

ing frequencies²⁰ increases smoothly from 109.4° in *p*-phenylenediamine to 111.1° in aniline to 113.6° in *p*-nitroaniline, as the nitrogen atom changes from almost pure sp³ hybridization towards a state with a higher s/p ratio as the lone pair electrons are progressively delocalized over the aromatic ring. This increase in s-character is reflected in an increase in the NH₂ stretching frequencies, accompanied by a rise in the C—N stretching frequencies as this bond acquires more double bond character.

Quantitatively the constant *b*, which is the coefficient of the 2s-orbital of nitrogen in the hybrid²⁰

$$\psi_{\text{hybrid}} = b \psi_{2s} + \sqrt{1-b^2} \cdot \psi_{2p} \quad (1)$$

can be used as a measure of s-character of the hybrid nitrogen orbitals binding the hydrogen atoms. This coefficient can be calculated from the expression

$$b^2 = -\cos \Theta / (1 - \cos \Theta) \quad (2)$$

where Θ is the HNH angle. These results are tabulated in Table 1. Since *b* and the double-bond character of the C—N bond increase together as the substituent groups become more electron-withdrawing, a linear relationship between the C—N stretching force constant and *b* might be expected. In this closely related series of molecules this force constant should be proportional to the square of the corresponding stretching frequency. Fig. 1 shows that this linear dependence is observed.

²⁰ S. F. MASON, J. Chem. Soc. **1958**, 3619; see also J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **41**, 223 [1945].

Die Bildung von Cyclohexadienylradikalen durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an festes Benzol

Von H. FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. **17 a**, 693—694 [1962]; eingegangen am 27. Juni 1962)

In einer vorangehenden Arbeit¹ wurde das Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektrum des bei 77°K bestrahlten Benzols durch das Cyclohexadienylradikal interpretiert, das durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms an den aromatischen Ring entsteht. Diese Interpretation ist auch von anderen Autoren² unabhängig von uns vorgeschlagen worden. Sie konnte weiterhin durch die Berechnung der Spindichtenverteilung des Radikals gestützt werden³, die gute Übereinstimmung zwischen dem Spektrum entnommenen „experimentellen“ und „theoretischen“ Werten ergab.

¹ H. FISCHER, Kolloid-Z. **180**, 64 [1962].

² W. A. TOLKATSCHEV, Y. N. MOLIN, J. J. CHKEIDZE, N. Y. BUBEN u. V. V. VOEVODSKIJ, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **141**, 911 [1961].

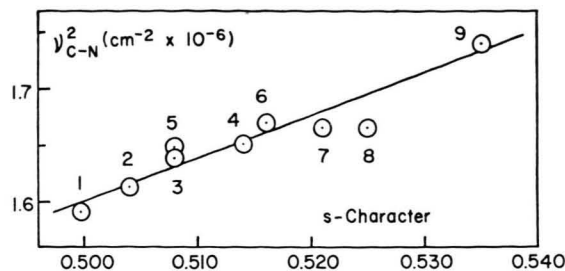


Fig. 1. Relationship of the C—N stretching force constant in *para*-substituted anilines, as measured by the square of the corresponding stretching frequency, to the s-character of the hybrid nitrogen orbitals binding the hydrogen atoms. The abscissa axis also reflects an increase in the double-bond character of the C—N bond.

No.	Substituent	C—N Stretching Frequency (cm ⁻¹) ^a	s-Character ^b	HNH Angle (°) ^c
1	<i>p</i> -NH ₂ -	1261	0.499	109.4
2	<i>p</i> -CH ₃ O-	1270	0.504	109.9
3	<i>p</i> -CH ₃ -	1280	0.508	110.3
4	H-	1285	0.514	111.1
5	<i>p</i> -F-	1284	0.508	110.3
6	<i>p</i> -Cl-	1292	0.516	111.3
7	<i>p</i> -Br-	1290	0.521	111.8
8	<i>p</i> -I-	1290	0.525	112.4
9	<i>p</i> -NO ₂ -	1319	0.535	113.6

^a according to RITSCHL¹⁷; measurements in tetrahydrofuran.

^b calculated from equations (1) and (2), and equal to 0.500 for an sp³ hybrid orbital.

^c calculated from the symmetric and asymmetric NH₂ stretching frequencies according to LINNETT²⁰.

Table 1. The C—N Stretching Frequencies in *para*-Substituted Anilines.

Aus der Literatur⁴ ist nun bekannt, daß durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an aromatische Verbindungen hydrierte Ringsysteme gebildet werden. Wenn diese Hydrierung nach einem Radikalmekanismus abläuft, sollten insbesondere bei Benzol Cyclohexadienylradikale als instabile Zwischenprodukte auftreten, die durch ESR-Untersuchungen nachgewiesen

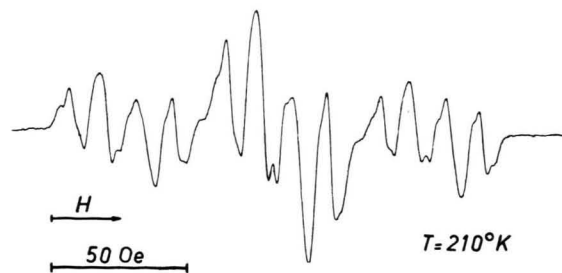


Abb. 1. ESR-Spektrum von Produkten der Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und festem Benzol. Meßtemperatur 210°K.

³ H. FISCHER, Z. Naturforsch. **17 a**, 354 [1962]; J. Chem. Phys., im Druck.

⁴ K. H. GEIB u. P. HARTECK, Chem. Ber. **66**, 1815 [1933].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

werden könnten. Um dies zu untersuchen, haben wir Benzol in dünnen Schichten auf der Wand eines auf 77 °K abgekühlten Reaktionsgefäßes kondensiert und anschließend einen durch niederfrequente Gasentladung mit H-Atomen angereicherten Wasserstoffstrom vorbeigeleitet. Die Reaktionsprodukte, die dann unter Stickstoffatmosphäre in einem Meßröhrchen gesammelt wurden, zeigten das in Abb. 1 dargestellte ESR-Spektrum, das in allen Einzelheiten dem früher angegebenen^{1, 2} Spektrum des bestrahlten Benzols entspricht, das dem Cyclohexadienylradikal zugeschrieben wurde.

Untersuchungen über die Reflexion von Edelgasionen an Festkörperoberflächen

Von V. WALTHER und H. HINTENBERGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 17 a, 694—695 [1962]; eingegangen am 18. Juni 1962)

Die Edelgasionen He^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ und Xe^+ wurden in einer Elektronenstoßionenquelle erzeugt. Sie konnten stufenlos auf Voltgeschwindigkeiten zwischen 100 eV und 30 keV beschleunigt und durch eine elektrostatische Rohrlinse zu einem kleinen Brennfleck auf ein Target fokussiert werden, so daß am Target Ionenstromdichten von $1,3 \cdot 10^{-5}$ A/cm² erreicht wurden. Das Target war durch ein Öfchen auf über 600 °C aufheizbar. Der Einfallswinkel der Edelgasionen, gemessen zur Oberflächennormalen des Targets, betrug 45°. Unter 90° zum einfallenden Strahl befand sich ein Parabelspektrograph, mit dem die aus dem Target ausgelösten

Damit liefert das angegebene Experiment eine weitere Stütze für die vorgeschlagene Interpretation^{1, 2} des Spektrums des bestrahlten Benzols. Darüber hinaus ist es ein Beweis für die Fähigkeit aromatischer Ringe, unter intermediärer Bildung von Radikalen⁵ wie olefinische Doppelbindungen Wasserstoffatome zu addieren⁶.

⁵ R. B. INGALLS u. L. A. WALL, Symposium Uppsala 1961, Referat Nr. 25.

⁶ R. KLEIN u. M. D. SCHEER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1007 [1958].

Sekundärionen und die am Target reflektierten Edelgasionen nach Massen und Energien auf Ilford Q3-Platten registriert worden sind. Da die vom Target ausgehenden Sekundärionenströme sehr klein waren (10^{-11} bis 10^{-13} A), wurden in den Parabelspektrographen statt einer langen Kollimatorstrecke eine Rohr- und eine Einzellinse großer Apertur eingebaut, um größere Intensitäten zu erhalten.

Untersucht wurden die Targetmaterialien C, Al, Fe, Cu, Ag, Ta, W, Pt und Au. Abb. 1 zeigt ein schematisiertes Spektrum. Es besteht aus zwei Anteilen, a) dem Massenspektrum der Sekundärionen und b) dem Spektrum der reflektierten Edelgasionen.

a) Das Spektrum der Sekundärionen zeigt die Masse des Targetmaterials sowie die Massen der Ionen von Oberflächenverunreinigungen. Es besteht aus einzelnen Punkten (in Abb. 1 wurden nur 3 Punkte eingezeichnet), die auf einer Geraden parallel zur magnetischen Ablenkrichtung liegen. Das bedeutet, daß die Sekundärionen weitgehend monoenergetisch sind. Die Massenpunkte liegen ferner bei einem Energiewert, welcher der Nachbeschleunigung der vom Target ausgehenden Ionen durch den Parabelspektrographen (15 keV) entspricht, was zeigt, daß die Sekundärionen beim Verlassen des Targets nur eine kleine Anfangsenergie besitzen. Ein qualitativer Vergleich der Massenspektren der Sekundärionen zeigt, daß die Intensität des Massenspektrums um so größer ist, je schwerer die Masse der auf das Target auftreffenden Edelgasionen ist.

b) Die reflektierten, vor ihrer Reflexion nahezu monoenergetischen Edelgasionen schwärzen auf der Photoplatte ein relativ scharf begrenztes Parabelstück. Dieses Parabelstück ist um so länger, je kleiner die Masse der Edelgasionen m_1 und je schwerer die Masse der Targetatome m_2 ist. Die niederenergetischen Endpunkte der einzelnen Parabelstücke für die Ionen der verschiedenen Edelgase bilden eine Gerade, auf der die Ionen liegen, welche die halbe Primärenergie besitzen (im Beispiel der Abb. 1 betrug die Primärenergie der Edelgasionen 15 keV). Verbindet man die hochenergetischen Endpunkte der Parabelstücke, so erhält man eine Kurve, die sich der Geraden nähert, auf der die ohne Energieverlust reflektierten Edelgasionen liegen würden. War die Masse der Edelgasionen größer als die Masse der Targetatome, so wurden keine reflektierten Ionen im Parabelspektrographen beobachtet.

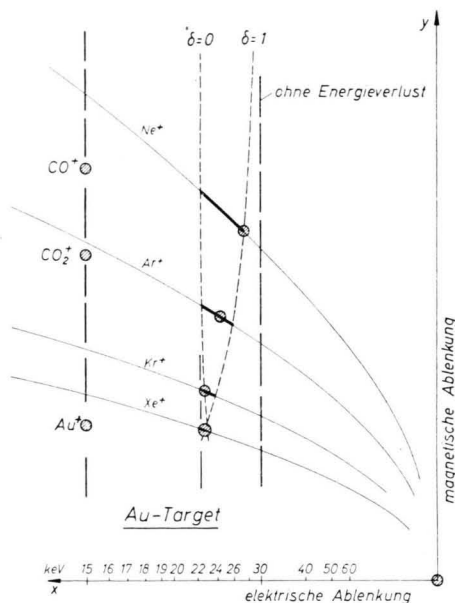


Abb. 1. Schematisiertes Parabelspektrogramm von Sekundärionen (z. B. Au^+ , CO_2^+ , CO^+) und reflektierten Edelgasionen bei einem Au-Target.