

ermittelten Wert der Bildungsentropie eine Transportwärme von  $Q^* = 14,0$  kcal bzw. 0,61 eV ergibt. Der Vergleich mit dem aus der Oberflächenstruktur abgeschätzten Wert  $Q^* = 5,6$  kcal bzw. 0,25 eV läßt

dabei den letzteren Wert wahrscheinlicher erscheinen. Dabei sei darauf hingewiesen, daß diese Werte nur einer Abschätzung, nicht aber einer direkten experimentellen Bestimmung entspringen.

## IR-Untersuchungen heterocyclischer Verbindungen

### I. Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen einiger unsubstituierter heterocyclischer Fünfringe des Typs $C_4H_4X$ und deren Benzologen

R. JOECKLE, E. LEMPERLE und R. MECKE

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofergesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 22 a, 395—402 [1967]; eingegangen am 6. Dezember 1966)

Die CH-Intensitäten heterocyclischer Fünfringe sind bedeutend kleiner als die der entsprechenden homocyclischen Verbindungen. Die Intensitäten nehmen bei den einfachen Fünfringen ( $C_4H_4X$ ) in der Reihenfolge  $X=S, NH, O$  ab, bei deren Benzologen ( $C_8H_6X$  und  $C_{12}H_8X$ ) in der Reihenfolge  $NH, S, O$ . Die Intensitätsabnahme ist von einer Verschiebung des Bandenschwerpunktes der CH-Valenzschwingungen ins Kurzwellige begleitet. Durch Einbau weiterer Hetero-N-Atome in den Ring werden die Effekte auf  $I_{CH}$  und  $\bar{\nu}_{CH}$  verstärkt. Es wurde versucht, die beobachteten Resultate sowohl durch Änderung des Hybridisierungsverhältnisses in den CH-Orbitalen als auch durch die unterschiedliche Elektronen-Saugwirkung der Heteroatome und die damit verbundene geänderte Ladungsverteilung im Molekül qualitativ zu erklären.

Durch systematische Intensitätsmessungen der aromatischen CH-Valenzschwingungen von Benzol und Benzolderivaten konnten Substituenteneffekte auf die CH-Bindung quantitativ erfaßt werden<sup>1—6</sup>. Darüber hinaus zeigte es sich, daß die integralen CH-Intensitäten ( $I_{CH}$ ) in diesen Verbindungen sich aus voneinander unabhängigen Beiträgen der einzelnen CH-Bindungen additiv zusammensetzen<sup>4, 7</sup>. Im unsubstituierten Benzol ergibt sich als CH-Bindungsintensität ein Wert von  $I_B = 0,099 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ <sup>7</sup>.

In diesem Zusammenhang erhob sich die Frage, welchen Einfluß Ring-Heteroatome auf die Gruppenintensitäten der  $CH_{ar}$ -Valenzschwingungen ausüben. Die Lösung dieses Problems wurde zunächst durch Messungen an Pyridin und dessen Derivaten versucht<sup>8—10</sup>. Dabei fand man für die CH-Intensität von Pyridin einen Wert von  $I_{CH, Py} = 0,48_2$ . Nach

diesem Resultat sollte das N-Heteroatom keinen nachweisbaren Einfluß auf die CH-Bindungsintensitäten in Pyridin haben, da ein Wert von  $0,49_5$  ( $5 \times I_B$ ) zu erwarten ist, wenn die CH-Bindungsintensität in Benzol auch für Pyridin gilt. Andererseits liegt die Vermutung nahe, daß die Übereinstimmung beider Werte auf einem numerischen Zufall beruht. Dafür sprechen die Ergebnisse, die man bei der Auswertung der einzelnen Banden des Pyridinspektrums erhält<sup>8</sup>, die sehr geringe Intensität von Pyridin-N-oxid<sup>11</sup> sowie die CD-Intensitäten teilweise deuterierter Pyridins<sup>12</sup>.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird das Verhalten weiterer heterocyclischer Systeme, wie Thiophen, Pyrrol, Furan, deren Benzologe sowie Substanzen mit mehreren Heteroatomen studiert. Bei diesen Verbindungen ist der aromatische Charakter

<sup>1</sup> E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem. 65, 362 [1961].

<sup>2</sup> E. D. SCHMID, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67, 39 [1963].

<sup>3</sup> E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta 22, 1615 [1966].

<sup>4</sup> E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta 22, 1621 [1966].

<sup>5</sup> E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, Spectrochim. Acta 22, 1633 [1966].

<sup>6</sup> E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta 22, 1659 [1966].

<sup>7</sup> F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta 21, 1287 [1965].

<sup>8</sup> E. D. SCHMID u. R. JOECKLE, Spectrochim. Acta 22, 1645 [1966].

<sup>9</sup> R. JOECKLE, E. D. SCHMID u. R. MECKE, Z. Naturforschg. 21 a, 1906 [1966].

<sup>10</sup> R. JOECKLE u. R. MECKE, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.

<sup>11</sup> Die CH-Intensität von Pyridin-N-oxid beträgt ca.  $0,15 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ; sie ist noch erheblich kleiner als diejenige von Nitrosobenzol (ca.  $0,25 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ). R. JOECKLE, unveröffentlichte Messungen.

<sup>12</sup> Erste Messungen deuterierter Pyridinisotope zeigen unterschiedliche Bindungsintensitäten in den einzelnen Stellungen. E. D. SCHMID, private Mitteilung.



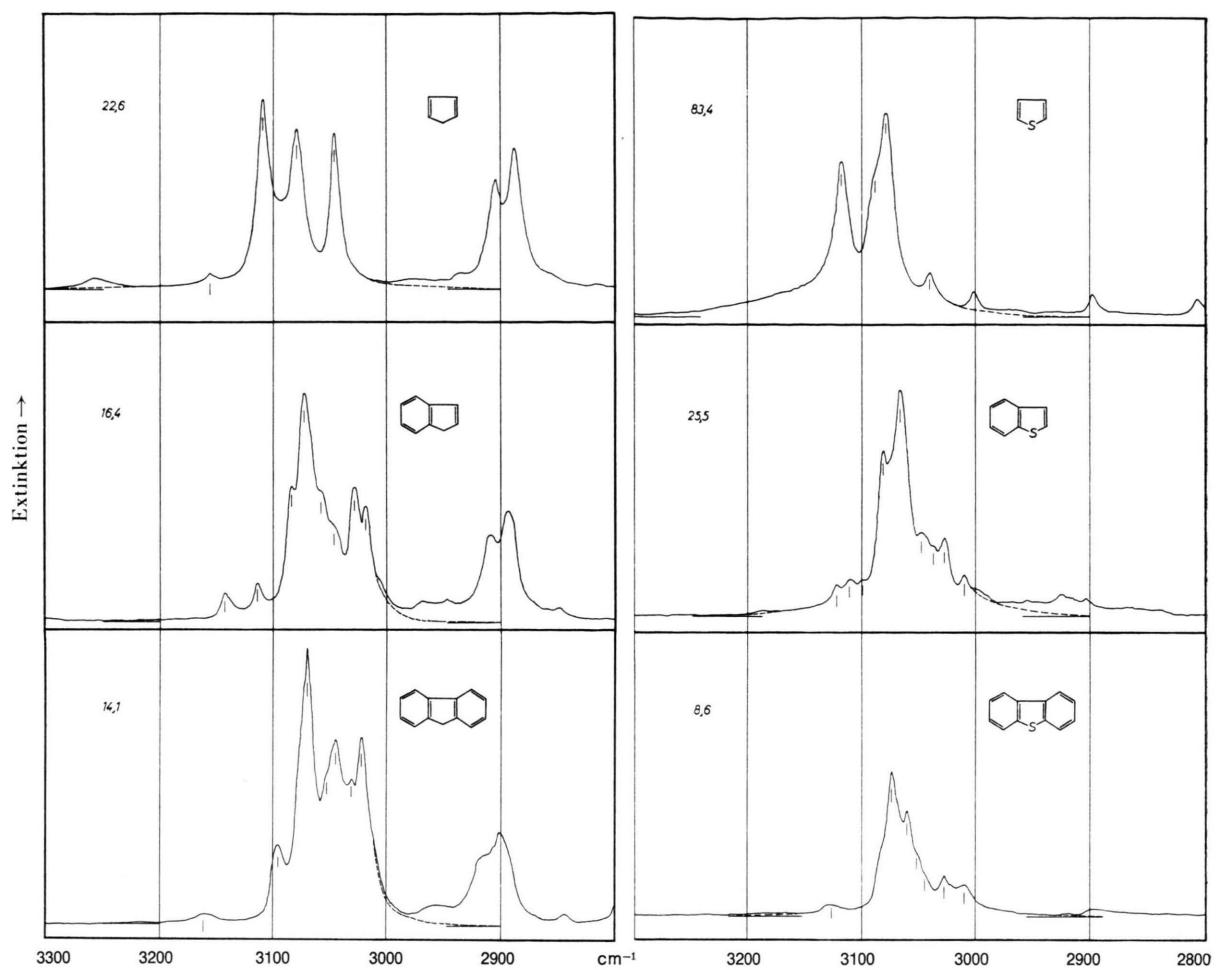


Abb. 1. Absorptionsspektren der CH-Valenzschwingungen einiger homocyclischer und heterocyclischer Fünfringe ( $C_4H_4X$ ) und deren Benzologen.

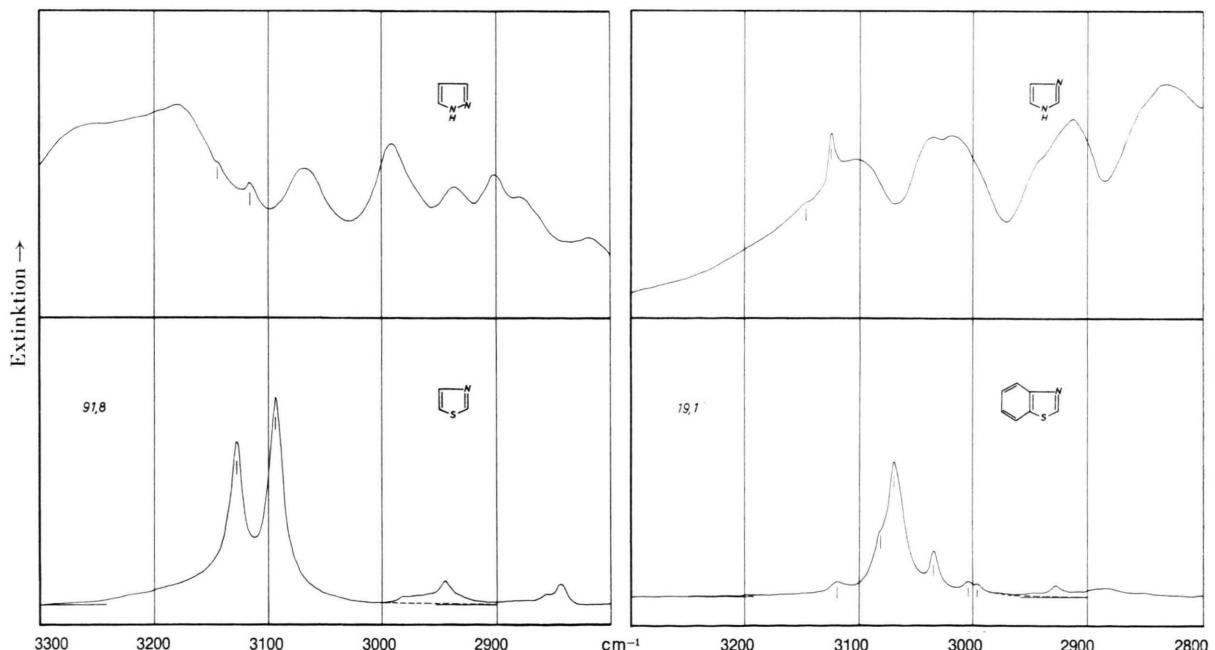
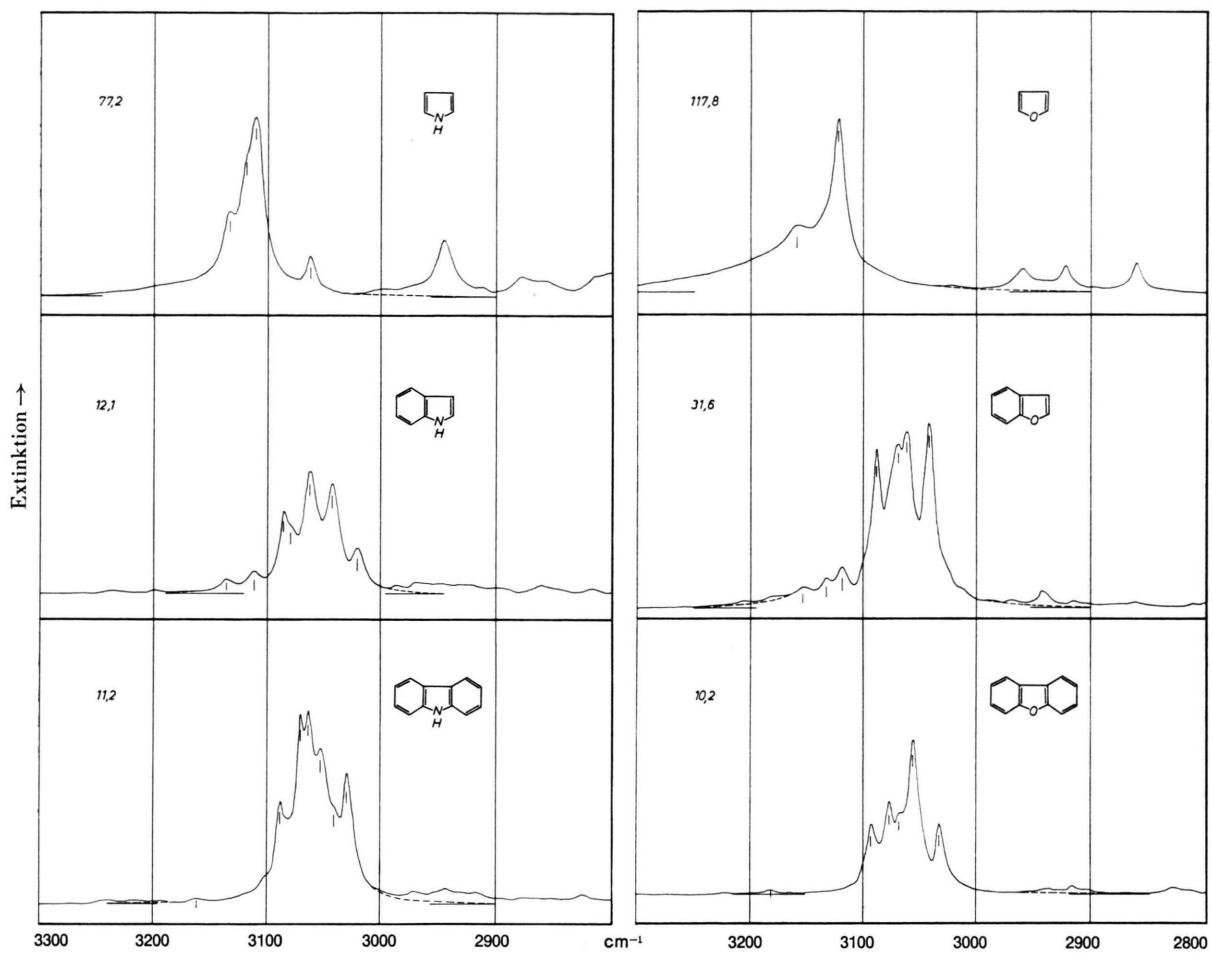
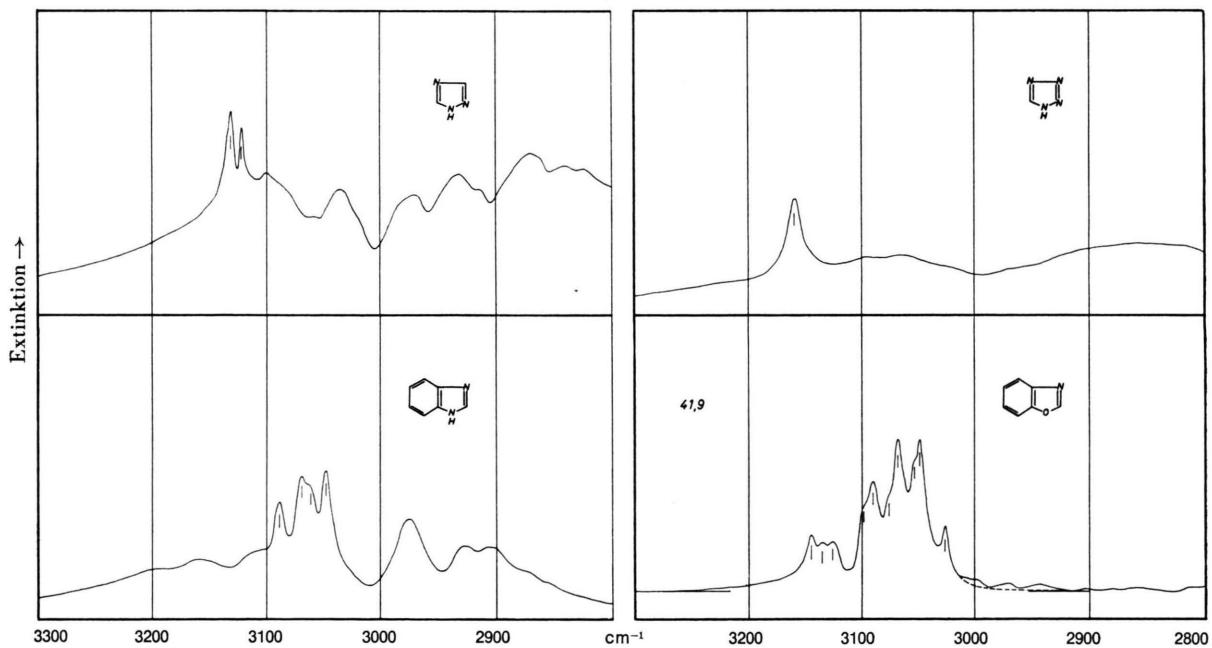


Abb. 2. Absorptionsspektren der CH-Valenzschwingungen heterocyclischer Fünfringe mit mehreren Heteroatomen sowie deren Benzologen.



Ordinate linear in Extinktion. Die Zahlen geben den Wert des Produktes aus Konzentration ( $N$ ) und Schichtdicke ( $Z$ ) in  $10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$  an.



Ordinate linear in Extinktion. Die Zahlen geben den Wert des Produktes aus Konzentration ( $N$ ) und Schichtdicke ( $Z$ ) in  $10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$  an.

weitgehend erhalten, wenngleich er in der Reihenfolge Thiophen, Pyrrol, Furan abnimmt<sup>13, 14</sup>, so daß ein Vergleich mit Benzol und Pyridin angängig sein dürfte.

### Experimentelles

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Gitterspektrophotometer IR 9 bei einem spektralen Spaltbreiteäquivalent von weniger als  $1\text{ cm}^{-1}$  in Extinktion aufgenommen. Die Reinheit der untersuchten Substanzen, handelsübliche Präparate der Firmen Fluka und Schuchardt, betrug 97 bis 100%; soweit erforderlich, reinigten wir die Verbindungen unmittelbar vor der Messung durch Destillation oder Umkristallisation. Sämtliche Messungen erfolgten in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. Die Konzentration  $N$  der Lösungen lag zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  und  $1 \cdot 10^{-6}\text{ Mol/cm}^3$ . Die Schichtdicke  $Z$  der verwendeten Infrasil-Festküvetten variierte zwischen 0,500 und 5,000 cm.

### Meßergebnisse

Die Spektren der untersuchten homocyclischen und heterocyclischen Verbindungen sind in Abb. 1 und 2 in Extinktion wiedergegeben. Die Wellenzahlen der mit Strichen markierten Banden sind in Tab. 1, Spalte 4, verzeichnet; ihr Fehlerintervall dürfte  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$  nicht überschreiten, da wir vor jeder Messung das Gerät mit Hilfe der  $\nu_2$ -Rotations schwingungsbande von Methan<sup>15</sup> geeicht und die Reproduzierbarkeit (besser als  $1\text{ cm}^{-1}$ ) durch Testmessungen geprüft haben.

Die einfachen Fünfringe können als weitgehend planar betrachtet werden, wie Elektronenbeugungsmessungen und Mikrowellenspektren von Cyclopentadien<sup>16-18</sup>, Thiophen<sup>16, 19</sup>, Pyrrol<sup>16, 20</sup> und

Furan<sup>16, 21</sup> zeigen. Sie gehören damit zur Punktgruppe  $C_{2v}$  und sollten vier CH-Valenzschwingungen aufweisen, die sich – je zwei – auf die beiden ebenen Schwingungsrassen  $A_1$  und  $B_1$  verteilen. Wir ordnen die in Tab. 1 aufgeführten Wellenzahlen CH-Valenzschwingungen zu. Eine Zuordnung der in Klammern gesetzten Werte ist nicht mit Sicherheit möglich. Es dürfte sich hier um Ober- bzw. Kombinationsschwingungen handeln, die jedoch bei der Bestimmung der integralen Intensität mit einbezogen werden müssen<sup>7</sup>. Die Übereinstimmung der  $\nu_{\text{CH}}$ -Werte mit Literaturangaben kann bei Cyclopentadien<sup>22</sup>, Thiophen<sup>23, 24</sup>, Pyrrol<sup>25, 26</sup> und Furan<sup>27</sup> als durchaus befriedigend angesehen werden, wenn man berücksichtigt, daß die Literaturdaten unter bedeutend ungünstigeren apparativen Bedingungen – NaCl- bzw.  $\text{CaF}_2$ -Prismengeräte – gewonnen wurden und daß sich die Literaturwerte vorwiegend auf Messungen in flüssiger Phase beziehen, die i. allg. kleinere  $\nu_{\text{CH}}$ -Werte liefern<sup>10</sup>. Lediglich die von THOMPSON<sup>23</sup> mitgeteilten Wellenzahlen für Furan weichen stärker von unseren Werten ab. Da aus dieser Arbeit nicht hervorgeht, unter welchen experimentellen Bedingungen diese Daten erhalten wurden, ist uns eine Stellungnahme nicht möglich.

Bei den Fünfringen mit mehreren Heteroatomen treten ganz erhebliche Schwierigkeiten auf. Di-, Tri- und Tetrazole lösen sich in Tetrachlorkohlenstoff sehr schlecht bzw. gar nicht; außerdem bilden sie NH...N-Assoziate. Die Spektren von 1,2,4-Triazol und 1,2,3,4-Tetrazol mußten daher in einer Mischung aus Aceton und Tetrachlorkohlenstoff (1:50) aufgenommen werden<sup>28</sup>. Da zusätzlich im Spektralgebiet von  $2800 - 3300\text{ cm}^{-1}$  zahlreiche Banden der assoziierten Moleküle auftreten<sup>29-31</sup>, ist die Zu-

<sup>13</sup> H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, 3. Aufl., S. 150 ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

<sup>14</sup> A. ALBERT, Chemie der Heterocyclen, S. 202 ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

<sup>15</sup> E. K. PLYLER, A. DANTI, L. R. BLAINE u. E. D. TIDWELL, J. Res. Nat. Bur. Stand. **64**, 29 [1960].

<sup>16</sup> V. SCHOMAKER u. L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1769 [1939].

<sup>17</sup> L. H. SCHARPEN u. V. W. LAURIE, J. Chem. Phys. **43**, 2765 [1965].

<sup>18</sup> V. W. LAURIE, J. Chem. Phys. **24**, 635 [1956].

<sup>19</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN-NYGAARD u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Mol. Spectr. **7**, 58 [1961].

<sup>20</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **24**, 720 [1956].

<sup>21</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, W. B. DIXON, L. HANSEN-NYGAARD, J. RASTRUP-ANDERSEN u. M. SCHOTTLÄNDER, J. Mol. Spectr. **9**, 124 [1962].

<sup>22</sup> H. P. FRITZ u. L. SCHLÄFER, Spectrochim. Acta **21**, 211 [1965].

<sup>23</sup> H. W. THOMPSON u. R. B. TEMPLE, Trans. Faraday Soc. **41**, 27 [1945].

<sup>24</sup> M. RICO, J. M. ORZA u. J. MORCILLO, Spectrochim. Acta **21**, 689 [1965].

<sup>25</sup> R. C. LORD u. F. A. MILLER, J. Chem. Phys. **10**, 328 [1942].

<sup>26</sup> E. MILONE u. E. BORELLO, in A. MANGINI, Advances in Mol. Spectroscopy II, p. 885, Pergamon Press, Oxford 1962.

<sup>27</sup> R. MECKE u. F. LANGENBUCHER, Infrarotspektren ausgewählter chemischer Verbindungen, Ser. Nr. 1573, Heyden & Son Ltd., London 1965.

<sup>28</sup> Die Tatsache, daß bereits geringe Mengen von Aceton ausreichen, um die beiden Verbindungen zu lösen, beruht u. E. darauf, daß die Assoziation zwischen gleichen Molekülen teilweise aufgehoben wird und sich mit Aceton NH...O-Brücken bilden (siehe auch<sup>29</sup>).

<sup>29</sup> N. JOOP u. H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem. **66**, 541 [1962].

<sup>30</sup> W. LUCK, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 485 [1963].

<sup>31</sup> W. LUCK, in Fortschr. Chem. Forsch. **4**, 653 [1965].

ordnung der CH-Valenzschwingungen bei diesen Verbindungen erheblich erschwert. In Analogie zu den Spektren der Fünfringe von Abb. 1 glauben wir als sicher annehmen zu können, daß die relativ scharfen Banden oberhalb  $3100 \text{ cm}^{-1}$  CH-Valenzschwingungen entsprechen. Die  $\nu_{\text{CH}}$ -Werte von Thiazol liegen im erwarteten Bereich<sup>32</sup>.

In den Spektren der untersuchten Benzologen (Abb. 1 u. 2) liegen die intensivsten Banden erwartungsgemäß<sup>1, 2, 5, 7</sup> zwischen  $3000$  und  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . Ob die Banden über  $3100 \text{ cm}^{-1}$  den im Fünfring lokalisierten CH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind oder ob es sich um Ober- und Kombinationsschwingungen handelt, konnte nicht geklärt werden. Ungeachtet dieser Tatsache haben wir auch in diesem Fall über den ganzen Bereich integriert.

Neben den Wellenzahlen  $\nu_{\text{CH}}$  haben wir den Spektren die Maximalextinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{\text{CH}}$ , die Bandenschwerpunkte

$$\bar{\nu}_{\text{CH}} = \sum_i \varepsilon_i \nu_i / \sum_i \varepsilon_i$$

und die integralen Intensitäten  $I_{\text{CH}}$ <sup>33</sup> entnommen. Diese Werte sind für die einzelnen Verbindungen in Tab. 1 zusammengestellt. Die aufgeföhrten Intensitätsdaten sind Mittelwerte aus mehreren Messungen mit mindestens drei verschiedenen Konzentrationen und je zwei bis drei Schichtdicken. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung wurde in früheren Arbeiten gegeben<sup>2, 8, 36</sup>. Da bei den untersuchten heterocyclischen Verbindungen eine Abtrennung von aliphatischen CH-Valenzschwingungen entfällt, sollte das Fehlerintervall der  $I_{\text{CH}}$ -Werte  $\pm 10\%$  nicht überschreiten.

## Diskussion

Um Aussagen über den Einfluß von O, NH, S auf die Elektronendichteverteilung heterocyclischer Sy-

steme mit Hilfe von Messungen der Gesamtintensitäten der CH-Valenzschwingungen des Rings machen zu können, ist es erforderlich, die Intensitätsdaten mit den Werten entsprechender homocyclischer Verbindungen zu vergleichen. Als Bezugssubstanz für einfache heterocyclische Fünfringe sollte sich das Cyclopentadienyl-Anion am besten eignen, da es infolge seines  $\pi$ -Elektronensextetts vollständig aromatisch und seine Molekülgometrie derjenigen von Thiophen, Pyrrol und Furan etc. ähnlicher ist als die von Benzol. In reiner Form ist das Anion jedoch nicht zugänglich, sondern nur in Koordinationsverbindungen wie z. B. in Dicyclopentadienyl-Eisen (Ferrocen). Der Einfluß des Zentralatoms auf die CH-Intensitäten ist bisher nicht untersucht worden, so daß diese Verbindungen zum Intensitätsvergleich nicht herangezogen wurden.

Wir haben daher auf Cyclopentadien zurückgegriffen. Seine Bindungslängen und vor allem Winkel<sup>16–18</sup> stimmen eher mit denen der heterocyclischen Fünfringe überein als die von Benzol. Die cyclische Konjugation ist zwar durch die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die keine  $\pi$ -Elektronen besitzt, unterbrochen, aber Messungen an Benzol-<sup>1–6</sup>, Pyridin-<sup>8</sup> und Thiophenderivaten<sup>37</sup> haben jedoch gezeigt, daß die CH-Intensitäten in erster Näherung unabhängig von (substituentenbedingten) Änderungen des  $\pi$ -Elektronensystems sind. Auch die Elektronenakzeptorwirkung der Methylengruppe dürfte sich nicht wesentlich von derjenigen der  $\text{CH}^\ominus$ -Gruppe im Cyclopentadienyl-Anion unterscheiden.

Die heterocyclischen Verbindungen vom Indol- und Carbazoltyp haben wir mit Inden bzw. Fluoren verglichen. In Tab. 1 sind die Bezugssubstanzen mit a, b und c bezeichnet.

Aus dieser Tabelle lassen sich folgende Punkte entnehmen:

die  $k$  Normalkoordinaten der CH-Valenzschwingungen. — In früheren Arbeiten<sup>3, 6, 35</sup> konnte gezeigt werden, daß unter gewissen Voraussetzungen die Intensitäten  $I_{\text{CH}}$  nicht nur den Quadraten der Ableitungen der CH-Bindungsdipolmomente nach den zugehörigen Dehnungsnormalkoordinaten  $(\partial \mu_j / \partial R_j)$ , sondern den Quadraten der CH-Bindungsdipolmomente  $\mu_j$  selbst proportional sind.

<sup>34</sup> E. B. WILSON JR., J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

<sup>35</sup> R. JOECKLE, Dissertation, Freiburg 1964.

<sup>36</sup> E. D. SCHMID, F. LANGENBUCHER u. H. W. WILSON, Spectrochim. Acta **19**, 835 [1963].

<sup>37</sup> R. JOECKLE, E. LEMPERLE u. R. MECKE, Z. Naturforschg. **22 a**, 403 [1967].

<sup>32</sup> J. CHOUTEAU, G. DAVIDOVICS, J. METZGER u. A. BONZOM, Spectrochim. Acta **22**, 719 [1966].

<sup>33</sup> Unter der Intensität  $I_{\text{CH}}$  verstehen wir die Gesamtintensität aller aromatischen CH-Valenzschwingungen. Nach WILSON, DECIUS und CROSS<sup>34</sup> gilt:

$$I_{\text{CH}} = \sum_k \varepsilon_{\lambda k} d\lambda_k = \sum_k I_k = \frac{N_L}{3} \frac{\pi}{c^2} \sum_k \lambda_k^2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)^2 [\text{cm}^3/\text{Mol}]$$

$\varepsilon_{\lambda}$  [ $\text{cm}^2/\text{Mol}$ ]: Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $\lambda$  [ $\text{cm}$ ];  $N_L$  [ $\text{Mol}^{-1}$ ]: Loschmidttsche Zahl;  $c$  [ $\text{cm/sec}$ ]: Lichtgeschwindigkeit;  $(\partial \mu / \partial Q_k)$  [ $\text{cm}^5/\text{sec}^2$ ]: Änderung des molekularen Dipolmoments  $\mu$  [ $\text{g}^{1/2} \text{cm}^{5/2} \text{sec}^{-1}$ ] hinsichtlich der Änderung der Normalkoordinate  $Q_k$  [ $\text{g}^{1/2} \text{cm}$ ]  
einer CH-Valenzschwingung. Die Summation erfolgt über

lfd. Nr.	Verbindung Name	X	$\nu_{\text{CH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{Mol}$ (log <sub>e</sub> )	$I_{\text{CH}}$ $\text{cm}^3/\text{Mol}$ (log <sub>e</sub> )	$N \cdot Z \cdot 10^6$ $\text{Mol}/\text{cm}^2$	Integrations- grenzen $\text{cm}^{-1}$
I. Einfache heterocyclische Fünfringe (Abb. 1, obere Reihe)								
a	Cyclopentadien	CH <sub>2</sub>	3045 3078 3107 (3154)	3079	55 56 66 6	0,38 <sub>2</sub>	22,6	2900—3300
1	Thiophen	S	(3039) 3078 3087 sh 3117	3089	4 19 14 15	0,12 <sub>5</sub>	83,4	2900—3350
2	Pyrrol	NH	(3062) 3110 3118 sh 3132	3113	4 19 14 9	0,08 <sub>6</sub>	77,2	2900—3310
3	Furan	O	3122 3158	3133	12 5	0,07 <sub>1</sub>	117,8	2900—3400
II. 2,3-Benzo-heterocyclen (Abb. 1, mittlere Reihe)								
b	Inden	CH <sub>2</sub>	3018 3028 3047 sh 3057 sh 3072 3083 sh 3113 (3141)	3059	55 65 47 63 110 66 18 14	0,60 <sub>9</sub>	16,4	2900—3250
4	Benzothiophen (Thionaphthen)	S	3009 3026 3035 sh 3046 sh 3065 3080 3099 sh 3110 (3121)	3062	13 24 22 26 71 51 11 11 10	0,38 <sub>0</sub>	25,5	2900—3250
5	Indol	NH	3020 3043 3062 3079 sh 3085 3112 (3136)	3065	30 73 81 45 55 15 10	0,47 <sub>2</sub>	12,1	2950—3190
6	Benzofuran (Cumaron)	O	3041 3060 3068 sh 3087 3117 3132 (3152)	3071	47 45 41 40 10 7 5	0,32 <sub>1</sub>	31,6	2900—3250
III. 2,3,4,5-Dibenzo-heterocyclen (Abb. 1, untere Reihe)								
c	Fluoren	CH <sub>2</sub>	3022 3032 sh 3045 3052 sh 3069 3095 (3160)	3051	106 82 104 85 155 45 6	0,87 <sub>4</sub>	14,1	2900—3250

Tab. 1.

lfd. Nr.	Verbindung Name	X	$\nu_{\text{CH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^2/\text{Mol}$ (log <sub>e</sub> )	$I_{\text{CH}}$ $\text{cm}^3/\text{Mol}$ (log <sub>e</sub> )	$N \cdot Z \cdot 10^6$ $\text{Mol}/\text{cm}^2$	Integrations- grenzen
III. 2,3,4,5-Dibenzo-heterocyclen (Abb. 1, untere Reihe) Fortsetzung								
7	Diphenylensulfid	S	3007 3025 3043 sh 3050 sh 3058 3067 sh 3072 3082 sh (3125)	3060	30 38 40 58 99 109 135 63 11	0,59 <sub>7</sub>	8,6	2890—3215
8	Carbazol	NH	3030 3041 sh 3052 sh 3063 3070 3088 (3161)	3059	93 70 111 139 137 73 4	0,78 <sub>0</sub>	11,2	2900—3240
9	Diphenylenoxid	O	3031 3054 3066 sh 3075 3091 (3181)	3062	56 122 64 73 55 4	0,52 <sub>2</sub>	10,2	2850—3215
IV. Verbindungen mit mehreren Heteroatomen (Abb. 2)								
10	Pyrazol * (Abb. 2, 1. Spalte oben)	NH	3116 3143 sh	—	—	--	—	—
11	Thiazol (Abb. 2, 1. Spalte unten)	S	3093 3127	3108	18 14	0,09 <sub>1</sub>	91,8	2900—3300
12	Imidazol * (Abb. 2, 2. Spalte oben)	NH	3123 3145	—	—	--	—	—
13	Benzothiazol (Abb. 2, 2. Spalte unten)	S	(2995) sh 3003 3033 3068 3080 sh 3118	3061	5 6 19 56 28 6	0,24 <sub>3</sub>	19,1	2900—3250
14	Benzimidazol * (Abb. 2, 3. Spalte unten)	NH	3048 3062 sh 3069 3088	—	—	--	—	—
15	Benzoxazol (Abb. 2, 4. Spalte unten)	O	3026 3048 3053 sh 3068 3075 sh 3089 3097 sh 3125 3134 sh (3144)	3076	12 29 25 29 18 21 16 9 9 11	0,21 <sub>8</sub>	41,9	2900—3275
16	1,2,4-Triazol ** (Abb. 2, 3. Spalte oben)	NH	3120 3129	—	—	--	—	—
17	1,2,3,4-Tetrazol ** (Abb. 2, 4. Spalte oben)	NH	3159	—	—	--	—	—

Die in Klammern gesetzten Frequenzen konnten nicht eindeutig CH<sub>ar</sub>-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Diese Tatsache blieb bei der Integration jedoch unberücksichtigt.

\* Die Spektren dieser Verbindungen konnten nicht quantitativ ausgewertet werden, da sich N—H···N-Brücken bilden; außerdem lösen sich die Substanzen sehr schlecht in Tetrachlorkohlenstoff.

\*\* Diese Substanzen wurden in einem Gemisch von Aceton und Tetrachlorkohlenstoff (1:50) gemessen.

Tab. 1. Absorptionsdaten der CH-Valenzschwingungen einiger Heteroaromataten.

1. Die CH-Intensitäten von Cyclopentadien, Inden und Fluoren entsprechen innerhalb der Fehlergrenze den Werten, die für Verbindungen mit vier, sechs bzw. acht CH-Bindungen mit  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen vom „Benzoltyp“ zu erwarten sind.
2. Die CH-Intensitäten der untersuchten heterocyclischen Fünfringe und deren Benzologen sind erheblich kleiner als die der entsprechenden Homocyclen, auch wenn man die Anzahl der CH-Bindungen berücksichtigt. Der Bandenschwerpunkt  $\bar{\nu}_{CH}$  verschiebt sich in den Spektren der Heterocyclen zu höheren Wellenzahlen.
3. Innerhalb der Reihe der heterocyclischen Systeme nehmen die CH-Intensitäten ab. Die Abnahme erfolgt bei Verbindungen des Typs  $C_4H_4X$  in der Reihenfolge S, NH, O, bei deren Benzologen  $C_8H_6X$  und  $C_{12}H_8X$  in der Reihenfolge NH, S, O. Der Bandenschwerpunkt – bei Thiophen, Pyrrol und Furan auch die Lage der Einzelbänder – verschiebt sich bei den untersuchten Heterocyclen in der Reihenfolge S, NH, O ins Kurzwellige.
4. Der Einbau von weiteren Stickstoffatomen in den Ring verstärkt den beobachteten Effekt auf  $I_{CH}$  und  $\bar{\nu}_{CH}$ .

Der Versuch einer Interpretation dieses Sachverhalts wird durch mehrere Fakten erschwert. Einmal hängen Änderungen von Gruppenintensitäten, die durch Substituenten oder Heteroatome verursacht werden, nicht nur von Änderungen der „konventionellen“ Bindungsdipolmomente, sondern auch von Hybridisierungsänderungen, Beteiligung einsamer Elektronenpaare an den Schwingungen u. a. ab. Außerdem leisten alle CH-Bindungen zur gemessenen CH-Gesamtintensität einen gewissen, wenn auch unterschiedlichen Beitrag<sup>38</sup>.

Die von uns beobachteten Intensitäts- und Wellenzahländerungen dürften folgende Ursachen haben: Bei Ersatz einer CH-Gruppe in homocyclischen aromatischen Ringen durch Heteroatome ändern sich sowohl die Geometrie als auch die Ladungsdichtevertteilung im Molekül. Die CCH-Winkel

sind in heterocyclischen Fünfringen durchweg größer als in Benzol ( $120^\circ$ ), so daß das Hybridisierungsverhältnis in den CH-Bindungen von  $sp^2$  in Richtung auf  $sp$  verschoben ist. Eine Erhöhung des s-Charakters führt zu einer Verschiebung des Schwerpunkts der negativen Ladung in Richtung auf das C-Atom. Setzt man auch bei den untersuchten Verbindungen eine Polarität der CH-Bindungen von  $C^+ - H^-$  voraus, wie sie im Benzol auf Grund von CH-Intensitätsmessungen als gesichert gilt, so führt dies zu einer Verkleinerung des resultierenden Bindungsdipolmoments bzw. zu einer Abnahme der Intensität. Unerwartet hoch liegen in diesem Zusammenhang die Intensitätswerte von Cyclopentadien (0,4) und Inden (0,6), da die Intensitätsbeiträge pro CH-Bindung des Fünfrings kleiner als  $0,1 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  sein sollten. Die Abweichungen sind möglicherweise auf eine Kopplung der Valenzschwingungen von CH- und  $CH_2$ -Gruppen zurückzuführen.

In der gleichen Richtung wie die Änderung des Hybridisierungsverhältnisses wirkt auch die durch das Heteroatom bedingte Änderung der Ladungsdichtevertteilung. An der Bildung des  $\pi$ -Elektronensextetts der Fünfringe beteiligen sich die Heteroatome mit je zwei  $p_z$ -Elektronen. Dadurch wird ihre Elektronegativität und die Saugwirkung auf die  $\sigma$ -Bindungen erhöht. Daraus resultiert ebenfalls eine Abnahme der CH-Intensitäten. Bei den einfachen Fünfringen stimmt die Abnahme mit der Folge der Elektronegativitäten der Heteroatome überein. Der Wechsel von S mit NH bei den Benzologen ist bisher ungeklärt.

Welcher der beiden Effekte – Hybridisierungsänderung oder Elektronegativität – überwiegt, kann auf Grund der vorliegenden Messungen noch nicht entschieden werden, da die Intensitätsänderungen die Beiträge der einzelnen CH-Bindungen summarisch wiedergeben. Da die Hybridisierungsänderungen jedoch in den verschiedenen Positionen unterschiedlich sind, sollten Untersuchungen deuterierter Verbindungen, die vorbereitet werden, zur Klärung dieser Frage beitragen.

Für die Mithilfe bei der experimentellen Durchführung der Arbeit danken wir Fräulein H. WÄNGLER.

<sup>38</sup> R. JOECKLE, E. LEMPERLE u. R. MECKE, Z. Naturforschg. **22 a** [1967], im Druck.