

Über die IR-Spektren der dinegativen Ionen einiger polycyclischer Mononitrile und Elektronenübergänge zwischen dinegativen Ionen und neutralen Molekülen

Von

I. Juchnovski, Ch. Tsvetanov und I. Panayotov

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. März 1970)

Die Nitrilgruppe in den dinegativen Ionen (*DA*) des mit metall. K in Tetrahydrofuran (*THF*) erhaltenen 1-Cyanpyrens, 9-Cyananthracens, 4-Cyanbiphenyls und 1- und 2-Cyannaphthalins zeigt sehr breite ($50\text{--}70\text{ cm}^{-1}$) und intensive Banden $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ zwischen $2020\text{--}2070\text{ cm}^{-1}$.

Die IR-Spektren im Bereich $2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ wurden zur Untersuchung der Elektronenübergänge zwischen *DA* und einigen neutralen Molekülen herangezogen.

IR Spectra of Some Dinegative Polycyclic Mononitrile Ions, and Electron Transitions between the Ions and Neutral Molecules

The $\text{C}\equiv\text{N}$ group in the dinegative ions of 1-pyrenecarbonitrile, 9-anthracenecarbonitrile, 4-biphenylcarbonitrile, 1- and 2-naphthalenecarbonitriles, resp., obtained with K in tetrahydrofuran (*THF*), gave rise to very broad ($50\text{--}70\text{ cm}^{-1}$) and intensive bands in the $2020\text{--}2070\text{ cm}^{-1}$ region. IR spectra in the $2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ region have been used to study the electronic transitions between dinegative ions and some neutral molecules.

Es ist bekannt¹, daß bei der Wechselwirkung vieler aromatischer Verbindungen mit Alkalimetallen in geeigneten Lösungsmitteln, in Form von Ionenpaaren mit Metall-Gegenionen, Anionradikale (*AR*) sowie dinegative Ionen (*DA*) erhalten werden. Um die Struktur und Entstehung dieser Ionen zu untersuchen, werden eine Reihe von elektrochemischen und Spektralmethoden, wie Elektronen-Absorptions-

¹ N. D. Scott, J. F. Walker und V. L. Hansley, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2442 (1936); D. Lipkin, D. E. Paul, J. Townsend und S. I. Weissman, Science **117**, 534 (1953); G. J. Hoijtink, E. de Boer, P. H. van der Meij und W. P. Weijland, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **74**, 277 (1955); **75**, 487 (1956).

spektroskopie, *ESR*- und *NMR*-Spektroskopie herangezogen. In einigen Fällen^{2, 3} wurde die Bildung und die chemische Umwandlung der *AR* auch mit Hilfe der *IR*-Spektroskopie beobachtet. Die Untersuchung der *IR*-Spektren von *AR* und *DA* gestattet außerdem eine neuerliche Information über den Elektronenbau dieser in theoretischer Hinsicht interessanten Systeme.

In einer vorangehenden Arbeit³ wurden die *IR*-Spektren von durch Wechselwirkung der Ausgangsnitrile mit metallischem Kalium in Tetrahydrofuran (*THF*) erhaltenen *AR* einiger polycyclischer Mononitrile beschrieben. Bei der Wechselwirkung der untersuchten Nitrile mit einem Überschuß von Alkalimetall oder einem genügend aktiven *AR* eines aromatischen Kohlenwasserstoffs wäre die Gewinnung von *DA* einiger aromatischer Nitrile zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die *IR*-Spektren zur Untersuchung der *DA* von 1-Cyanpyren, 9-Cyananthracen, 4-Cyanbiphenyl, 1- und 2-Cyannaphthalin herangezogen sowie die Darstellungsbedingungen studiert.

Experimenteller Teil

Die Herstellung und Reinigung der untersuchten Nitrile und des *THF* wurde schon früher beschrieben³. *DA* wurden bei Zimmertemp. durch Wechselwirkung von Lösungen der entsprechenden Nitrile in *THF* (Konz. $0,4 \cdot 10^{-1}$ bis $1,5 \cdot 10^{-1}$ Mol/l) mit einem Überschuß an Kalium unter Durchblasen von Argon hoher Reinheit hergestellt. Die Proben wurden während 24 bis 150 Stdn. stehengelassen. *DA* wurden aber auch durch Wechselwirkung von Lösungen der Ausgangsnitrile mit einem Überschuß von auf analogem Wege hergestellter Naphthalin-Kaliumlösung (*THF*) derselben Konzentration bereitet. Die *IR*-Spektren der Lösungen wurden an einem Spektrometer UR-10 in Küvetten aus NaCl, Schichtdicke 0,1 bis 0,4 mm gemessen. Die optische Spaltbreite im Bereich von 2000—2500 cm^{-1} betrug 2 cm^{-1} .

In der vorangegangenen Mitteilung³ wurde festgestellt, daß die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe in den *AR* des Benzonitrils, 1- und 2-Cyannaphthalins, 4-Cyanbiphenyls, 9-Cyananthracens, 9-Cyanphenanthrens und 1-Cyanpyrens (Gegenion K^+ im *THF*) bei um 95—140 cm^{-1} niedrigeren Frequenzen absorbiert als die der Ausgangsnitrile. Diese wesentliche Frequenzverminderung wird mit der Verminderung der Bindungsordnung des $\text{C}\equiv\text{N}$ im *AR* erklärt^{3, 4}, da sich das zusätzliche Elektron auf einem die Bindung im $\text{C}\equiv\text{N}$ lockernden Orbital bewegt. Wenn für die annähernde Bewertung der Nitrildianion-Elektronenstruktur die für die Ausgangsnitrile erhaltenen Hückelschen MO ^{3, 4} herangezogen werden, wird ersichtlich, daß

² I. J. Katchkurova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **163**, 1198 (1965); Theoret. Exper. Chem. [russ.] **3**, 498 (1967).

³ I. Juchnovski, Ch. Tsvetanov und I. Panayotov, Mh. Chem. **100**, 1980 (1969).

⁴ I. N. Juchnovski, Theoret. Exper. Chem. [russ.] **3**, 410 (1967).

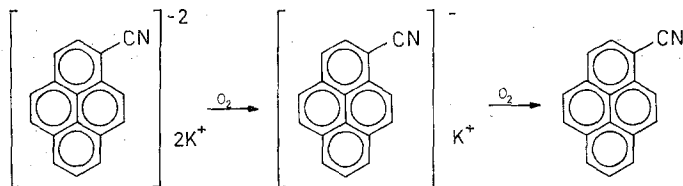
die Einführung eines weiteren Elektrons in dasselbe antibindende Orbital zu einer doppelt so großen Verminderung der Bindungsordnung führt wie bei der Bildung des *AR*. Es wäre zu erwarten, daß die *DA* der untersuchten Nitrile bei noch niedrigeren Frequenzen absorbieren als die *AR*, wobei die Frequenzverminderung doppelt so groß sein könnte (bis und über ca. 200 cm^{-1}).

Als einen eventuellen Hinweis auf die mögliche Bildung von höheren Reduktionsformen einiger der untersuchten Nitrile kann man auch die beobachtete Farbveränderung der längere Zeit (24 bis 150 Stdn.) mit einem Überschuß von Alkalimetall stehengelassenen Nitrillösungen betrachten.

DA des 1-Cyanpyrens

Bei der Aufnahme des *IR*-Spektrums der über 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschuß an Kalium stehengelassenen 1-Cyanpyrenlösung im Bereich von $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ wurde das Erscheinen einer neuen, sehr intensiven und breiten symmetrischen Bande mit der Frequenz 2057 cm^{-1} beobachtet. Zugleich ist die Intensität der höherfrequenten, dem *AR* des 1-Cyanpyrens entsprechenden Bande bei 2125 cm^{-1} geringer und die Bande des Ausgangsnitrils fehlt überhaupt (Abb. 1a). Die Zuordnung der neuen Bande als $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande des *DA*-1-Cyanpyrens wird durch die Möglichkeit begründet, daß das entsprechende Teilchen in das *AR* desselben Nitrils verwandelt werden kann.

Tatsächlich wird beim Durchblasen sehr geringer Mengen trockener Luft durch die Küvette eine sehr rasche Intensitätsherabsetzung der neuen Bande bei 2057 cm^{-1} (Abb. 1b, c) beobachtet, wobei die *AR*-Bande bei 2125 cm^{-1} anwächst. Bei weiterem Durchblasen von trockener Luft verschwindet die Bande bei 2057 cm^{-1} überhaupt und es ist nur die *AR*-Bande (2125 cm^{-1}), deren Intensität bei weiterer Oxydation ebenfalls zu sinken anfängt, zu beobachten (Abb. 1c). Erst dann erscheint und wächst die Bandenintensität des Ausgangsnitrils bei 2220 cm^{-1} (Abb. 1a, b, c, d). Die beobachteten Veränderungen in den Spektren entsprechen folgenden Umwandlungen:



Der Vergleich der Bandenintensität des 1-Cyanpyrens in der Ausgangslösung vor dem Entstehen des *DA* und nach vollständiger Oxydation des erhaltenen *DA* und *AR* zeigt, daß das Ausgangsnitril zu einem ziemlich hohen Prozentsatz ($\approx 60\%$) regeneriert wird.

Diese Beobachtungen zeigen, daß jenes Teilchen, welchem die Bande von 2057 cm^{-1} entspricht, empfindlicher gegen Oxydation ist als das *AR* des 1-Cyanpyrens. Dies stimmt mit der ihm zugeschriebenen Struktur als *DA* des 1-Cyanpyrens überein. Die Umwandlung des *DA* in das *AR* kann auch unter Zugabe der 1-Cyanpyren-ausgangslösung zur *DA* enthaltenden Lösung erreicht werden, wobei die Bande bei 2057 cm^{-1} vollkommen verschwindet und die dem *AR* des 1-Cyanpyrens entsprechende

(bei 2125 cm^{-1}) stark anwächst. Das Auftreten einer violetten, für das DA des 1-Cyanpyrens charakteristischen Färbung (AR enthaltende Lösungen sind rot) wird von dem Verschwinden der Feinstruktur und Intensitätsverminderung des ESR-Signals der Lösung begleitet.

In einigen Fällen wurden beim längeren Stehenlassen der 1-Cyanpyrenlösung über dem Überschuß von Kalium Lösungen erhalten, bei denen lediglich die $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande des DA beobachtet werden konnte. Die Spektren dieser Lösungen wurden mit dem Spektrum des entsprechenden AR und dem der Lösung nach der Oxydation verglichen. Gefunden wurden einige

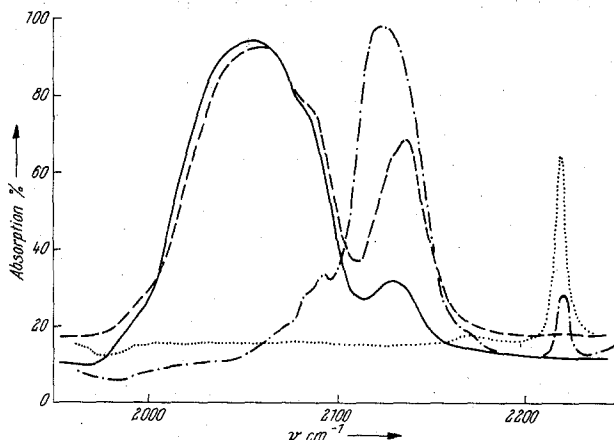


Abb. 1. Veränderungen in den IR-Spektren ($2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$) einer THF-Lösung von DA des 1-Cyanpyrens bei der Oxydation (Gegenion K^+): a) ————— DA enthaltende Lösung; b) ————— dieselbe Lösung nach schwacher Oxydation; c) ————— stärker oxydierte Lösung; d) Vollständig oxydierte Lösung

weitere Banden, die dem DA des 1-Cyanpyrens zugeschrieben werden können (in cm^{-1}): 701 (mitt.), 757 (schw.), 789 (mitt.), 1198 (mitt.), 1230 (st.), 1260 (mitt., breit), 1400 (mitt.), 1418 (schw.), 1542 (st.) und 1565 (sehr st.). 1-Cyanpyren konnte am vollständigsten durch Zugabe von einem Überschuß an Naphthalin-Kaliumlösung zur Ausgangslösung in das DA umgewandelt werden.

DA des 9-Cyananthracens

Die Untersuchung der IR-Spektren von Lösungen des 9-Cyananthracens, die über 24 Stdn. mit einem Überschuß an metallischem Kalium stehen gelassen wurden, zeigte, daß neben dem dem AR dieser Verbindung zugeschriebenen Dublett bei 2096 und 2114 cm^{-1} als Schulter eine neue Bande bei ca. 2067 cm^{-1} auftritt (Abb. 2a). Bei allmählicher, wie oben beschriebener Oxydation verschwindet zuerst diese neue Bande und gleichzeitig steigt die Bandenintensität des AR an (Abb. 2b). Dies zeigt, daß die Bande bei 2067 cm^{-1} einem reaktiveren Teilchen als dem AR (DA des 9-Cyananthracens) entspricht, das sich bei der Oxydation (Verlust eines Elektrons) in das AR des 9-Cyananthracens verwandelt. Unabhängig von der Dauer des Stehenlassens und der überschüssigen Kaliummenge gelang es nicht,

9-Cyananthracen vollständig in das *DA* umzuwandeln. Ein Verschwinden der Bande bei 2067 cm^{-1} und Anwachsen der Dublettintensität des *AR* wird auch bei Zugabe von 9-Cyananthracen in die Lösung beobachtet. Die Bildung von *DA* in den Lösungen wird von Umschlag von Braungrün (charakteristisch für das *AR* des 9-Cyananthracens) in Violett begleitet. Bei langsamer Oxydation ist die umgekehrte Farbveränderung zu beobachten, bei völliger Oxydation entfärben sich die Lösungen. Die Lösungen mit durch Untersuchungen der IR-Spektren bewiesenem Gehalt an *DA* wurden titriert, wobei es sich erwies, daß 1 Mol 9-Cyananthracen ca. 1,7 g-Atom K entsprechen.

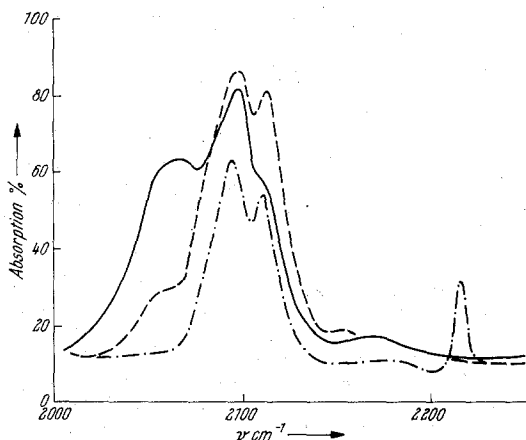
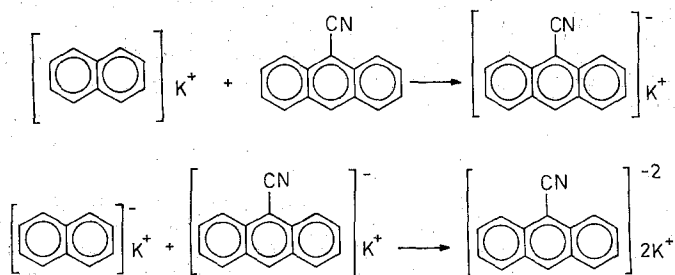


Abb. 2. Veränderungen in den IR-Spektren ($2000\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$) einer THF-Lösung von *DA* des 9-Cyananthracens bei der Oxydation (Gegenion K^+): a) ——— *DA* enthaltende Lösung; b) - - - - - dieselbe Lösung nach schwacher Oxydation; c) ····· stärker oxydierte Lösung

Die *DA*-Bande zusammen mit dem *AR*-Dublett erscheint auch, wenn Lösungen des 9-Cyananthracens mit Naphthalin-Kaliumlösungen gemischt werden, was ein Beweis für den Verlauf folgender Prozesse ist:



DA des 4-Cyanbiphenyls

Bei längerer Behandlung einer 4-Cyanbiphenyllösung mit überschüss. Kalium oder Naphthalin-Kalium erscheint eine neue breite Bande bei

2055 cm^{-1} (Abb. 3a). Bei Oxydation mit trockener Luft ist die Bande bei 2055 cm^{-1} empfindlicher als jene des AR^3 bei 2100 cm^{-1} . Die Intensität dieser Bande fällt bei schwacher Oxydation, dagegen steigt die der Bande des AR (Abb. 3b). Das gebildete DA ist zum Unterschied vom blau-grünen AR rot.

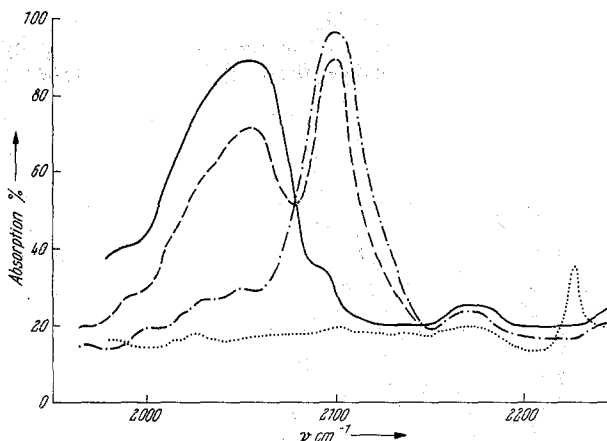


Abb. 3. Veränderungen in den IR-Spektren (2000—2250 cm^{-1}) einer THF-Lösung von DA des 4-Cyanbiphenyls bei der Oxydation (Gegenion K^+): a) — DA enthaltende Lösung; b) ——— dieselbe Lösung nach schwacher Oxydation; c) —·—·— stärker oxydierte Lösung; d) vollständig oxydierte Lösung

DA des 2-Cyannaphthalins

In diesem Falle war unabhängig von der Dauer des Stehenlassens der Ausgangslösung über überschüssigem K keine zusätzliche $\nu_{C\equiv N}$ -Bande von niedriger Frequenz zu beobachten, die dem DA des 2-Cyannaphthalins zugeordnet werden könnte. Nur beim Mischen einer 2-Cyannaphthalin- mit einer Naphthalin- K -Lösung erschien, zusammen mit der Bande des AR^3 bei 2087 cm^{-1} , eine sehr breite Bande bei ca. 2020 cm^{-1} . Wie in den oben beschriebenen Fällen sinkt bei Oxydation mit trockener Luft die Intensität sehr schnell, wobei gleichzeitig die Intensität der Bande des AR bei 2087 cm^{-1} steigt. Auf Grund dieses Befundes kann sie ebenfalls dem DA des 2-Cyannaphthalins zugeschrieben werden.

DA des 1-Cyannaphthalins

Bei der Untersuchung einer lange Zeit über überschüssigem metallischem K stehengelassenen THF-Lösung von 1-Cyannaphthalin verändert sich die Farbe von Grün (AR) in Gelb. Im IR-Spektrum derselben Lösungen wird sowohl die AR -Bande (2087 cm^{-1}) beobachtet als auch zwei neue, sehr breite Banden bei ca. 2027 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} . Die durch Titration bestimmte Kaliummenge in der Lösung entspricht 1,67 g-Atom Kalium auf 1 Mol 1-Cyannaphthalin. Bei allmählicher Oxydation der Lösung verschwindet zuerst die Bande bei 2027 cm^{-1} , wobei die Intensität der Bande

Tabelle I. Frequenz der Gruppe $C\equiv N$ in den aromatischen Nitrilen, deren AR und DA

Ausgangsnitril	$\nu_{C\equiv N}$ (cm^{-1}) des Ausgangs- nitrils	$\nu_{C\equiv N}^{AR}$ (cm^{-1}) des AR	$\nu_{C\equiv N}^{DA}$ (cm^{-1}) des DA	$\Delta \nu_{C\equiv N}^{AR}$ $\nu_{C\equiv N}^{AR} - \nu_{C\equiv N}$	$\Delta \nu_{C\equiv N}^{DA}$ $\nu_{C\equiv N}^{DA} - \nu_{C\equiv N}$	$\Delta P_{C\equiv N}^{DA*}$ $P_{C\equiv N}^{DA} - P_{C\equiv N}$
1-Cyanpyren	2220	2125	2057	-95	-163	-0,1056
9-Cyananthracen	2216	Dublett 2096 u. 2114	2067	-120, -102	-149	-0,1130
4-Cyanbiphenyl	2227	2100	2055	-127	-172	-0,2234
2-Cyannaphthalin	2227	2087	2020	-140	-207	-0,1452
1-Cyannaphthalin	2223	2083	2027	-140	-197	-0,1800

* Verminderung der Bindungsordnung $C\equiv N$ beim Übergang vom Ausgangsnitril zum DA (HMO mit den Parametern $h_N = 0,5$ und $K_{C-N} = 1,4^5$).

⁵ I. N. Juchnowski, C. R. Acad. Sci. Bulg. **19**, 1151 (1966); Chem. Abstr. **66**, 120 310k.

um 2060 und 2083 cm^{-1} steigt. Bei weiterer Oxydation wurde eine Intensitätsverminderung der Bande des AR bei 2083 cm^{-1} und 2060 cm^{-1} beobachtet. Das Auftreten zweier neuer Banden führt in diesem Falle zu einer gewissen Unsicherheit bezüglich der Zuordnung der Bande bei 2027 cm^{-1} als $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ im DA , die größere Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff gestattet jedoch eine solche Annahme.

Dieselben Bande werden ebenso bei der Wechselwirkung von 1-Cyan-naphthalinlösungen mit Naphthalin-Kalium-Lösungen beobachtet. Die zusätzliche Bande um 2060 cm^{-1} ist höchstwahrscheinlich durch Assoziate der gegf. gebildeten AR des 1-Cyannaphthalins bedingt.

Das IR -Spektrum des AR von Benzonitril wurde früher beschrieben³. Unabhängig von der Behandlung des Benzonnitrils gelang es uns nicht, Anzeichen der Bildung eines DA zu erhalten. Diese Tatsache stimmt mit der erwarteten geringeren Elektronenaffinität des AR von Benzonnitril überein.

Die bei unseren Versuchen beobachteten $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Bande des DA der untersuchten Nitrile sind in Tab. 1 den früher erhaltenen Angaben für die entsprechenden AR gegenübergestellt.

Aus dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß, den Erwartungen entsprechend, in den DA der aromatischen Nitrile eine weitere Lockerung der Bindung im $\text{C}\equiv\text{N}$ zu beobachten ist, wobei $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ des DA im Bereich von 2020—2067 cm^{-1} erscheint. $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ der entsprechenden AR liegt im Bereich³ von 2083—2125 cm^{-1} .

Die Verminderung des $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ beim Übergang von neutralen Molekülen zu DA ist im Durchschnitt 1,5mal größer als der Übergang zum AR . Offensichtlich können dennoch die Berechnungen der Bindungsordnung $\text{C}\equiv\text{N}$ im DA nach der Hückelschen Methode nur qualitative Angaben über den Charakter der Veränderungen im $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ vermitteln. Bei DA wie bei AR ³ fehlt eine klare Korrelation zwischen der berechneten Verminderung im $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ des DA und $\Delta P_{\text{C}\equiv\text{N}}^{DA}$.

Tab. 1 zeigt, daß sich mit der Vergrößerung des konjugierten Systems eines DA die Frequenzerabsetzung der Nitrilgruppe vermindert, was durch die Delokalisation von der antibindenden Gruppe $\text{C}\equiv\text{N}$ Elektronenorbitals zum Arylrest begründet ist. Eine größere Frequenzverminderung $\Delta\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}^{DA}$ wird bei DA von Nitrilen mit kleinem konjugierten System beobachtet.

Eine charakteristische Besonderheit der Bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ im DA ist ihre große Halbwertsbreite. Bei DA , die isolierte Banden $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ bilden, zeigt die annähernde Bewertung, daß die scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}^a$ der Bande in den Grenzen von 50—70 cm^{-1} variiert. Die Halbwertsbreite der Bande der entsprechenden AR liegt³ in den Grenzen von 18—40 cm^{-1} , wogegen $\Delta\nu_{1/2}^a$ der Ausgangsnitrile in THF 7 bis 9 cm^{-1} beträgt. Es ist ersichtlich, daß mit dem Steigen der Ladung des Moleküls die Halbwertsbreite der Bande rasch anwächst. Wahrscheinlich verstärkt sich mit der Ladungssteigerung des organischen Ions und Erhöhung der Anzahl der Gegenionen die Wechselwirkung mit anderen Stufen der Bewegungsfähigkeit sowohl im Ionenpaar als auch in der Umgebung, wodurch das entsprechende Vibrationsniveau erweitert wird. Außerdem kann die Erweiterung einiger besonders asymmetrischer Banden auch von dem Vorhandensein verschiedenartiger Ionenassoziate bedingt sein.

Die Erweiterung der Banden $\nu_{C\equiv N}$ im *DA* wird vom Steigen ihrer Integralintensität begleitet.

In den Fällen, in denen die Bande $\nu_{C\equiv N}$ des *DA* genügend isoliert sind (1-Cyanpyren und 4-Cyanbiphenyl), wurde die integrale Intensität nach der Methode der direkten Integration⁶ annähernd bestimmt. Da die genaue *DA*-Konzentration nicht bekannt ist, kann aus den erhaltenen Werten nur die Größenordnung der integralen Intensität bestimmt werden. Diese Werte liegen um $10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^2$. Die annähernd ausgewerteten Integralintensitäten der Bande $\nu_{C\equiv N}$ im *AR* lagen um $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^2$, dagegen lag die Integralintensität³ der Ausgangsnitrile um $10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^2$.

Es ist ersichtlich, daß in der Reihenfolge: neutrales Molekül, *AR* und *DA* die integrale Intensität rasch steigt und außerordentlich hohe Werte für die Gruppe $C\equiv N$ erreicht (siehe⁷). Die Intensitätssteigerung der Bande in dieser Reihe ist wahrscheinlich³ dem Anwachsen des Ionencharakters der Systeme und dem gleichzeitigen Anwachsen der migrierenden Elektronenladungen im konjugierten System bei normaler Schwingung der Gruppe $C\equiv N$ zuzuschreiben.

Elektronenübergänge zwischen *DA*, *AR* und neutralen Molekülen

Die Untersuchung von Elektronenübergängen zwischen den oben beschriebenen Kaliumkomplexen der aromatischen Nitrile und neutralen Molekülen oder *AR* könnte die ihnen zugeschriebene Struktur als Dianionen bestätigen sowie vergleichende Angaben über deren Elektronenaffinität liefern. Solche Elektronenübergänge wurden an der Veränderung der IR-Spektren im Bereich von $1800\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$ untersucht, in dem die untersuchten *DA*, *AR*³ und Nitrile charakteristische Absorptionsbande $\nu_{C\equiv N}$ zeigten. Zu diesem Zweck wurde der ein bestimmtes *DA* enthaltenden Lösung nach der bereits beschriebenen Methode³ eine Nitrillösung oder eine *AR* enthaltende Lösung beigegeben, worauf das Spektrum im Bereich von $1800\text{--}2300 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen wurde.

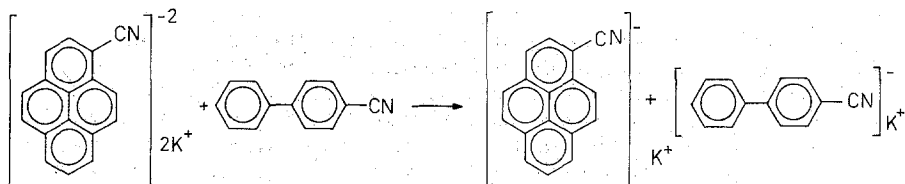
So konnte festgestellt werden, daß die *DA* des 1-Cyanpyrens und 4-Cyanbiphenyls an die entsprechenden Kohlenwasserstoffe Pyren und Biphenyl kein Elektron abgeben, wogegen das *DA* des 9-Cyananthracens das entsprechende *AR* des Anthracens bilden kann.

Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen wurde festgestellt³, daß die Elektronenaffinität einiger der untersuchten aromatischen Nitrile in der Reihenfolge 4-Cyanbiphenyl, 1-Cyanpyren, 9-Cyananthracen steigt. Dieser Reihenfolge gemäß wurden bei der Wechselwirkung von *AR* des 4-Cyanbiphenyls mit 1-Cyanpyren und 9-Cyananthracen die entsprechenden *AR* des 1-Cyanpyrens und 9-Cyananthracens erhalten; bei der Wechselwirkung von *AR* des 1-Cyanpyrens und 9-Cyananthracens mit 4-Cyanbiphenyl konnten dagegen keine meßbaren Mengen von *AR* des 4-Cyanbiphenyls festgestellt werden.

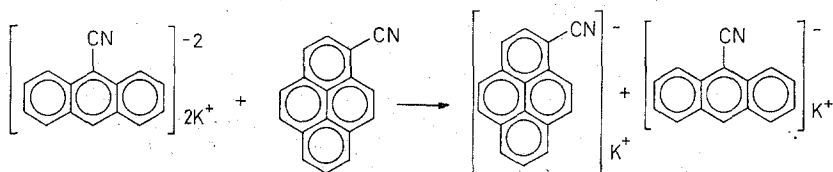
⁶ D. A. Ramsay, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 72 (1952).

⁷ P. Sensi und G. Gallo, Gazz. Chim. Ital. **85**, 235 (1955); H. W. Thompson und G. Steel, Trans. Faraday Soc. **52**, 1451 (1956); T. L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 794 (1958); M. Figey-Fauconnier, H. Figey, G. Geuskens und I. Nasielski, Spectrochim. Acta **18**, 689 (1962); O. Exner und K. Boček, Tetrahedron Letters **1967**, Nr. 16, 1433.

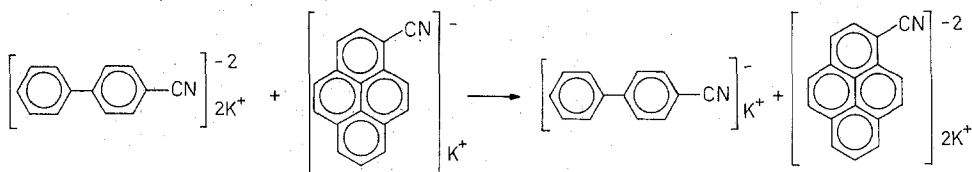
Die Untersuchung eines IR-Spektrums von Mischungen aus DA des 1-Cyanpyrens und 4-Cyanbiphenyls zeigte die Anwesenheit einer starken, dem $\nu_{C\equiv N}$ des AR von 4-Cyanbiphenyl entsprechenden Bande bei 2100 cm^{-1} . Gleichzeitig wurde die Intensitätssteigerung der Bande 2125 cm^{-1} des AR von 1-Cyanpyren und die Verminderung der Bande um 2057 cm^{-1} des DA von 1-Cyanpyren beobachtet. Dies zeigt, daß folgender Prozeß verläuft:



Auch die im Vergleich zum AR erhöhte elektronendonierende Eigenschaft des DA wird durch einen auf analoge Weise beobachteten Übergang dargestellt:



Die Untersuchung der IR-Spektren ermöglichte es, den π -Elektronenübergang vom DA zum AR unmittelbar zu beobachten, z. B.:



Wahrscheinlich wird sich die Untersuchung der IR-Spektren von DA beim Studium ihrer chemischen Umwandlungen in weiteren Fällen als notwendig erweisen.