

Untersuchungen der IR-Gruppenintensitäten einiger monosubstituierter Pyridin- und Benzolderivate

R. JOECKLE, E. D. SCHMID UND R. MECKE

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofergesellschaft
und Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 21 a, 1906—1919 [1966]; eingegangen am 27. August 1966)

Der Einfluß des Hetero-N-Atoms auf die Elektronendichteverteilung in Pyridin wurde bei einer Reihe von monosubstituierten Pyridin- und Benzolderivaten mit Hilfe vergleichender Messungen von Gruppenintensitäten I_{Gr} der im Substituenten lokalisierten Valenzschwingungen untersucht ($Gr = CH_3, CH_2, CN$ und NH_2). Neben einem Reichweiteffekt ist ein stark alternierender Effekt auf I_{Gr} zu beobachten. Durch Einbau einer CH_2 -Gruppe zwischen Ring und funktioneller Gruppe ($\Phi-CH_2-Gr$) wird die Wirkung beider Effekte abgeschwächt. Verglichen mit der entsprechenden Benzolverbindung nimmt I_{Gr} monosubstituierter Pyridinderivate bei den Gruppen $-CH_3$, $-CH_2$ und $-CN$ ab, bei $-NH_2$ hingegen zu. Dieser Sachverhalt läßt sich u. E. folgendermaßen interpretieren: Das Hetero-N-Atom induziert auf Grund seiner Elektronenakzeptorwirkung in den Bindungsbitalen Momente der Richtung A^--B^+ (A sei das ringnahe Atom). Bei Gruppen der Polarität A^--B^+ führt dies zu einer Erhöhung, bei Gruppen der Polarität A^+-B^- zu einer Verkleinerung des resultierenden Bindungsdipolmoments. Obwohl im allgemeinen kein einfacher Zusammenhang zwischen I_{Gr} und den Ableitungen der Bindungsdipolmomente $(\partial\mu/\partial R)_{j, Gr}$ und den Bindungsdipolmomenten $\mu_{j, Gr}$ selbst besteht, gilt möglicherweise allgemein: Die Gruppenintensität nimmt als Folge der Akzeptorwirkung eines Heteroatoms ab, wenn die Polarität der in der Gruppe enthaltenen Bindungen A^+-B^- ist. Bei umgekehrter Polarität nimmt andererseits I_{Gr} zu. Die Größe der Änderungen hängt von der Art der Gruppe ab. Mit Hilfe der erhaltenen Gruppenintensitäten war es ferner möglich, dem Hetero-N-Atom des Pyridins folgende Substituentenparameter (HAMMETT-Konstanten) zuzuordnen:

$$\sigma_{N, ortho} = 0,68 \pm 0,10; \quad \sigma_{N, meta} = 0,33 \pm 0,10; \quad \sigma_{N, para} = 0,66 \pm 0,10.$$

IR-Intensitäten können zur quantitativen Beschreibung von Substituenteneffekten in aromatischen Verbindungen herangezogen werden. Dies zeigen umfangreiche und systematische Intensitätsmessungen von monosubstituierten^{1,2}, ortho-³, meta-⁴ und paradisubstituierten⁵ Benzolderivaten, die u. a. zu folgendem Ergebnis führten: Für jede der genannten Verbindungsreihen konnte ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Intensitäten I_{CH} des gesamten Bandenkomplexes der aromatischen CH-Valenzschwingungen und den TAFTSchen Substituentenparametern σ_I (Induktivanteil der HAMMETT-Konstanten σ) empirisch gefunden werden. In einer Diskussion dieser Ergebnisse^{6,7} gelang es zu zeigen, daß es berechtigt sein dürfte, die substituentenbedingten Intensitätsänderungen der Valenzschwingungen der einzelnen CH-Bindungen eines Benzolderivats als quantitatives Maß der durch Substituen-

ten verursachten Änderungen der $\sigma-CH$ -Bindungsdipolmomente anzusehen. Überdies konnten Argumente dafür angegeben werden, daß diese relativen Intensitätsänderungen bzw. relativen Änderungen der $\sigma-CH$ -Bindungsdipolmomente in erster Näherung unabhängig sind von den Wechselwirkungen zwischen den Substituenten und dem π -Elektronensystem des Rings. Dies bedeutet mit anderen Worten, daß in Benzolderivaten die Kenntnis der Intensitäten der Valenzschwingungen der einzelnen CH-Bindungen einen Zugang zu einer quantitativen Beschreibung der Substituenteneffekte auf die σ -Elektronen eröffnet.

Nach diesen Ergebnissen war es naheliegend, die Untersuchungen auf Heteroringsysteme auszudehnen, um herauszufinden, in welchem Maße durch IR-Intensitätsmessungen die Wirkung eines Heteroatoms, relativ zum ungestörten Benzol, auf die Elek-

¹ E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 362 [1961].

² E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1621 [1966].

³ E. D. SCHMID, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 39 [1963].

⁴ Über die an metadisubstituierten Benzolderivaten durchgeführten Messungen wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

⁵ E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, Spectrochim. Acta **22**, 1633 [1966].

⁶ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

⁷ E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta **22**, 1659 [1966].

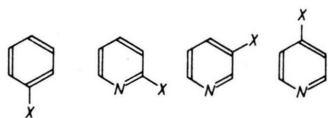


tronendichteverteilung des Rings erfaßt werden kann. Als Ausgangspunkt dieser Untersuchungen dienten Pyridin und dessen Derivate, wobei sich drei Methoden anboten:

a) Intensitätsmessungen der aromatischen CH-Valenzschwingungen von 2-, 3- und 4-substituierten Pyridinderivaten, um zu prüfen, ob auch bei diesen Verbindungsreihen, wie bei den disubstituierten Benzolderivaten, ein funktioneller Zusammenhang zwischen den Intensitäten der CH-Valenzschwingungen und den Taftschen Substituentenparametern σ_I besteht. Diese Untersuchungen wurden bereits durchgeführt⁸ und brachten als Ergebnis den Nachweis der Existenz einer derartigen Korrelation.

b) Bestimmung der Wirkung des Hetero-N-Atoms in Pyridin auf die Intensitäten der Valenzschwingungen der einzelnen CH-Bindungen in 2-, 3- oder 4-Stellung zum N-Atom. Dies ist durch Markierung der einzelnen Stellungen mit Deuterium und Messung der Intensitäten der CD-Valenzschwingungen von 2-D-, 3-D- und 4-D-Pyridin möglich. Diese Versuche werden in Kürze abgeschlossen sein.

c) In der hier vorliegenden Arbeit wurde folgende Methode angewandt: Von 2-, 3- und 4-monosubstituierten Pyridinderivaten wurden die Intensitäten $I_{Gr, 2-X-Py}$, $I_{Gr, 3-X-Py}$ und $I_{Gr, 4-X-Py}$ jener Schwingungen gemessen, die weitgehend im Substituenten X lokalisiert sind. Diese Gruppenintensitäten wurden mit der Intensität $I_{Gr, X-Ph}$ des entsprechenden monosubstituierten Benzolderivats verglichen.



X-Ph 2-X-Py 3-X-Py 4-X-Py

Es war zu erwarten, daß die Differenzen $\Delta I_{Gr, j, X}$ zwischen den Gruppenintensitäten der drei obigen Pyridinisomeren und der Gruppenintensität des monosubstituierten Benzolderivats,

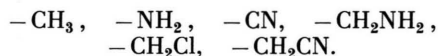
$$\Delta I_{Gr, j, X} = (I_{Gr, j-X-Py} - I_{Gr, X-Ph}) \quad \text{mit } j = 2, 3, 4$$

mehr oder minder stark voneinander verschieden sind.

Diese $\Delta I_{Gr, j, X}$ -Werte werden jedoch nicht nur von der Stellung des Substituenten X relativ zum Hetero-N-Atom abhängen, sondern auch von der Art des Substituenten selbst sowie von der Art der in Betracht gezogenen, in X lokalisierten Schwingungen. Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, zur Aufklärung dieser Zusammenhänge beizutragen. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die durchgeführten Messungen dargelegt, während im letzten Abschnitt die gewonnenen Ergebnisse beschrieben und diskutiert werden.

Messungen

Zur Untersuchung gelangten 2-, 3- und 4-monosubstituierte Pyridinderivate und monosubstituierte Benzolderivate mit den Substituenten



Gemessen wurden die Absorptionsdaten (Wellenzahl ν , Maximaextinktionskoeffizient ϵ und integrale Intensität $I = \int \epsilon_i d\lambda$) folgender in den Substituenten lokalisierter Schwingungen⁹:

a) Absorptionsdaten der CH-Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe.

b) Absorptionsdaten der CH_2 -Valenzschwingungen der Substituenten $-CH_2NH_2$, $-CH_2Cl$ und $-CH_2CN$.

c) Absorptionsdaten der CN-Valenzschwingung der Substituenten $-CN$ und $-CH_2CN$.

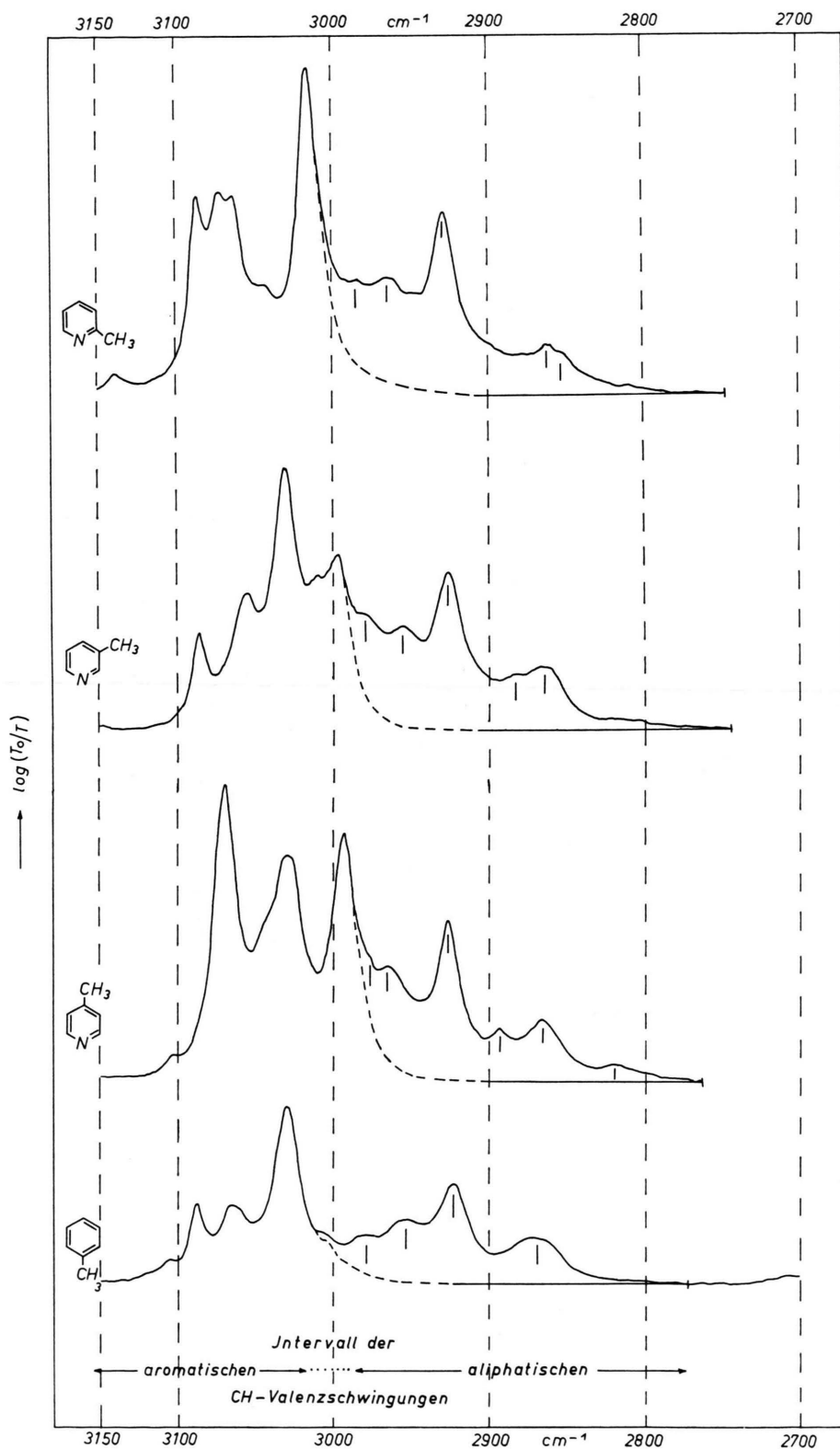
d) Absorptionsdaten der symmetrischen und antisymmetrischen NH_2 -Valenzschwingung der Substituenten $-NH_2$ und $-CH_2NH_2$.

Zu a): In Abb. 1 sind die Extinktionskurven der untersuchten methylierten Pyridin- und Benzolderivate im Bereich von 2700–3150 cm^{-1} dargestellt. Die Zuordnung der CH-Absorptionsbanden zu aliphatischen und aromatischen Valenzschwingungen erfolgte nach den bereits in einer früheren Arbeit⁸ besprochenen Gesichtspunkten. Die Banden, die im Bereich der aliphatischen CH-Valenzschwingungen liegen, sind durch kleine Striche markiert. Am intensivsten sind die entarteten antisymmetrischen CH-Valenzschwingungen bei ca. 2920 cm^{-1} und die symmetrische bei ca. 2860 cm^{-1} . Bei den restlichen Banden dürfte es sich wahrscheinlich um Kombinationsschwingungen handeln. Da deren Intensität möglicherweise durch Fermi-Resonanz auf Kosten der Grundschiwingung angehoben ist, wurde der gesamte Bandenkomplex¹⁰ oberhalb der gestrichelten Linie im Gebiet von ca. 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} integriert und dieser Wert als Intensität I_{CH_3} der Valenzschwingungen der Methylgruppe angegeben. Eine Be-

⁸ E. D. SCHMID u. R. JOECKLE, Spectrochim. Acta **22**, 1645 [1966].

⁹ Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell IR7, in Extinktion aufgenommen. Die Substanzen waren in Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

¹⁰ F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta **21**, 1287 [1965].

Abb. 1. IR-Absorptionsspektren der CH_3 -Valenzschwingungen einiger Pyridin- und Benzolderivate.

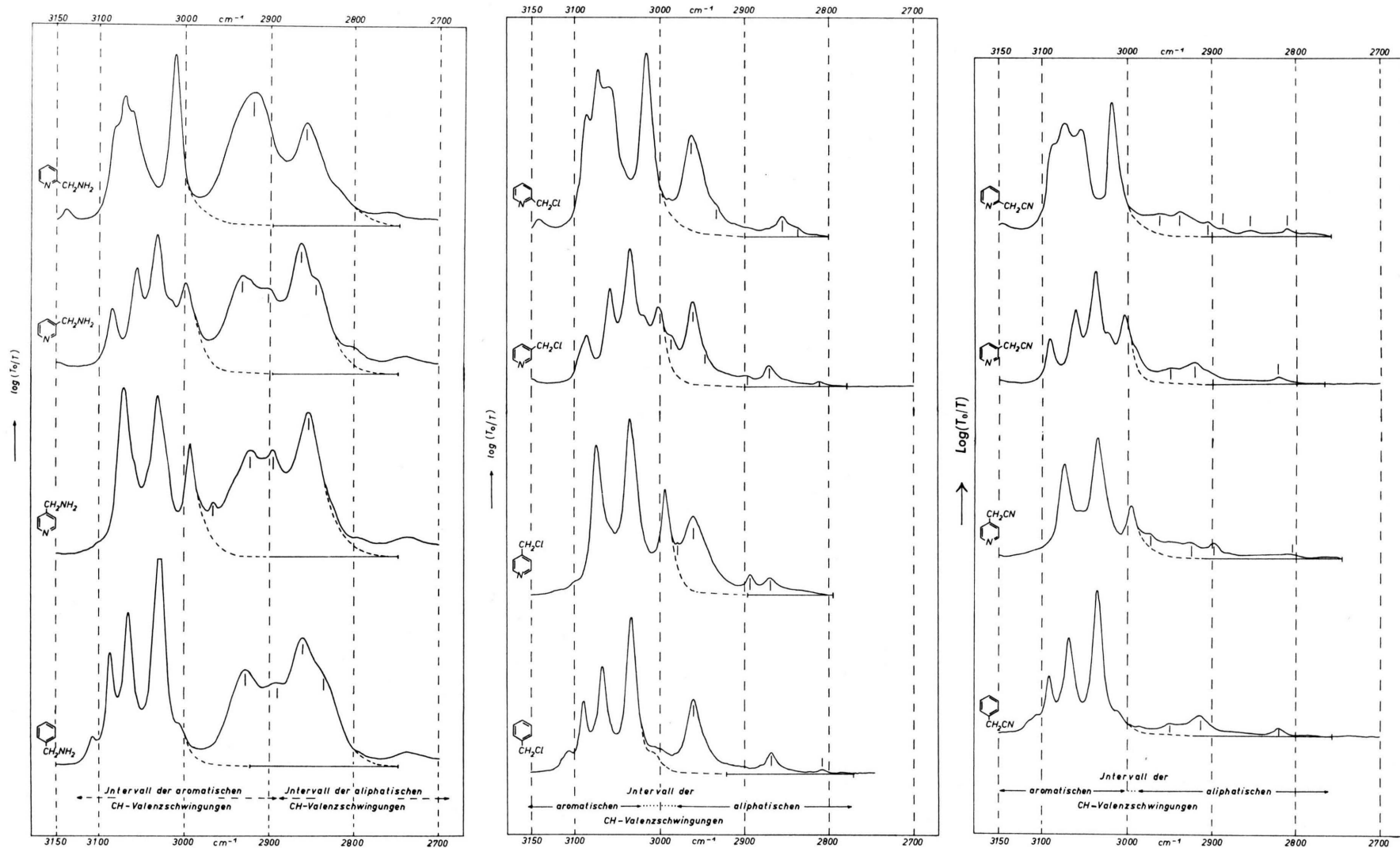


Abb. 2. IR-Absorptionsspektren der CH_2 -Valenzschwingungen einiger Pyridin- und Benzolderivate.

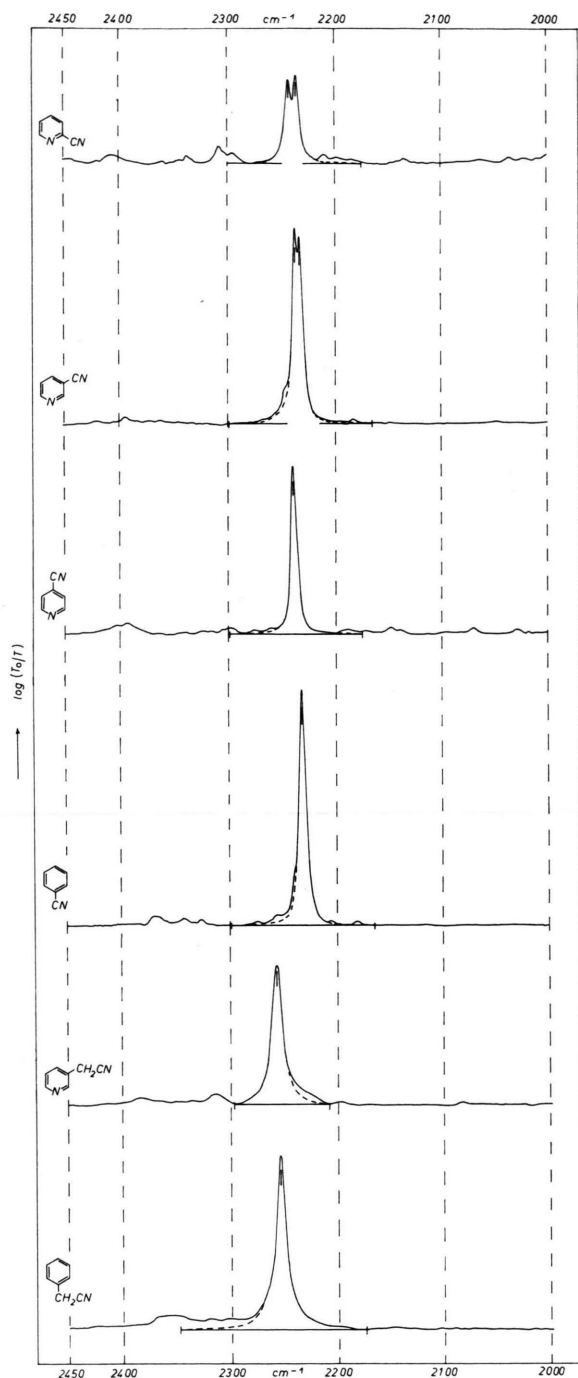


Abb. 3. IR-Absorptionsspektren der CN-Valenzschwingungen einiger Pyridin- und Benzolderivate.

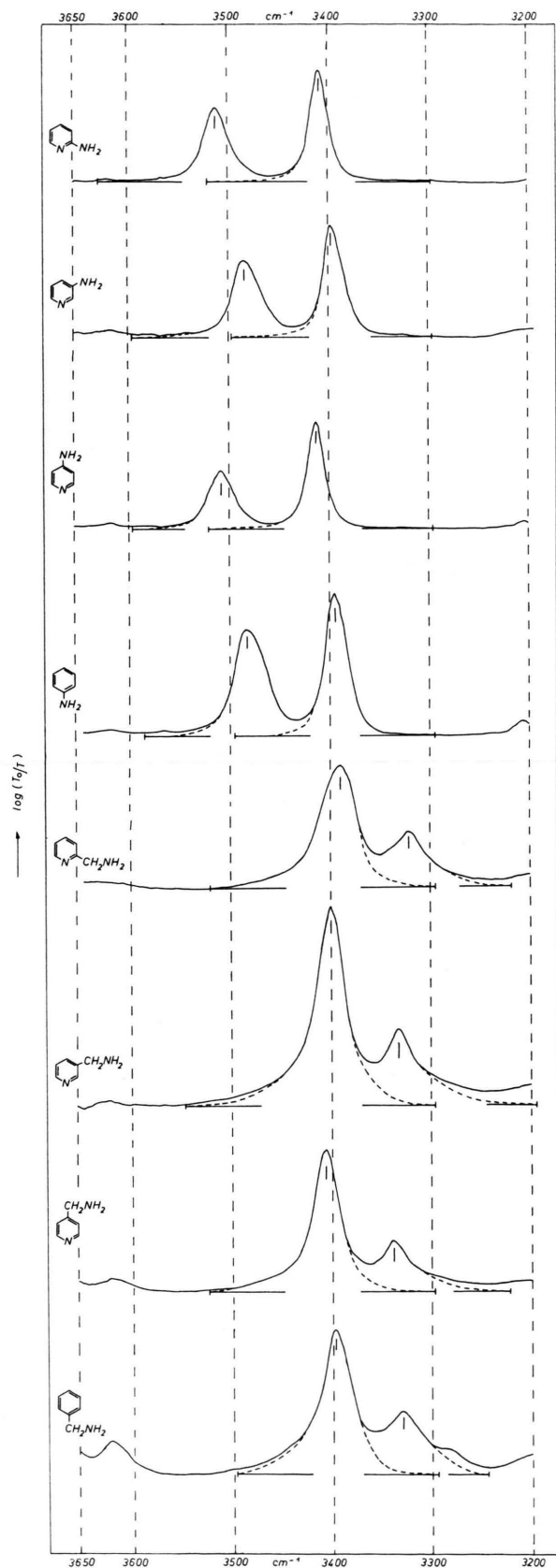


Abb. 4. IR-Absorptionsspektren der NH-Valenzschwingungen einiger Pyridin- und Benzolderivate.

stimmung der Intensität der symmetrischen bzw. antisymmetrischen CH-Valenzschwingungen der CH₃-Gruppe allein war wegen der starken Überlappung beider Banden nicht möglich.

Zu b): Die Extinktionskurven der eine Methylengruppe enthaltenden Verbindungen sind in Abb. 2 gegeben. Wir haben über alle Banden im Gebiet zwischen 2750 cm⁻¹ und 3000 cm⁻¹ integriert und diese Werte mit I_{CH_2} , der Intensität der Valenzschwingungen der Methylengruppe, bezeichnet. Da die Banden ν_{CH_2} in Cyanmethylpyridinen und in Benzylcyanid von gleicher Größe bzw. kleiner als die der Ober- und Kombinationsschwingungen in diesem Absorptionsgebiet sind, war eine Identifizierung der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der CH₂-Gruppe nicht möglich. Deswegen sind die numerischen Werte I_{CH_2} bei diesen Verbindungen auch mit einem ungewöhnlich großen Fehler behaftet.

Zu c): Abb. 3 zeigt die Extinktionskurven der von uns untersuchten Nitrile im Bereich von 2000–2450 cm⁻¹. Als Intensität I_{CN} der CN-Valenzschwingungen sehen wir die Intensität der im Bereich zwischen 2200 cm⁻¹–2300 cm⁻¹ liegenden Banden an, wobei im Falle von 2- und 3-Cyano-Pyridin über die beiden dort auftretenden Banden integriert wurde.

Zu d): Die Extinktionskurven der untersuchten primären Amine sind in Abb. 4 im Wellenzahlenbereich von 3200–3650 cm⁻¹ wiedergegeben. Die von uns zur Bestimmung der Intensität gewählte Trennung von symmetrischer und antisymmetrischer NH₂-Valenzschwingung ist in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnet.

Sämtliche in diesem Zusammenhang gemessenen Absorptionsdaten sind in den Tab. 1–4 zusammengestellt. Bezüglich der Reproduzierbarkeit und der Fehlergrenzen dieser Größen sei auf frühere Diskussionen^{3, 8, 11} verwiesen. Zusätzlich ist lediglich noch zu bemerken, daß die Bandenform innerhalb einer Meßreihe für die entsprechenden Isomeren weitgehend ungeändert bleibt. Dadurch ist die Festlegung der Basislinie und die Separation von benachbarten Bandenkomplexen auf gleiche Weise durchzuführen, so daß der relative Fehler der Intensitätswerte I_{Gr} (innerhalb einer Meßreihe) i. allg. kleiner als $\pm 10\%$ sein sollte.

Diskussion

Die Gruppenintensitäten I_{Gr} sind in erster Näherung gegeben durch:

$$I_{Gr} \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_{Gr}} \right)^2$$

μ ist das molekulare Dipolmoment und Q_{Gr} sei die Normalkoordinate der in einer Gruppe lokalisierten Schwingungen. Wie bekannt¹², sind die Gruppenintensitäten nicht nur abhängig von Änderungen der „konventionellen“ Bindungsdipolmomente, sondern u. a. auch davon, in welchem Ausmaß einsame Elektronenpaare an den Schwingungen beteiligt sind, sowie von Hybridisierungsänderungen, die während

Substanz	ν_{CH_3} (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_{CH_3}$ (cm ⁻¹)	ϵ_{CH_3} (cm ² /Mol) (log) _e × 10 ⁻³	$\sum \epsilon_{CH_3}$ (cm ² /Mol) (log) _e × 10 ⁻³	I_{CH_3} (cm ³ /Mol) (log) _e	Integrations- grenzen (cm ⁻¹)	Konzentrations- N (Mol/cm ³) × 10 ⁵	Schicht- dicke Z (cm)
Toluol	2869 s 2922 as 2953 2978	2931	31 69 45 34	179	0,60 ₁	2772–3015	1,73	0,500
2-Methyl- Pyridin	(2854) 2864 s 2927 as 2964 2984	2937	(10) 12 45 29 28	114 (124)	0,36 ₂	2757–3010	1,29	2,000
3-Methyl- Pyridin	2865 s (2882) 2926 as 2956 2980	2933	21 (18) 52 34 39	146 (164)	0,48 ₂	2747–2993	0,90	2,000
4-Methyl- Pyridin	(2820) 2866 s (2893) 2925 as 2964 2977	2931	(5) 17 (14) 43 30 33	123 (142)	0,38 ₃	2763–2988	0,74	3,000

s: symmetrische, as: antisymmetrische CH₃-Valenzschwingungen. — Bei den in Klammern angegebenen Werten wurden bei der Summation auch diejenigen, mit einer Klammer versehenen Banden berücksichtigt, die nicht bei allen Derivaten auftreten, aber im Bereich der aliphatischen CH-Valenzschwingungen liegen.

Tab. 1. Absorptionsdaten der CH-Valenzschwingungen der Methyl-Gruppe in einigen Pyridin- und Benzolderivaten.

¹¹ E. D. SCHMID, F. LANGENBUCHER u. H. W. WILSON, Spectrochim. Acta 19, 835 [1963].

¹² C. A. COULSON, Spectrochim. Acta 14, 161 [1959].

Substanz	ν_{CH_2} (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{CH}_2}$ (cm^{-1})	ϵ_{CH_2} (cm^2/Mol) (\log) _e $\times 10^{-3}$	$\sum \epsilon_{\text{CH}_2}$ (cm^2/Mol) (\log) _e $\times 10^{-3}$	I_{CH_2} (cm^3/Mol) (\log) _e	Integrations- grenzen (cm^{-1})	Konzentrations- grenzen N (Mol/cm^3) $\times 10^5$	Schicht- dicke Z (cm)
Benzylamin	2835 2860 s 2890 2928 as	2877	40 56 37 42	175	0,71 ₂	2748—3000	5,07	0,500
2-Aminomethyl- Pyridin	2817 2856 s 2922 as	2883	14 37 49	100	0,60 ₆	2752—2995	3,02	0,500
3-Aminomethyl- Pyridin	2845 2863 s 2902 2932 as	2883	44 60 40 45	189	0,70 ₁	2748—2992	4,72	0,500
4-Aminomethyl- Pyridin	2825 2853 s 2895 2923 as	2878	21 55 40 41	157	0,63 ₈	2748—2985	2,90	0,500
Benzylchlorid	2808 2868 s 2960 as	2934	2 12 40	54	0,20 ₅	2772—3022	1,04	2,000
2-Chlormethyl- Pyridin	2837 2856 s 2933 2963 as	2947	2 4 7 22	43	0,11 ₀	2797—3000	1,66	3,000
3-Chlormethyl- Pyridin	2990 2810 2871 s 2898 2947 2962 as	2949	8 2 9 5 14 34	85	0,16 ₅	2773—2996	1,16	3,000
4-Chlormethyl- Pyridin	2988 2868 s 2893 2942 2960 as	2947	21 6 7 15 27	73	0,13 ₈	2795—3022	1,60	2,000
Benzylecyanid	2980 2820 2913 2956	2907	18 4 10 6	20	0,08 ₅	2756—3000	21,3	0,100 ₂
2-Cyanmethyl- Pyridin	2812 2855 2888 2905 2939 2962	2919	2 1 2 4 7 6	22	0,07 ₄	2758—3000	2,10	1,000
3-Cyanmethyl- Pyridin	2822 2920 2950	2918	3 11 8	22	0,11 ₀	2767—2997	11,1	0,208 ₀
4-Cyanmethyl- Pyridin	2898 2922 2973	2928	7 11 6	24	0,09 ₆	2747—2988	2,56	1,000

Tab. 2. Absorptionsdaten der CH-Valenzschwingungen der CH₂-Gruppe in einigen Pyridin- und Benzolderivaten.

Substanz	ν_{CN} (cm^{-1})	$\bar{\nu}_{\text{CN}}$ (cm^{-1})	ϵ_{CN} (cm^2/Mol) (\log) _e $\times 10^{-3}$	$\sum \epsilon_{\text{CN}}$ (cm^2/Mol) (\log) _e $\times 10^{-3}$	I_{CN} (cm^3/Mol) (\log) _e	Integrations- grenzen (cm^{-1})	Konzentrations- grenzen N (Mol/cm^3) $\times 10^4$	Schicht- dicke Z (cm)
Benzonitril	2232	2232	176	176	0,40 ₄	2165—2298	1,13	0,100 ₂
2-Cyan-Pyridin	2236 2243	2239	17 16	33	0,07 ₀	2175—2300	2,21	0,208 ₀
3-Cyan-Pyridin	2233 2237	2235	84 89	173	0,19 ₈	2165—2300	1,88	0,099 ₈
4-Cyan-Pyridin	2240	2240	44	44	0,09 ₁	2175—2300	3,29	0,100 ₂
Benzylecyanid	2254	2254	35	35	0,12 ₉	2175—2348	2,13	0,100 ₂
3-Cyanmethyl- Pyridin	2257	2257	26	26	0,08 ₅	2209—2297	1,11	0,208 ₀

Tab. 3. Absorptionsdaten der CN-Valenzschwingung der Nitril-Gruppe in einigen Pyridin- und Benzolderivaten.

Substanz	ν_s, NH_2 (cm^{-1})	ϵ_s, NH_2 (cm^2/Mol) (\log_e) $\times 10^{-3}$	I_s, NH_2 (cm^3/Mol) (\log_e)	Integrations- grenzen (cm^{-1})	Konzen- tration N (Mol/cm^3) $\times 10^5$	Schicht- dicke Z (cm)
Anilin	3395	83	0,22 ₉	3297–3496	1,56	1,000
2-Amino-Pyridin	3408	207	0,47 ₅	3320–3495	0,51	1,000
3-Amino-Pyridin	3396	119	0,31 ₅	3296–3497	0,43	2,000
4-Amino-Pyridin	3413	219	0,50 ₃	3296–3525	0,22	2,000
Benzylamin	3331	6	0,02 ₆	3245–3375	5,07	1,000
2-Aminomethyl-Pyridin	3323	8	0,04 ₀	3222–3373	3,02	2,000
3-Aminomethyl-Pyridin	3333	7	0,03 ₄	3197–3382	4,72	2,000
4-Aminomethyl-Pyridin	3338	8	0,03 ₇	3222–3387	2,90	2,000

Tab. 4 a. Absorptionsdaten der symmetrischen NH-Valenzschwingung der Amino-Gruppe in einigen Pyridin- und Benzolderivaten.

Substanz	ν_{as}, NH_2 (cm^{-1})	$\epsilon_{as}, \text{NH}_2$ (cm^2/Mol) (\log_e) $\times 10^{-3}$	I_{as}, NH_2 (cm^3/Mol) (\log_e)	Integrations- grenzen (cm^{-1})	Konzen- tration N (Mol/cm^3) $\times 10^5$	Schicht- dicke Z (cm)
Anilin	3482	63	0,23 ₃	3415–3585	1,56	1,000
2-Amino-Pyridin	3512	135	0,40 ₈	3427–3596	0,51	1,000
3-Amino-Pyridin	3485	80	0,27 ₇	3412–3596	0,43	2,000
4-Amino-Pyridin	3508	119	0,33 ₇	3440–3596	0,22	2,000
Benzylamin	3397	13	0,05 ₆	3297–3495	5,07	1,000
2-Aminomethyl-Pyridin	3390	18	0,08 ₉	3297–3520	3,02	2,000
3-Aminomethyl-Pyridin	3400	18	0,08 ₂	3297–3546	4,72	2,000
4-Aminomethyl-Pyridin	3405	22	0,08 ₉	3297–3522	2,90	2,000

Tab. 4 b. Absorptionsdaten der antisymmetrischen NH-Valenzschwingung der Amino-Gruppe in einigen Pyridin- und Benzolderivaten.

der Schwingung auftreten können. Dieser Sachverhalt erschwert generell die Interpretation der Änderungen von Gruppenintensitäten, die durch Substituenten (oder Heteroatome) verursacht werden.

Welche Wirkung das Hetero-N-Atom in 2-, 3- und 4-substituierten Pyridinderivaten auf die Wellenzahlen, die Maximalextinktionskoeffizienten und die Intensitäten verschiedener in den Substituenten lokalisierter Schwingungen ausübt, kann den Abb. 5–8 entnommen werden. In diesen Abbildungen haben wir als Abszisse die Position des Substituenten X, und zwar in der Reihenfolge:

X-Ph, 2-X-Py, 3-X-Py und 4-X-Py

angegeben, während als Ordinate die jeweiligen Absorptionsdaten aufgetragen sind. Die Maximalextinktionskoeffizienten, die als grobes Maß für die Intensitäten angesehen werden können, sind nur in den Fällen in die Diagramme aufgenommen worden, in denen eine getrennte Bestimmung der Intensitäten von symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen (wie z. B. im Fall der CH_3 - und CH_2 -Gruppe) nicht möglich war.

Für die Gruppen CH_3 , CH_2 und CN lassen sich aus den Abbildungen folgende gemeinsame Merkmale entnehmen:

1. Abnahme der Gruppenintensitäten I_{Gr} und der Maximalextinktionskoeffizienten ϵ_{Gr} ¹³ von X-Ph zu j -X-Py ($j=2, 3, 4$); die Änderungen betragen bis zu maximal 80%.

2. Innerhalb der Pyridinverbindungen alternieren der Verlauf von I_{Gr} und ϵ_{Gr} ¹³ in der Reihenfolge $j=2, 3, 4$, und zwar stärkeres Absinken der Gruppenintensität (und ϵ_{Gr} ¹³) in 2- und 4- Stellung des Substituenten als in 3-Stellung.

3. Eine entsprechende Wellenzahlabhängigkeit der Gruppenschwingungen ist nicht signifikant. Die Wellenzahländerungen sind kleiner als 5%.

Über die Abhängigkeit der Absorptionsdaten der NH_2 -Gruppe vom Hetero-N-Atom läßt sich aus Abb. 8 folgendes entnehmen:

1. Zunahme der Gruppenintensitäten I_{NH_2} (bzw. der ϵ_{NH_2} -Werte) von X-Ph zu j -X-Py; die Änderungen betragen hier bis zu maximal 120%.

¹³ $\epsilon_{as}, \text{CH}_2$ für j - CH_2NH_2 -Py zeigt ein von diesem Verlauf abweichendes Verhalten.

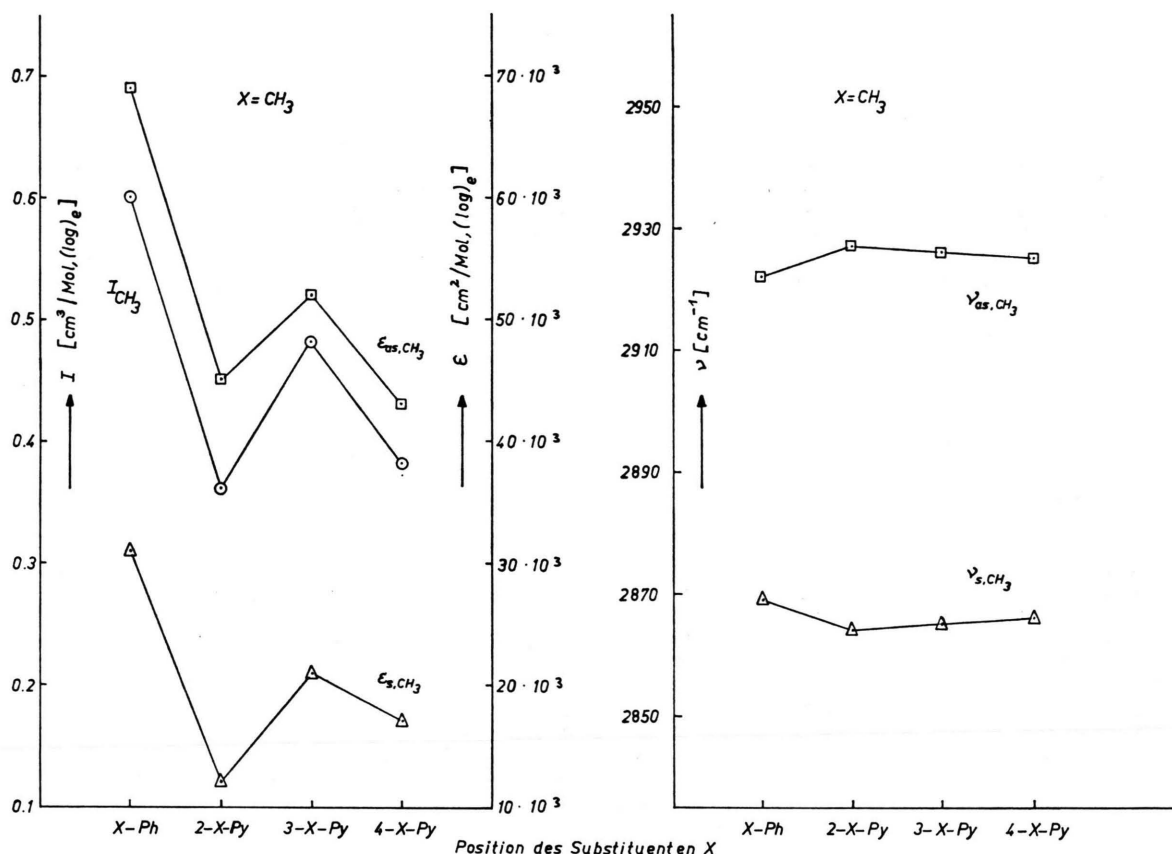


Abb. 5. Absorptionsdaten der Valenzschwingungen der Methyl-Gruppe in Abhängigkeit von der Stellung der Gruppe.

2. Innerhalb der Pyridinverbindungen wiederum alternierender Verlauf von I_{NH_2} (und ϵ_{NH_2}) in der Reihenfolge $j = 2, 3, 4$, und zwar stärkere Zunahme von I_{NH_2} in 2- und 4-Stellung des Substituenten als in 3-Stellung.

3. Merkliche Wellenzahlabhängigkeit; für $X = NH_2$ stimmt ihr Verlauf mit dem der Intensitäten I_{NH_2} und der Maximalabsorptionskoeffizienten ϵ_{NH_2} überein. Die beobachtete Wellenzahlabhängigkeit der Valenzschwingungen der Aminogruppe vom Heteroatom deutet auf eine Hybridisierungsänderung am Stickstoff der NH_2 -Gruppe hin. Eine derartige Hybridisierungsänderung führt ebenfalls zu einer Intensitätsänderung (siehe Punkt 4) in der angegebenen Richtung. Jedoch ist sie unseres Erachtens nicht die alleinige Ursache von ΔI_{Gr} , da auch bei den anderen Gruppen (CH_3 , CN) Intensitätsänderungen auftreten, obwohl keine merkliche Wel-

lenzabhängigkeit gefunden wird und somit nichts auf einen Hybridisierungswechsel in diesen Gruppen hinweist.

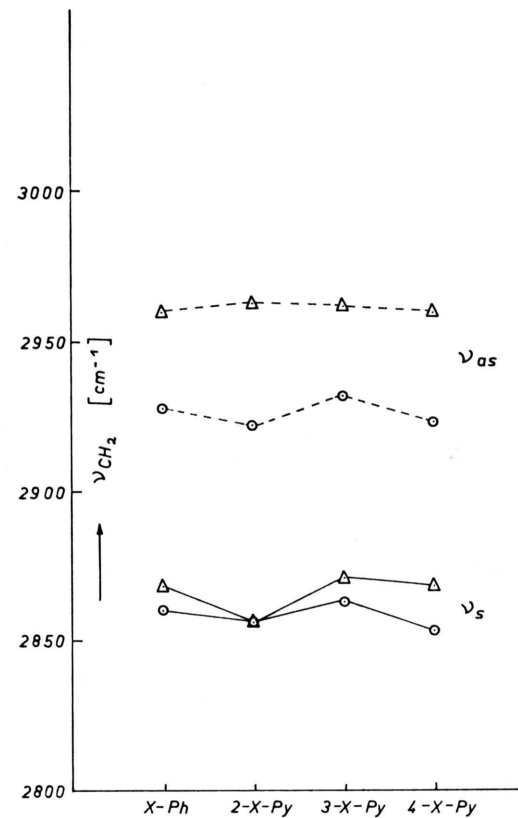
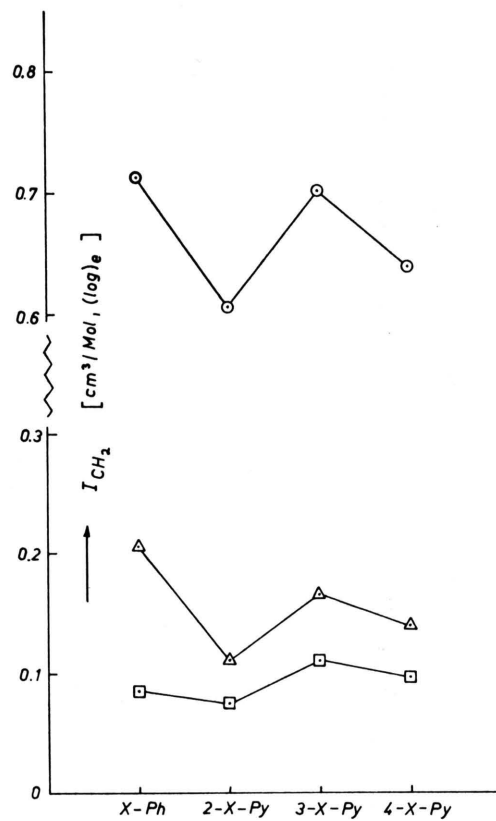
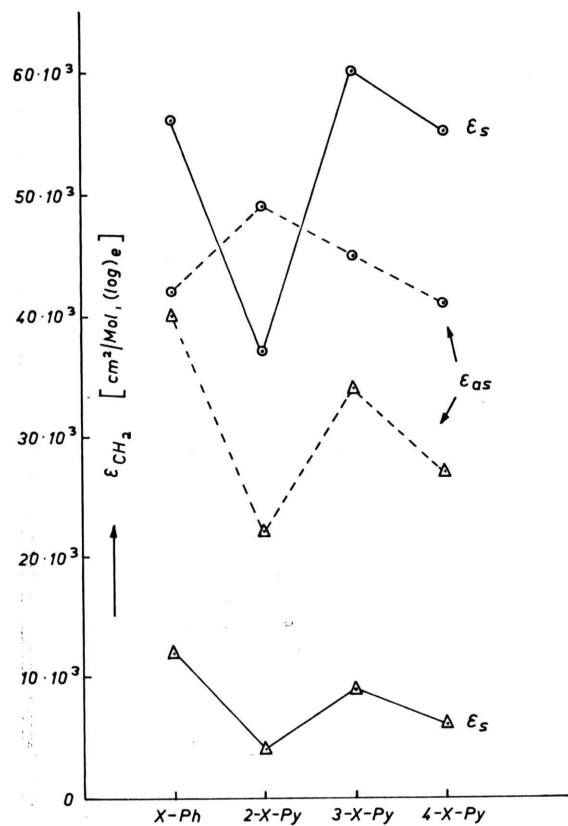
4. Auffallend ist weiterhin die Änderung des Intensitätsverhältnisses $I_{as, NH_2}/I_{s, NH_2}$ in den von uns untersuchten primären Aminen. Während bei den Aminopyridinen $I_s > I_{as}$ und bei Anilin $I_s \approx I_{as}$, wird bei Benzylamin und den Aminomethylpyridinen $I_s < I_{as}$. Dieser Intensitätswechsel wurde bereits von MASON¹⁴, KRUEGER¹⁵ und YAGUDAEV et al.¹⁶ bei einer Reihe von primären Aminen beobachtet und von KRUEGER¹⁵ gedeutet. Die Intensität der NH_2 -Valenzschwingungen setzt sich danach im Falle der symmetrischen Schwingungen aus drei Beiträgen zusammen:

a) der Änderung des konventionellen NH -Bindungsmoments während der Schwingung (Beitrag a_s),

¹⁴ S. F. MASON, J. Chem. Soc. **1958**, 3619.

¹⁵ P. J. KRUEGER, Can. J. Chem. **40**, 2300 [1962].

¹⁶ M. R. YAGUDAEV, E. M. POPOV, I. P. YAKOVLEV u. JU. N. SEJNKER, Bull. Acad. Sci., SSSR, Ser. Chim. **1964**, 1189.



Position des Substituenten X

- \circ = CH_2NH_2
- Δ = CH_2Cl
- \square = CH_2CN

Abb. 6. Absorptionsdaten der Valenzschwingungen der Methylen-Gruppe in Abhängigkeit von der Stellung der Gruppe.

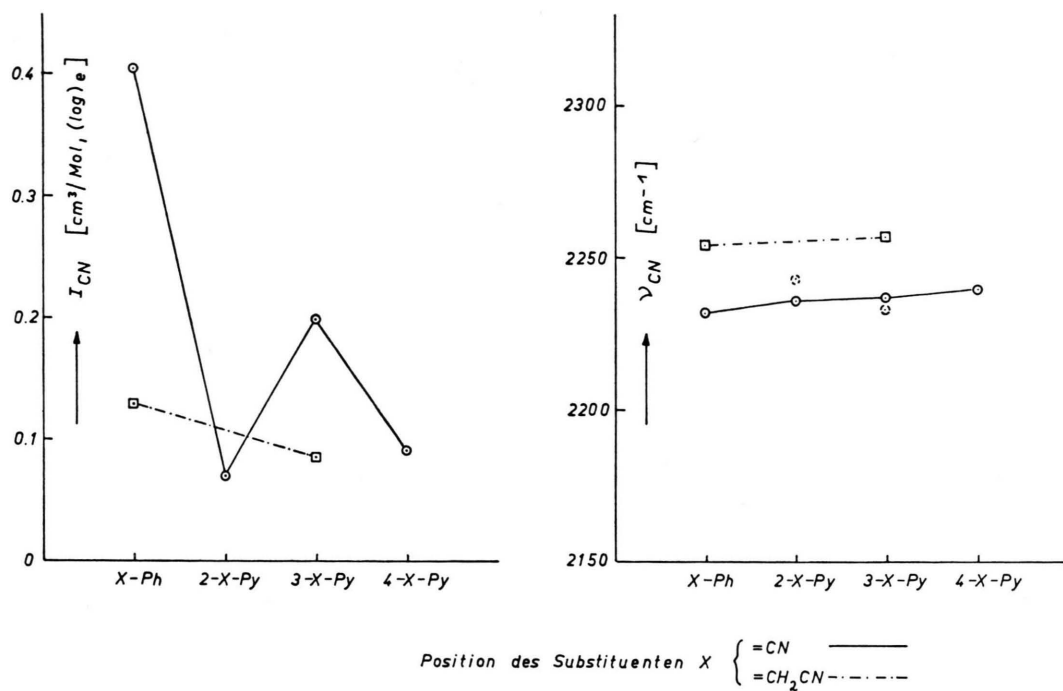


Abb. 7. Absorptionsdaten der Valenzschwingungen der Nitril-Gruppe in Abhängigkeit von der Stellung der Gruppe.

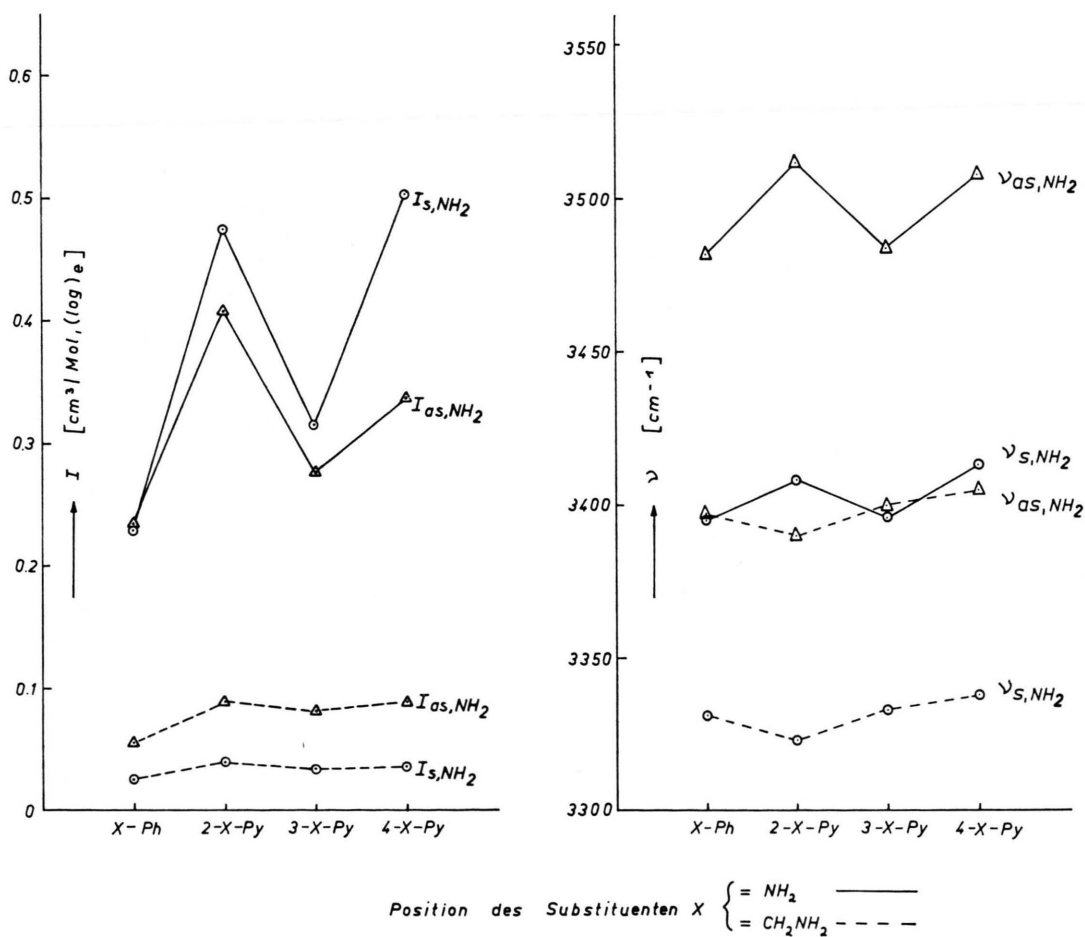


Abb. 8. Absorptionsdaten der Valenzschwingungen der Amino-Gruppe in Abhängigkeit von der Stellung der Gruppe.

b) der Änderung des Atomdipolmoments des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff der NH_2 -Gruppe während der Schwingung (Beitrag b)

c) der Änderung des π -Elektronenmoments des aromatischen Rings, verursacht durch die während der Schwingung auftretende Variation der Konjugation des einsamen Elektronenpaares mit den π -Elektronen des Rings (Beitrag c). Dieser Beitrag hängt stark von der Hybridisierung des N-Atoms ab. Er ist minimal für sp^3 -hybridisierte Stickstoffatome, und er erreicht ein Maximum, wenn das N-Atom sp^2 -hybridisiert ist.

Im Falle der antisymmetrischen NH_2 -Valenzschwingung trägt lediglich die Änderung des konventionellen Bindungsmoments (Beitrag $a_{\text{as}} > a_s$) zur Gruppenintensität bei¹⁵. Damit lassen sich die von uns beobachteten Änderungen von I_{as}/I_s erklären. Bei Benzylamin und den Aminomethylpyridinen ist der Stickstoff der NH_2 -Gruppe weitgehend sp^3 -hybridisiert¹⁷ und damit nach KRUEGER

$$a_{\text{as}} > a_s + b + c_{\text{min}} \quad \text{bzw.} \quad I_{\text{as}}/I_s > 1.$$

Bei Anilin sind die Beiträge in beiden Fällen ungefähr gleich:

$$a_{\text{as}} \approx a_s + b + c \quad \text{oder} \quad I_{\text{as}}/I_s \approx 1.$$

Durch die saugende Wirkung des Heteroatoms wird die Hybridisierung¹⁷ des Stickstoffatoms der NH_2 -Gruppe so weit in Richtung sp^2 verschoben, daß der Beitrag c beträchtlich an Bedeutung gewinnt ($a_{\text{as}} < a_s + b + c_{\text{max}}$ oder $I_{\text{as}}/I_s < 1$).

In Abb. 9 sind sämtliche Gruppenintensitäten einander gegenübergestellt, und zwar haben wir als Ordinate die relativen Intensitätsänderungen

$$\Delta I \equiv \Delta I_{\text{Gr}, j, X} = \{ (I_{j-X-\text{Py}} - I_{X-\text{Ph}}) / I_{X-\text{Ph}} \} \cdot 100 (\%)$$

gewählt, während die Abszisse wiederum die jeweilige Position des Substituenten angibt. Die untersuchten Gruppen lassen sich offensichtlich in zwei verschiedene Klassen einteilen. Zur Klasse I gehören die Gruppen CH_3 , CH_2 und CN mit negativem ΔI ,

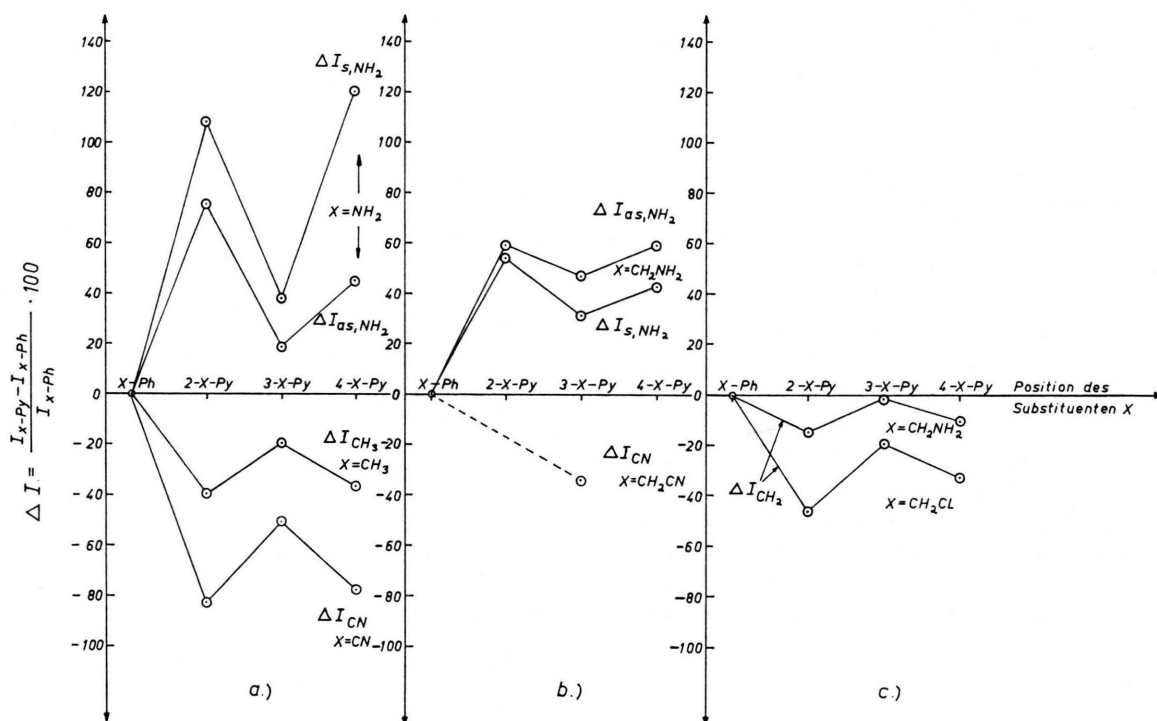


Abb. 9. Relative Änderung sämtlicher Gruppenintensitäten in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten:

- I_{Gr} in Verbindungen des Typs Ring-Gr,
- I_{Gr} in Verbindungen des Typs Ring- CH_2 -Gr,
- I_{CH_2} in Verbindungen des Typs Ring- CH_2 -Gr.

¹⁷ Die relativen Hybridisierungsänderungen lassen sich aus den Frequenzänderungen von ν_s und ν_{as} entnehmen (siehe Tab. 4).

zur Klasse II die Gruppe NH_2 mit positivem ΔI . Interessant ist es nun, in den beiden Klassen die Richtungen der konventionellen Bindungsdipolmomente der einzelnen Gruppen zu vergleichen. Zur einen Klasse (I) gehören nur Gruppen A_mB_n (Atom A liege dem Ring näher), deren Polarität $\text{A}^+ - \text{B}^-$ ist, wie zum Beispiel $\text{C}^+ - \text{H}^-$ in CH_2 und CH_3 , $\text{C}^+ - \text{N}^-$ in CN ; in der anderen Klasse (II) ist dagegen die Richtung des Bindungsdipolmoments $\text{A}^- - \text{B}^+$, wie $\text{N}^- - \text{H}^+$ in NH_2 . Da das Hetero-N-Atom in Pyridin bekanntlich ein Elektronenakzeptor ist, liegt die Vermutung nahe, daß auf Grund seiner Wirkung die Elektronendichteverteilung in den einzelnen Bindungssorbitalen verändert wird, und zwar dergestalt, daß Momente der Richtung $\text{A}^- - \text{B}^+$ induziert werden. Dies würde bei Gruppen der Klasse I zu einer Abnahme, bei Gruppen der Klasse II zu einer Zunahme der resultierenden Bindungsdipolmomente führen. Obwohl im allgemeinen, wie bereits erwähnt, kein einfacher Zusammenhang zwischen I_{Gr} und den Ableitungen der Bindungsdipolmomente und den Bindungsdipolmomenten selbst besteht, gilt möglicherweise allgemein: Die Gruppenintensität I_{Gr} nimmt als Folge der Elektronenakzeptorwirkung eines Heteroatoms ab, wenn die Polarität der in der Gruppe enthaltenen Bindungen $\text{A}^+ - \text{B}^-$ ist. I_{Gr} nimmt andererseits zu, wenn die Polarität $\text{A}^- - \text{B}^+$ ist. Der Betrag der relativen Änderung ΔI ist dabei abhängig von der Natur der Gruppe: wir finden, daß er in der Reihenfolge CH_2 und CH_3 , CN , NH_2 zunimmt.

Für obige Annahme spricht unseres Erachtens auch die Substituentenabhängigkeit der Gruppenintensitäten einiger disubstituierter aliphatischer und aromatischer Verbindungen. So fand man beispielsweise bei substituierten Phenolen^{18, 19} und bei substituierten aliphatischen Alkoholen²⁰ eine Zunahme von I_{OH} ²¹, bei substituierten Anilinen^{15, 22, 23} eine Zunahme von $I_{\text{s, NH}_2}$ und $I_{\text{as, NH}_2}$ mit wachsendem σ -Parameter, d. h. zunehmender Akzeptorwirkung des Substituenten, bei substituierten Toluolen^{3, 5}

eine Abnahme von I_{CH} , bei substituierten Benzonitrilen²³⁻²⁵ und Acetonitrilen²⁶ eine Abnahme von I_{CN} und bei substituierten Acetophenonen²⁷ sowie bei Amiden des Typs R-CONH_2 ²⁸ eine Abnahme von I_{CO} mit zunehmenden σ -Parametern.

Die bei beiden Klassen von Gruppen auftretende starke Alternierung der Gruppenintensitäten deutet auf einen π -Elektroneneffekt hin. Es sei an dieser Stelle auf eine Parallelität zwischen der π -Elektronendichte an den C-Atomen des Rings im unsubstituierten Pyridin und den Gruppenintensitäten hingewiesen. Nach MO-Rechnungen von COULSON²⁹ hat Pyridin folgende π -Elektronendichteverteilung:



Je kleiner nun die π -Elektronendichte am C-Atom, desto kleiner ist möglicherweise seine Wirkung (zum Beispiel über Feldeffekt, veränderte Abschirmung) auf die Gruppe und desto kleiner das induzierte Moment $\text{A}^- - \text{B}^+$ in der Gruppe. Bei Gruppen der Klasse I führt dies wiederum zu einer Verkleinerung des Bindungsdipolmoments und damit eventuell zu einer Abnahme der Gruppenintensität. Bei Gruppen der Klasse II tritt eine Momentzunahme und Intensitätserhöhung auf. Die Intensitätsänderungen sind im allgemeinen in 2-Stellung stärker als in 4-Stellung. Daraus kann unter anderem gefolgert werden, daß neben dem stark alternierenden Effekt ein Reichweiteeffekt eine gewisse Rolle spielt.

Das Einfügen einer CH_2 -Gruppe zwischen dem aromatischen Ring und der funktionellen Gruppe Gr hat folgende Auswirkungen:

- Die Absolutwerte von I_{Gr} sind bei Verbindungen des Typs $\text{Ph-CH}_2\text{-Gr}$ kleiner als bei Ph-Gr .
- Die relativen Intensitätsänderungen ΔI_{Gr} sind kleiner, d. h. die Wirkung des Hetero-N-Atoms auf I_{Gr} wird abgeschwächt.

Die Ursachen dieser beiden Effekte dürften in der

¹⁸ P. J. STONE u. H. W. THOMPSON, *Spectrochim. Acta* **10**, 17 [1957].

¹⁹ T. L. BROWN, *J. Phys. Chem.* **61**, 820 [1957].

²⁰ H. HART, in T. L. BROWN, *Chem. Rev.* **58**, 581 [1958].

²¹ Unter I_{Gr} sind jeweils die Intensitäten der in der Gruppe lokalisierten Valenzschwingungen zu verstehen.

²² S. CALIFANO u. R. MOCCIA, *Gazz. Chim. Ital.* **87**, 58 [1957].

²³ P. J. KRUEGER u. H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. London A* **250**, 22 [1959].

²⁴ H. W. THOMPSON u. G. STEEL, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1451 [1956].

²⁵ P. SENSI u. G. GALLO, *Gazz. Chim. Ital.* **85**, 235 [1955].

²⁶ P. SENSI u. G. GALLO, *Gazz. Chim. Ital.* **85**, 224 [1955].

²⁷ H. W. THOMPSON, R. W. NEEDHAM u. D. JAMESON, *Spectrochim. Acta* **9**, 208 [1957].

²⁸ J. F. REGAN, T. L. BROWN, R. E. SCHEUTZ u. J. C. STERNBERG, in T. L. BROWN: *Chem. Rev.* **58**, 581 [1958].

²⁹ C. A. COULSON, *Valence*, Oxford Univ. Press, London 1952. Siehe auch: A. VEILLARD u. G. BERTHIER, *Theor. Chim. Acta* **4**, 347 [1966].

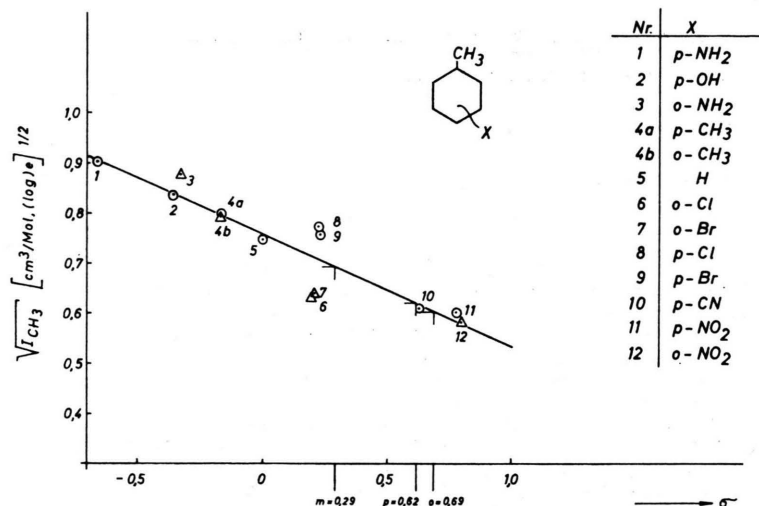


Abb. 10. Korrelation zwischen der Quadratwurzel aus den Gruppenintensitäten I_{CH_3} und den σ -Parametern bei einigen ortho- und parasubstituierten Toluolderivaten. Eine derartige Beziehung wurde bei parasubstituierten Toluolderivaten bereits publiziert⁵. Die σ -Werte der ortho-Substituenten wurden der Literatur^{15, 23} entnommen.

Nr.	X
1	p-NH ₂
2	p-OH
3	o-NH ₂
4a	p-CH ₃
4b	o-CH ₃
5	H
6	o-Cl
7	o-Br
8	p-Cl
9	p-Br
10	p-CN
11	p-NO ₂
12	o-NO ₂

unterbrochenen Konjugation und in der größeren Entfernung der Gruppe Gr vom Hetero-N-Atom zu suchen sein. Die Gruppenintensitäten I_{CH_2} verhalten sich ebenso wie die der CH_3 -Gruppe; sie nehmen mit zunehmender Akzeptorwirkung der Gruppe Gr ab.

Abschließend wollen wir versuchen, die Wirkung des Hetero-N-Atoms auf die Elektronendichteverteilung in den einzelnen Positionen quantitativ zu erfassen und mit Hilfe der Gruppenintensitäten dem Heteroatom Substituentenparameter zuzuordnen. Wie bereits erwähnt, existiert bei verschiedenen Reihen von disubstituierten Benzolderivaten ein funktionaler Zusammenhang zwischen den Gruppenintensitäten I_{Gr} und den HAMMETTSchen Substituentenparametern σ ; dies ist am Beispiel von ortho-³ und parasubstituierten⁵ Toluolderivaten in Abb. 10 gezeigt. Faßt man nun das Heteroatom in monosubstituierten Pyridinderivaten als zweiten Substituenten auf und geht beispielsweise mit der gemessenen Intensität I_{CH_3} des 4-Methyl-Pyridins in die lineare Beziehung zwischen der Quadratwurzel³⁰ aus I_{CH_3} und σ ein, so kann man aus Abb. 10 rein formal für das

Hetero-N-Atom eine HAMMETT-Konstante $\sigma_{N, para}$ ermitteln. Die auf diese Weise erhalten Substituentenparameter σ_N sind in Tab. 5 zusammengestellt. Da die lineare Beziehung zwischen $\sqrt{I_{CH_3}}$ und σ nur bedingt erfüllt ist, wie aus Abb. 10 ersichtlich, sind diese σ_N -Parameter mit einem hohen Fehler behaftet. Wir haben dieses Verfahren auch auf die anderen untersuchten Gruppen angewandt. Die für jede Position ermittelten σ -Werte stimmen erstaunlich gut überein. Ihre Mittelwerte sind ebenfalls in Tab. 5 aufgeführt; das Fehlerintervall sollte nicht wesentlich mehr als $\pm 0,10$ betragen. Welche Bedeutung diesen aus Intensitätsmessungen abgeleiteten Substituentenparametern des Hetero-N-Atoms in Pyridin zukommt, bleibt abzuwarten.

$\sigma_{N, ortho}$	$\sigma_{N, meta}$	$\sigma_{N, para}$	Herkunft der σ -Werte
0,69	0,29	0,62	I_{CH_3}
$0,68 \pm 0,10$	$0,33 \pm 0,10$	$0,66 \pm 0,10$	Mittel aus: I_{CH_3}, I_{CN} $I_{s, NH_2}, I_{as, NH_2}$

Tab. 5. Substituentenparameter des Hetero-N-Atoms in Pyridin.

³⁰ Nach Berechnungen von BROWN³¹ existiert eine lineare Beziehung zwischen \sqrt{I} und σ .

³¹ T. L. BROWN, J. Phys. Chem. **64**, 1178 [1960].