

ULTRAROTE C:N-VALENZSCHWINGUNG UND ω -RINGSCHWINGUNGEN
EINIGER AZOMETHINE

Walther Krauss und Claus Wagner-Bartak

Physikalisch-Chemisches Labor des Institutes für Tierphysiologie,
Universität München

(Received in Germany 12 August 1968; received in UK for publication 15 August 1968)

Aufgrund der integralen Intensität der ultraroten ω -Ringschwingungen im Gebiet von 1600 cm^{-1} nahmen wir früher an, daß der Anilinring von Benzalanilin im elektronischen Grundzustand nicht sehr stark aus der Molekülebene in Richtung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs gedreht sei (1). Diese Annahme stand in gewissem Gegensatz zu Ergebnissen anderer Autoren.

Wir haben neuerdings dieses Problem im UR untersucht, wobei wir nun folgende Verbindungen verwendeten: PhCH:NR , mit $\text{R} = \text{CH}_3$ (I), C_2H_5 (II), CH_2OH (III), Ph (IV), $\text{PhN:C}(\text{CH}_3)_2$ (V) und $\text{PhN:CHC}_4\text{H}_3\text{O}$ (VI). Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

TABELLE 1

	C:N-Valenzschwingung		ω -Ringschwingungen				
	$\bar{\nu}$	$A \cdot 10^{-3}$	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$(\Sigma A) \cdot 10^{-3}$
I	1652	5,8	1604	1582	0,71	1,08	1,79
II	1646	6,4	1599	1580	0,64	1,45	2,09
III	1649	6,3	1603	1581	0,90	1,36	2,26
IV	1630	8,0	1595	1582	3,90	3,70	7,60
V	1649	3,8	1604	1578	4,24	1,01	5,25
VI	1632	9,4	1591	1576	6,00	1,89	7,89

Lösungsmittel: CH_2Cl_2 . $A = \int_{\text{Bande}} \epsilon_{\bar{\nu}}^{\text{nat}} d\bar{\nu} \quad [1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}]$, $[\bar{\nu}] = \text{cm}^{-1}$

Fehlergrenzen: $\bar{\nu} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{C:N}} \pm 6 \%$, $A_{\omega\text{Ph}} \pm 10-15 \%$

Mittels der Intensität der ω -Ringschwingungen, die signifikant vom mesomeren Einfluß des Substituenten abhängt (2), können wir Aussagen über ein Herausdrehen des Anilinringes aus der Molekülebene machen.

Bei Dimethylanilin (DMA) nehmen wir eine vollständige Koplanarität zwischen den π -Elektronen des Phenylringes und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs an. Die gemessenen Daten von DMA sind in Tabelle 2 angeführt. (Lösungsmittel: CH_2Cl_2)

TABELLE 2

$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$A_1 \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^{-3}$	$(\Sigma A) \cdot 10^{-3}$
1605	1580	16,0	0,7	16,7

Die Intensität von V und VI in Tabelle 1 ist geringer als die von DMA, was eine gewisse Verdrehung des Ringes anzeigt. Benutzen wir die Gleichung $\cos^2 \alpha = \Sigma A / \Sigma A_{\text{DMA}}$, so können wir aus den angegebenen Daten von V, VI und DMA den Winkel α zwischen den π -Elektronenorbitalen des Ringes und dem n-Elektronenorbital des Stickstoffs ungefähr abschätzen und damit auch den Winkel α' zwischen der Molekülebene und dem Ring. Wir erhalten für V $\alpha' = 34^\circ$ und für VI $\alpha' = 44^\circ$, im Mittel etwa 40° . Setzen wir nun ein additives Verhalten der Intensitäten voraus und nehmen den Mittelwert von I - III ($A = 2,05 \cdot 10^3$) für den Intensitätsanteil des Benzalchromophors von Benzalanilin, so erhalten wir für den Anilinphenylanteil dieses Moleküls aus der Gesamtintensität den A-Wert $5,55 \cdot 10^3$. Dieses A ist mit dem von V zu vergleichen, was damit einer Verdrehung des Ringes um 34° entspräche. Wir könnendaher im elektronischen Grundzustand einen Winkel von etwa 40° annehmen, um den der Anilinring bei Benzalanilin aus der Molekülebene gedreht ist.

Aus MO-Berechnungen und UV-Messungen geben Ebara (3) und Haselbach und Heilbronner (4) einen Winkel von 90° an, während Minkin, Zhdanov, Medyantzeva und Ostroumov (5) einen Winkel von $40-60^\circ$ annehmen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. W. Krauss und C. Wagner, Z. Naturforsch. **A 22**, 746 (1967).
2. R.T.C. Brownlee, R.E.J. Hutchinson, A.R. Katritzky, T.T. Tidwell und R.D. Topson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1757 (1968).
3. N. Ebara, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 534 (1960).
4. E. Haselbach und E. Heilbronner, Helv. **51**, 1 (1968).
5. V.I. Minkin, Y.A. Zhdanov, E.A. Medyantzeva und Y.A. Ostroumov, Tetrahedron **23**, 3651 (1967).