*) von konjugierten Systemen sind zur Zeit sehr wenig erforscht. In den Untersuchungen von *Katchkurova*^{1, 2} sind die IR-Spektren der *AR* von Naphthalin, Anthracen, Tetracen, Pentacen und den zugehörigen volldeutერიerten Verbindungen beschrieben.

Die vorliegende Arbeit bezweckt die Untersuchung der IR-Spektren der *AR* von Benzonitril, 1- und 2-Cyannaphthalin, 4-Cyanbiphenyl, 9-Cyanphenanthren, 1-Cyanpyren und 9-Cyananthracen, die durch eine Reaktion der entsprechenden Nitrile mit Kalium im Lösungsmittel *THF* erhalten wurden.

Auf Grund der Ergebnisse von HMO-Berechnungen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnung für die *AR* einiger aromatischer Nitrile wurde früher³ vorausgesagt, daß die Schwingungen der Nitrilgruppe in *AR* bei niedrigeren Frequenzen als in den entsprechenden Ausgangsnitrilen liegen sollen. Die Frequenzverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen sollte ca. 150–50 cm^{-1} betragen. Eine der Aufgaben dieser Untersuchung ist, diese Voraussage zu überprüfen. Die Untersuchung der Infrarotspektren der *AR* eröffnet eine gute Möglichkeit zum Studium der Wechselwirkungen zwischen *AR* und neutralen Elektronenacceptoren.

Experimenteller Teil

Nitrile: Das verwendete Benzonitril (Fluka) wurde sorgfältig durch Destillation und Trocknung über CaH_2 gereinigt. 1- und 2-Cyannaphthalin wurden nach *Sandmeyer*⁴ dargestellt. 9-Cyananthracen, 9-Cyanphenanthren, 1-Cyanpyren und 4-Cyanbiphenyl erhielt man durch Dehydratation der entsprechenden Oxime in Essigsäureanhydrid. Die so gewonnenen Nitrile wurden mehrfach aus Äthylalkohol und Ligroin umkristallisiert. Tetrahydrofuran wurde durch Kochen mit KOH und CuCl (6 Stdn.) gereinigt und destilliert. Das erhaltene Destillat wurde 4 Stdn. über K/Na-Legierung gekocht und danach Benzophenon zugegeben. Nachdem die Lösung schwach bläulich gefärbt wird, wurde das *THF* abdestilliert und sofort verwendet. *AR* wurden durch Wechselwirkung von Lösungen der entsprechenden Nitrile (0,4 bis $1,5 \cdot 10^{-1}$ g mol/l) in *THF* mit Kalium unter Durchblasen von Argon hoher

¹ I. J. *Katchkurova*, Doklady Akad. Nauk SSSR **163**, 1198 (1965).

² I. J. *Katchkurova*, Theoret. Exp. Chem. [russ.] **3**, 498 (1967).

³ I. N. *Juchnovski*, Theoret. Exp. Chem. [russ.] **3**, 410 (1967).

⁴ T. *Sandmeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2650 (1884).

Reinheit erhalten. Die Gewinnung der *AR* (40—90% bezogen auf Ausgangsnitril), die meistens bei ca. 20°C in 3—6 Stdn. verläuft, ist von einer intensiven Verfärbung der Lösung begleitet: rot beim Benzonitril und 9-Cyanphenanthren, ziegelrot für 2-Cyannaphthalin, braunrot für das 1-Cyanpyren, blau-grün beim 4-Cyanbiphenyl und grünbraun für das 9-Cyananthracen. Die Verfärbung ist auch vom Erscheinen eines intensiven ESR-Signals begleitet (ESR-Spektrometer JES-3 BS-X). Schon bei sehr kurzdauerndem Kontakt mit Luft entfärbten sich die Lösungen der *AR* sehr rasch.

Die IR-Spektren der erhaltenen Lösungen wurden an einem Spektrometer UR-10 in Küvetten aus NaCl, Schichtdicke 0,1—0,4 mm, im Bereich 680—2500 cm^{-1} gemessen. Die Füllung der Küvette mit der untersuchten Lösung erfolgte in reiner Argonatmosphäre.

Die Wellenzahlskala des Gerätes wurde durch eine Folie aus Polystyrol und im Bereich 2000—2200 cm^{-1} nach dem Gasspektrum von DCl^5 geeicht. Die optische spektrale Spaltbreite im Bereich 2100—2250 cm^{-1} betrug 2 cm^{-1} . Die Integralintensität der Bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ wurde nach der Methode von Ramsey⁶ berechnet. Das Vermischen der *AR*-Lösungen und der Lösungen der neutralen Nitrile wurde in Argonatmosphäre ausgeführt. Da das *THF* bei einer Schichtdicke von 0,1—0,4 mm bloß in einzelnen Bereichen des untersuchten IR-Gebietes durchlässig ist, wurden richtige Daten für die Absorptionsbanden der untersuchten *AR* nur in folgenden Frequenzbereichen erhalten: 680—840 cm^{-1} , 960—1020 cm^{-1} , 1120—1185 cm^{-1} , 1255—1450 cm^{-1} und 1510—2400 cm^{-1} .

Die Maxima der *AR* zeigen eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit gegen geringste Luftmengen und andererseits sind diese Banden in den Spektren der entsprechenden Nitrile nicht zu beobachten.

Absorption des *AR* im Bereich 680—2000 cm^{-1}

1. *Benzonitril*. Für das *AR* des Benzonitrils wurden folgende Absorptionsmaxima (im cm^{-1}) ermittelt: 681 (st.), 698 (st.), 733 (schw.), 747 (schw.), 760 (m.), 991 (m.), 1178 (m.), 1268 (m.), 1283 (schw.) und 1592 (s. st.). Der Vergleich des Spektrums des *AR* und des Ausgangsbenzonitrils zeigt, daß eine gewisse Frequenzniedrigung der intensiven Banden des *AR* im Bereich 700—800 cm^{-1} (nichtebene Deformationsschwingungen der C—H-Bindungen) beobachtet werden kann. Dieses Ergebnis entspricht qualitativ der von Katchkurova^{1, 2} ermittelten Frequenzniedrigung der nichtebenen Deformationsschwingungen der C—H-Bindungen in den IR-Spektren einiger *AR* von Acenen. Gleichzeitig mit der Frequenzverschiebung in diesem Bereich (700—800 cm^{-1}) nimmt die Intensität der Banden etwas ab. Die Umsetzung des Benzonitrils in das *AR* ruft eine Verstärkung der Bandenintensität im Bereich um 1600 cm^{-1} und eine kleine Frequenzniedrigung (um 6 cm^{-1} gegenüber dem Ausgangsbenzonitril) hervor.

⁵ J. Pickworth und H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A 218, 37 (1953).

⁶ D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. 74, 72 (1952).

2. *4-Cyanbiphenyl*. Für das *AR* dieses Nitrils wurden nur einige Banden geringer Intensität (in cm^{-1}) bei 726 (m.), 761 (schw.), 965 (m.), 1168 (m.), 1308 (schw.) und 1579 (m.) gemessen.

3. *1-Cyannaphthalin*. Dem *AR* können folgende Banden zugeschrieben werden (in cm^{-1}): 721 (m.), 741 (m.), 815 (schw.), 987 (schw.), 1273 (m.), 1292 (m.), 1321 (m.), 1341 (m.), 1401 (m.), 1591 (st.) und 1613 (m.). Der Vergleich der gemessenen Banden der nichtebenen Deformationsschwingungen der C—H-Bindungen im Bereich $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ mit denjenigen des Ausgangs-1-Cyannaphthalin (745 cm^{-1} und 805 cm^{-1}) zeigt, daß die Bildung des Radikals aus der Verbindung zu einer Erniedrigung dieser Frequenzen um ca. $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ führt (von derselben Größenordnung ist auch die Erniedrigung der nichtebenen C—H-Deformationsschwingungen im *AR* des Naphthalins^{1, 2}: 63 cm^{-1}). Es wird auch eine bedeutende Verstärkung der Bandenintensität bei ca. 1600 cm^{-1} beobachtet.

4. *2-Cyannaphthalin*. Dem *AR* dieses Nitrils können folgende Absorptionsbanden zugeschrieben werden (in cm^{-1}): 745 (m.), 755 (m.), 831 (schw.), 1151 (schw.), 1271 (m.), 1285 (m.), 1520 (m.), 1571 (m.) und 1598 (m.). Die intensiven Banden der nichtebenen C—H-Deformationsschwingungen im Ausgangsnitril sind bei 751 und 823 cm^{-1} zu beobachten, woraus zu ersehen ist, daß bei der Bildung des *AR* diese Frequenzen sich um ca. $60\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Die Intensität dieser Banden im *AR* ist etwas niedriger als im Ausgangsnitril. Die Radikalbildung ist von einer bedeutenden Erhöhung der Absorptionsintensität im Bereich um ca. 1600 cm^{-1} begleitet. Das Ausgangsnitril wird durch das Absorptionsband bei 1595 cm^{-1} charakterisiert.

5. *9-Cyanphenanthren*. Dem entsprechenden *AR* sind folgende Absorptionsbanden zuzuordnen (in cm^{-1}): 681 (schw.), 747 (m.), 997 (schw.), 1153 (schw.), 1270 (m.), 1280 (m.), 1311 (m.), 1330 (m.), 1376 (m.), 1441 (m.) und 1594 (st.). Das Spektrum des Ausgangsnitrils hat Absorptionsmaxima bei 726 (m.), 756 (m.) und 765 (m.) cm^{-1} , die auf die C—H-Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Der Vergleich dieser Daten mit der Absorption des *AR* im selben Bereich zeigt, daß auch hier die Radikalbildung zu einer Frequerniedrigung der nichtebenen C—H-Schwingungen führt. Das Ausgangsnitril ergibt schwache Absorptionsbanden bei 1595 cm^{-1} und 1614 cm^{-1} , während das *AR* unter denselben Bedingungen intensiv bei 1592 cm^{-1} absorbiert. Im *AR* steigt die Intensität der Absorptionsbanden auch im Bereich $1250\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$.

6. *9-Cyananthracen*. Das *AR*-Spektrum besitzt folgende IR-Banden (cm^{-1}): 714 (m.), 744 (st.), 1135 (schw.), 1154 (schw.), 1170 (schw.), 1268 (m.), 1285 (m.), 1346 (st.), 1431 (st.), 1584 (st.), 1602 (m.). Das Ausgangsnitril ergibt zwei starke Absorptionsbanden der nichtebenen C—H-Schwingungen¹³ bei 743 und 785 cm^{-1} (in *THF*). Die Radikal-

bildung führt also auch hier zu einer Verminderung der Frequenz dieser Schwingungen um ca. 30—40 cm^{-1} , vergleichbar mit der Erniedrigung der Frequenzen derselben Schwingungsart im *AR* des Anthracens^{1, 2}: 35 cm^{-1} . Die Intensitäten dieser Banden im Ausgangsnitril und im *AR* sind fast gleich. Im *AR* steigt die Bandenintensität um ca. 1600 cm^{-1} und die entsprechenden Frequenzen vermindern sich etwas; 9-Cyananthracen absorbiert in diesem Bereich bei 1594 und 1624 cm^{-1} .

7. *1-Cyanpyren*. Das *AR* wird durch die Banden bei (in cm^{-1}): 705 (m.), 811 (st.), 831 (m.), 1203 (m.), 1220 (m.), 1230 (m.), 1369 (schw.), 1423 (m.), 1439 (m.), 1511 (m.), 1554 (st.), 1570 (m.), 1609 (schw.) charakterisiert. Das Ausgangsnitril absorbiert im Bereich 700—800 cm^{-1} bei 718 (m.) und 764 (schw.), d. h., bei der Radikalbildung nehmen einige Frequenzen der nichtebenen C—H-Schwingungen auch hier ab. Im *AR* erhöht sich stark die Intensität der Banden um ca. 1600 cm^{-1} .

Die untersuchten *AR*-Lösungen absorbieren nicht im Bereich 1650 bis 2000 cm^{-1} , auch nicht nach einer Luftoxydation. Die bisher beschriebenen Beobachtungen berechtigen zum Schluß, daß die Frequenzerniedrigung der nichtebenen C—H-Deformationsschwingungen bei der Bildung des *AR* eine allgemeine Erscheinung ist. Die bedeutende σ — π -Wechselwirkung im *AR* verursacht wahrscheinlich eine Verminderung der Deformationskraftkonstanten.

Die Polarität der C—H-Bindungen ändert sich bei der Radikalbildung wahrscheinlich nicht wesentlich, was sich durch die praktisch gleiche Bandenintensität der nichtebenen C—H-Schwingungen im *AR* und in der Ausgangsverbindung äußert. Gleichzeitig führt die Radikalbildung zu einer gewissen Lockerung der C—C-Bindungen, was im Gebiet um 1600 cm^{-1} einer Verschiebung der Frequenzen nach unten führt. Dabei steigt die Intensität dieser *AR*-Banden verglichen mit denen der Ausgangsverbindung an. Daraus folgt, daß die Elektronenwechselwirkung im *AR* und die gegenseitige Polarisierung der C—C-Bindungen zunehmen.

Absorption der Nitrilgruppe im *AR*

Alle untersuchten *AR*-Lösungen zeigten außer einem dem Ausgangsnitril entsprechenden schmalen Band im Bereich 2230—2216 cm^{-1} auch eine außerordentlich intensive und breite Absorptionsbande im Bereich 2080—2125 cm^{-1} (s. Tab. 1 und Abb. 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7).

Die Zuordnung dieser Banden (beim *AR* des 9-Cyananthracens ist die Bande aufgespalten*, Abb. 6) der Nitrilgruppe im *AR* wird in hohem

* Die Aufspaltung der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Banden im *AR* des 9-Cyananthracens ist nicht auf das Vorhandensein von Di-anionen zurückzuführen, weil sie weder von den Bedingungen der Bildung des *AR* noch von der Gegenwart des 9-Cyananthracens abhängt.

Maße durch ihre äußerst große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff behindert. Beim Durchblasen geringster Luftmengen (1—2 cm³) durch die

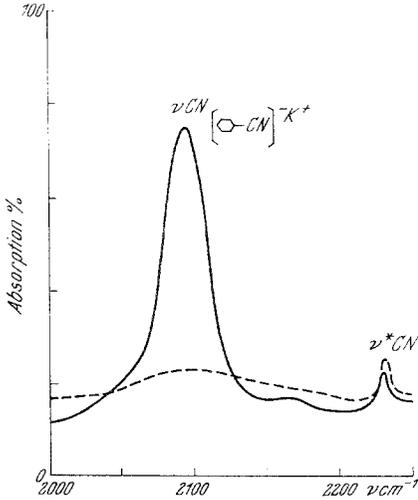


Abb. 1

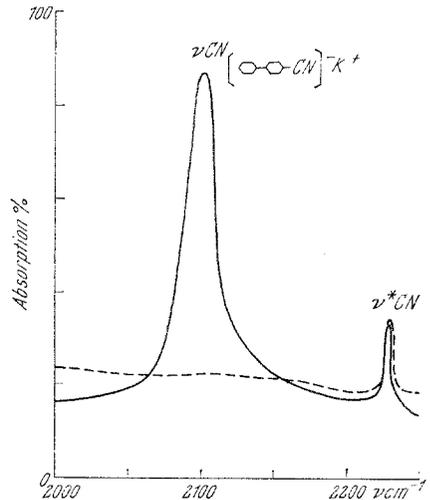


Abb. 2

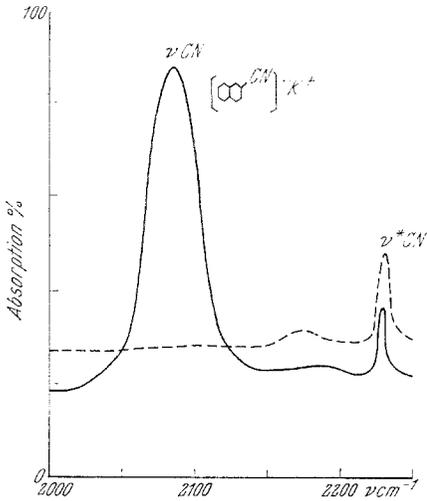


Abb. 3

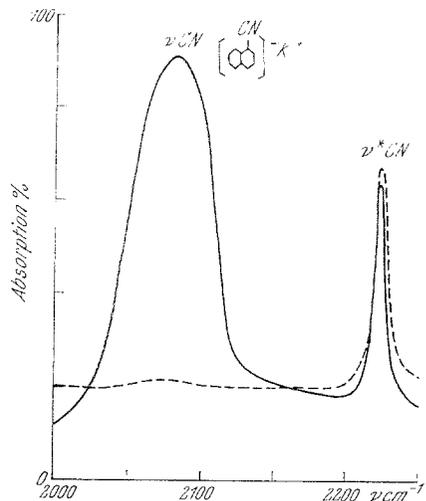


Abb. 4

gefärbte Lösung des AR tritt eine fast augenblickliche Entfärbung auf und gleichzeitig damit verschwindet die in Frage kommende Bande vollständig (s. Abb. 1—7). In den meisten Fällen ist das Verschwinden dieser breiten Bande von einer Erhöhung der Intensität der Bande im Bereich

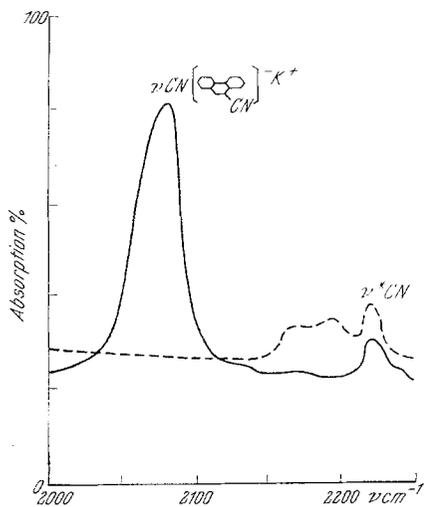


Abb. 5

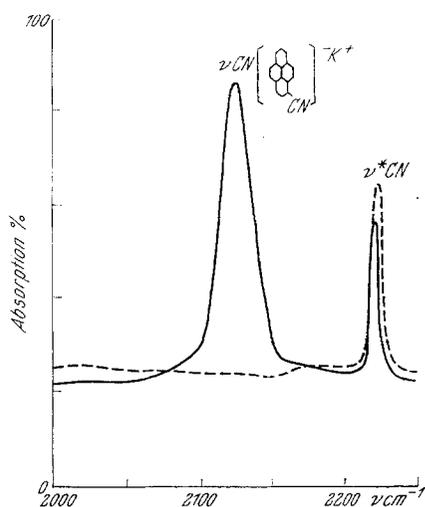


Abb. 6

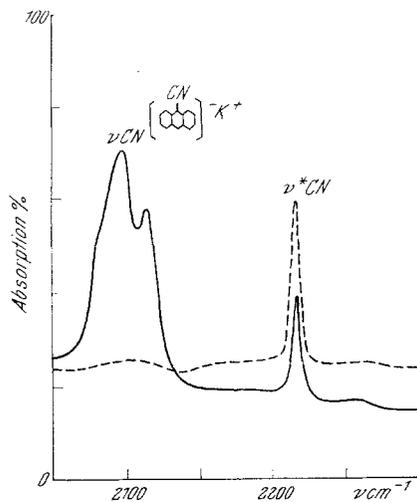


Abb. 7

Abb. 1—7. ——— IR-Spektrum (2000—2250 cm^{-1}) einiger Lösungen der Anion-Radikale aromatischer Nitrile in *THF*. - - - - Dieselben nach Luftoxydation. $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^*$ der unveränderten Nitrile

2216—2230 cm^{-1} begleitet, was sich eindeutig dem aromatischen Ausgangsnitril zuordnen läßt. Die Bande im Bereich 2080—2125 cm^{-1} verschwindet auch bei Zugabe von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ersichtlich ist, daß diese Bande

einem Teilchen zuzuschreiben ist, welches vom Ausgangsnitril gebildet wird und sich in dieses umwandeln kann. Gleichzeitig zeigen die verschiedenen Frequenzen, bei welchen die untersuchten *AR* absorbieren, daß dieselben vom aromatischen Radikal abhängig sind. Diese Feststellungen, wie auch die unten beschriebenen gegenseitigen Umwandlungen der *AR*, gestatten uns anzunehmen, daß die beobachteten intensiven niederfrequenten Banden im Bereich 2080—2125 cm^{-1} den Schwingungen der Nitrilgruppe im entsprechenden *AR* zuzuschreiben sind.

Die Verschiebung der *AR*-Banden nach niedrigeren Wellenzahlen um etwa 95—140 cm^{-1} stimmt qualitativ mit den Voraussagen der Berechnungen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnungen gut überein.

Die Berechnung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnungen ($p_{\text{C}\equiv\text{N}}$) der Ausgangsnitrile und deren Verminderung ($\Delta p_{\text{C}\equiv\text{N}}$) in den entsprechenden *AR* wurde nach der *Hückelschen* Methode vorgenommen. Benutzt wurden folgende Parameter für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe^{7, 8}:

$$h_{\text{N}} = 0,5 \text{ und } K_{\text{CN}} = 1,4.$$

Alle übrigen Resonanzintegrale wurden gleich dem Standardresonanzintegral β_{CC} angenommen.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Aus diesen Daten ist zu ersehen, daß die Einführung eines zusätzlichen Elektrons zu einer Abnahme der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnung führt.

Tabelle 1. Frequenzen (in *THF*) und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnung in aromatischen Nitrilen, und ihre Verringerung im *AR*

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (cm^{-1})		$\Delta \nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (cm^{-1})	$p_{\text{C}\equiv\text{N}}$ Ausgangsnitril	$\Delta p_{\text{C}\equiv\text{N}}$ im <i>AR</i>
	Ausgangs-nitril	Anion-Radikal			
Benzonitril	2230	2093	— 137	0,9148	— 0,1914
4-Cyanbiphenyl	2227	2100	— 127	0,9125	— 0,1117
2-Cyannaphthalin	2227	2087	— 140	0,9133	— 0,0726
1-Cyannaphthalin	2223	2083	— 140	0,9068	— 0,0900
9-Cyanphenanthren	2223	2083	— 143	0,9068	— 0,0868
9-Cyananthracen	2216	2096	— 120	0,8949	— 0,0565
		2114	— 102		
1-Cyanpyren	2220	2125	— 95	0,9029	— 0,0528

Zwischen den Frequenzen $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ und den mit den vorbeschriebenen Parametern berechneten $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsordnungen der aromatischen Nitrile besteht eine gute lineare Korrelation⁸

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = \rho \cdot p_{\text{C}\equiv\text{N}} + b.$$

⁷ J. Kuthan, Coll. Czech. Chem. Commun. **31**, 3593 (1966).

⁸ I. N. Juchnovski, C. R. Acad. Sci. Bulg. **19**, 1151 (1966); Chem. Abstr. **66**, 120 310.

Für die Ausgangsnitrile (die Frequenzen sind wieder in THF gemessen, Tab. 1) beträgt die Neigung ρ der Korrelationsgeraden $\rho = 700 \text{ cm}^{-1}$. Nimmt man an, daß die lineare Korrelation $\nu_{C\equiv N}/p_{C\equiv N}$ für die aromatischen Nitrile auch für den Fall des AR anwendbar ist, dann müßten die AR auf Grund der berechneten Verringerung in $p_{C\equiv N}$ bei etwa 40 bis 135 cm^{-1} niedrigeren Frequenzen als die entsprechenden aromatischen Nitrile absorbieren.

Der Vergleich der in Tab. 1 angeführten Daten für die Verringerung $\Delta \nu_{C\equiv N}$ in AR entspricht halbquantitativ dieser Abschätzung. Trotz dieser halbquantitativen Übereinstimmung entsprechen die berechneten Verringerungen den Bindungsordnungen nicht allzu gut der $\nu_{C\equiv N}$ -Frequenzfolge der AR . Eine allgemeine Tendenz, die man bei den berechneten Bindungsordnungen beobachtet, ist die Abnahme der $\Delta p_{C\equiv N}$ und also die Erniedrigung der $\Delta \nu_{C\equiv N}$ mit der Vergrößerung des aromatischen Radikals. Hier wird ebenfalls eine gewisse Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beobachtet, wobei zu berücksichtigen ist, daß das 9-Cyananthracen und das 1-Cyanpyren (s. Tab.) die höchsten AR -Frequenzen $\nu_{C\equiv N}$ aufweisen. Die Berechnungen der $\Delta p_{C\equiv N}$ sagen jedoch gleichzeitig voraus, daß die niedrigste Frequenz $\nu_{C\equiv N}$ im AR des Benzonitrils auftreten sollte, was den Versuchsdaten nicht entspricht. Diese Abweichung kann durch sehr viele unterschiedliche Faktoren bedingt sein. Bekanntlich⁹ modelliert die *Hückelsche* Methode nicht ganz genau den Elektronenaufbau des AR . Es ist durchaus möglich, daß bei Anwendung genauerer Elektronentheorien ein besseres Verhältnis zwischen $\nu_{C\equiv N}$ und $p_{C\equiv N}$ im AR errechnet werden kann. Die Frequenz der Nitrilgruppe hängt andererseits nicht nur von der Kraftkonstante der $C\equiv N$ -Bindung, sondern auch von der Kraftkonstante der benachbarten Bindung $C-C$ ab¹⁰⁻¹⁴, was bei der Gegenüberstellung von $\nu_{C\equiv N}$ und $p_{C\equiv N}$ nicht berücksichtigt wird. Die Ordnung der Bindung $C-CN$ kann von ausschlaggebender Bedeutung im Falle des AR sein, da, wie die angenäherten Berechnungen nach *Hückel* zeigen, die Verringerung des $p_{C\equiv N}$ von einer bedeutenden Erhöhung der Ordnung der $C-C$ -Bindung begleitet wird. Schließlich kann die Frequenz der Nitrilgruppe im AR von der Art und Anordnung des Gegenionens, von der

⁹ A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York-London (1962).

¹⁰ E. M. Popov und V. Roščupkin, *Optik und Spektroskopie* [russ.] **2**, 166 (1963).

¹¹ G. H. Hoijtink, E. de Boer, P. van der Meij und W. Weijland, *Rec. trav. chim. Pays-bas* **75**, 487 (1956).

¹² A. Ishitani und S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 367 (1965).

¹³ W. Bruhn, R. Mecke und K. Witt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **69**, 61 (1965).

¹⁴ S. Besnainou, B. Thomas und S. Bratoz, *J. Mol. Spectr.* **21**, 113 (1966).

Solvatisierung des AR und des Gegeniones abhängig sein, was das beobachtete Bild zusätzlich komplizieren kann.

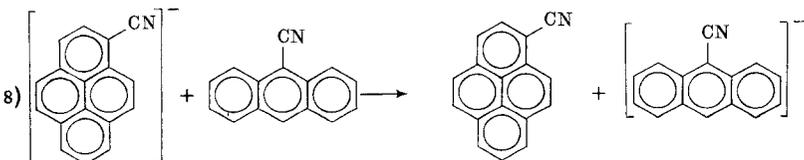
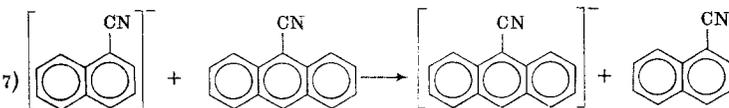
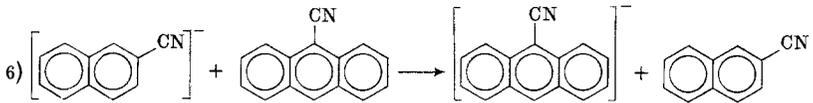
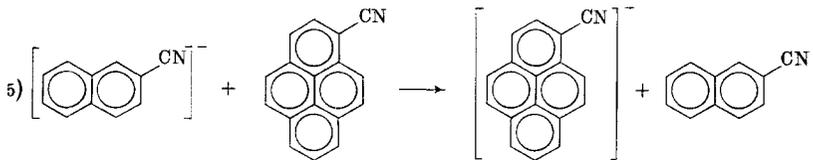
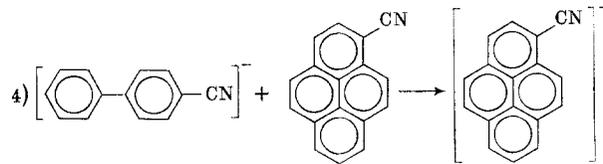
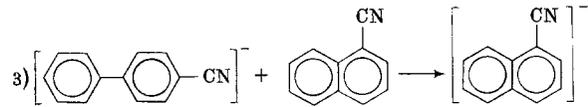
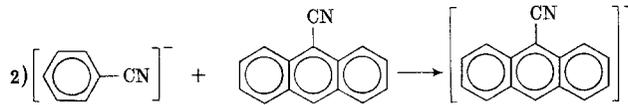
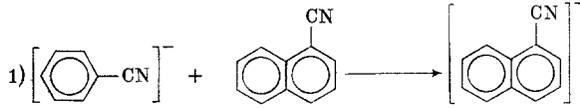
Die Umwandlung der aromatischen Nitrile in AR ist nicht nur mit einer Frequenzverringern der Nitrilgruppe verbunden, sondern auch mit einer bedeutenden Erhöhung der Intensität und der Breite der Absorptionsmaxima. Infolge Erhöhung der kontinuierlichen Absorption in den IR-Spektren der AR -Lösungen kann zur Zeit nur eine angenäherte Auswertung der Halbwertsbreite und der integralen Intensität der $\nu_{C\equiv N}$ -Banden im AR gegeben werden. Die Halbwertsbreite der $\nu_{C\equiv N}$ -Banden in den aromatischen Ausgangsnitrilen beträgt 7 bis 9 cm^{-1} , während sie in den entsprechenden AR zwischen 22 und 45 cm^{-1} schwankt, d. h., die Banden sind in den AR 2,5- bis 6fach breiter als der entsprechenden Ausgangsnitrile. Gleichzeitig mit der Halbwertsbreite der AR -Banden steigt auch deren integrale Intensität. Die integrale Intensität der $\nu_{C\equiv N}$ -Banden aromatischer Nitrile ändert sich in den Grenzen $2,5\text{--}7 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (in THF). Die nur orientierend ausgewertete integrale Intensität der $\nu_{C\equiv N}$ -Banden im AR des 1-Cyannaphthalins, des 2-Cyannaphthalins, des 9-Cyananthracens und des 1-Cyanpyrens zeigen, daß diese um eine Größenordnung größer sind als die Ausgangsnitrile. Die wesentliche große Breite und Intensität der $\nu_{C\equiv N}$ -Banden im AR sind wahrscheinlich dem Ionencharakter dieser Systeme zuzuschreiben und deuten auf die erhöhte Verschieblichkeit der Elektronenladungen im AR bei der Schwingung der Nitrilgruppe hin.

Elektronenübergänge zwischen AR und neutralen Molekülen

Die Elektronenübergänge zwischen AR und neutralen Molekülen können in einigen Fällen elektrochemisch¹¹ sowie mit Hilfe der ESR-Spektren¹² beobachtet werden. Die Untersuchung der Änderungen der IR-Spektren der AR der aromatischen Nitrile ermöglicht es, die Elektronenübergänge zwischen AR und den neutralen Molekülen anderer aromatischer Nitrile direkt zu beobachten. Grundsätzlich kann der Übergang eines Elektrons aus einem AR auf ein anderes Nitril und die Entstehung des betreffenden AR an verschiedenen Teilen ihrer IR-Spektren beobachtet werden. Da die meisten der untersuchten AR bei ziemlich unterschiedlichen Frequenzen absorbieren, wurde für die Erforschung der Elektronenübergänge der Bereich der Nitrilabsorption von 2000 bis 2250 cm^{-1} benutzt.

Um nachprüfen zu können, ob ein bestimmtes AR imstande ist, ein Elektron an ein anderes Molekül abzugeben, haben wir zu einer AR -Lösung die Lösung des zweiten Nitrils zugegeben. Das Erscheinen einer $\nu_{C\equiv N}$ -Bande im IR-Spektrum (2000—2250 cm^{-1}) der Mischung, die für das zweite AR charakteristisch war, zeigte, daß sich ein Elektronenüber-

gang vollzog (Beispiel: Abb. 8). Auf diese Weise wurden Elektronenübergänge in den folgenden Fällen festgestellt:



In den Fällen 1—4 wurden in den IR-Spektren die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Banden der beim Elektronenübergang gebildeten entsprechenden *AR*, beobachtet. Zu bemerken ist, daß das erwartete Erscheinen der Absorptionsmaxima des Benzonitrils und des 4-Cyanbiphenyls nicht auftritt. Unter diesen Bedingungen verläuft wahrscheinlich eine chemische Umwandlung des neuentstehenden Benzonitrils und 4-Cyanbiphenyls.

In den Fällen 4—8 werden parallel mit der charakteristischen Bande des neuentstehenden *AR* auch die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande des beim Elektronenübergang regenerierten Ausgangsnitrils (s. Abb. 8) beobachtet.

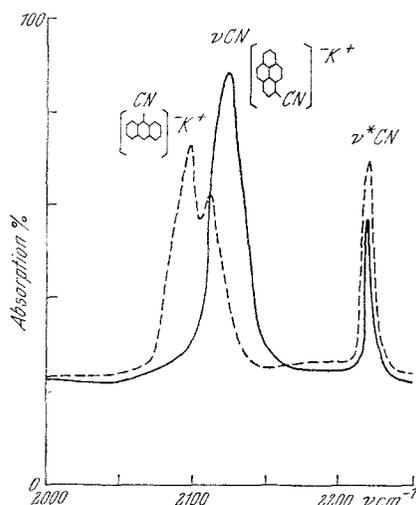
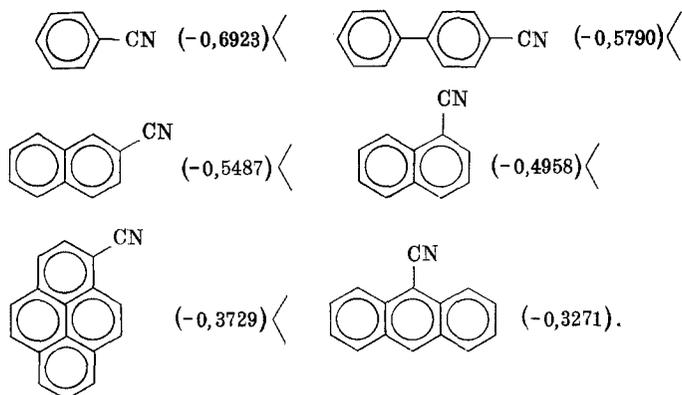


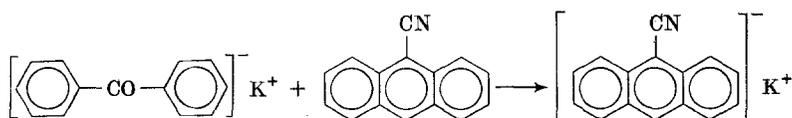
Abb. 8. Elektronenübergang von 1-Cyanpyren-*AR* zum 9-Cyananthracen.
 — IR-Spektren des *AR* von 1-Cyanpyren. - - - IR-Spektren derselben
 Lösung nach Zugabe von 9-Cyananthracen. $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^*$ des 1-Cyanpyrens

Das IR-Spektrum des Gemisches von 1-Cyannaphthalin-*AR* und 1-Cyanpyren zeigt gleichzeitig die Anwesenheit der Ausgangssubstanzen sowie auch die der Produkte ihrer Wechselwirkung: des 1-Cyannaphthalins und des 1-Cyanpyren-*AR*. Das weist auf ein gewisses Gleichgewicht zwischen den *AR* und ihren entsprechenden Nitrilen hin. Die Untersuchung dieser Gleichgewichtsprozesse steht bevor.

Die Richtung der beobachteten Elektronenübergänge stimmt im allgemeinen mit den nach der *Hückelschen* Methode berechneten Energien W_{m+1} (in β_{CC}) der ersten antibindenden Orbitale der untersuchten Nitrile überein:



Durch Untersuchung des IR-Spektrums im Bereich $2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ von Benzophenon-Kalium in *THF* nach Zugabe von 9-Cyananthracen wurde die Entstehung des 9-Cyananthracen-*AR* festgestellt:



Die Untersuchung der IR-Spektren von *AR* führt auch zu gewissen Schlußfolgerungen über das Verhalten der *AR* gegenüber Sauerstoff. Im IR-Spektrum von oxydierten Lösungen des *AR* von Benzonitril und 4-Cyanbiphenyl können keine $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Banden des Ausgangsnitrils beobachtet werden, was darauf hinweist, daß sie ohne Regenerierung des Nitrils oxydiert werden. Andere *AR* jedoch stellen mehr oder weniger das Ausgangsnitril wieder her. Der Vergleich der $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bandenintensitäten der Ausgangslösungen der Nitrile mit denjenigen nach der Oxydation des *AR* gestattet die Angabe folgender Orientierungswerte für den Prozentsatz der Regenerierung des Ausgangsnitrils bei der Oxydierung:

9-Cyanphenanthren (5%), 2-Cyannaphthalin (20%), 9-Cyananthracen (60%) und 1-Cyanpyren (75%).

Man ersieht daraus, daß im allgemeinen mit der Vergrößerung der konjugierten Systeme die Wahrscheinlichkeit für den Verlauf einer Oxydation ohne Regenerierung sinkt; der Vorgang des Elektronenübergangs von *AR* zum Sauerstoff beginnt zu überwiegen, was zu einer Regenerierung des Ausgangsnitrils führt. Der niedrigere Mittelwert der Elektronendichte des ungekoppelten Elektrons in den größeren *AR* bedingt wahrscheinlich ihre verminderte Reaktionsfähigkeit beim Oxydationsvorgang ohne Regenerierung des Ausgangsnitrils.