

Struktur, Dipolmoment und ^{14}N -Kernquadrupol-kopplungskonstante des Acetonitril-N-Oxids aus dem Mikrowellenspektrum

HANS KARL BODENSEH und KLAUS MORGENSTERN

Zentrum Chemie—Physik—Mathematik der Universität Ulm
(Z. Naturforsch. **25 a**, 150—151 [1970]; eingeg. am 18. November 1969)

Structure, Dipole Moment and ^{14}N -Nuclear Quadrupole Coupling Constant of Acetonitrile-N-Oxide from the Microwave Spectrum

The microwave spectra of unstable acetonitrile-N-oxide $\text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ and four of its isotopically substituted species have been measured in the frequency range from 7.5 to 32 GHz. The molecule was found to show the spectrum of a symmetric top, thus establishing the linearity of the chain >CCNO . From the ground state rotational constants B_0 the following r_s -distances have been evaluated:

$$r(\text{C}-\text{C})=1.442 \text{ \AA}, \quad r(\text{C}-\text{N})=1.169 \text{ \AA}, \quad r(\text{N}-\text{O})=1.217 \text{ \AA}.$$

The molecular dipole moment and the nuclear quadrupole coupling constant for the ^{14}N -nucleus can be given as 4.50 Debye and $+0.495 \text{ MHz}$ respectively.

Infolge ihrer hohen Reaktivität, insbesondere ihrer Fähigkeit, mit Alkenen und Alkinen 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen einzugehen, haben die Nitriloxide in der präparativen Chemie während der letzten Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen. Über die Struktur der $-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ -Gruppe war dagegen bisher wenig bekannt^{1, 2}. Nachdem es gelungen war, die Struktur des Grundkörpers der Verbindungsklasse der Nitriloxide, des Formonitriloxids oder „Knallsäure“ sehr genau aus dem Mikrowellenspektrum zu ermitteln^{3, 4}, wurde mit der gleichen Methode das nächste Homologe in der Reihe, das Acetonitriloxid oder „Methylfulmid“ untersucht.

Die Verbindung wurde nach den Angaben von ZINNER und GÜNTHER⁵ dargestellt und erwies sich — im Gegensatz zur Knallsäure — in der Metallabsorptionszelle des Mikrowellenspektrographen bei -35° und einem Druck von einigen 10^{-2} Torr als vollkommen beständig. Die Messungen wurden mit einem 100 kHz-Stark-Effektspektrographen üblicher Bauart durchgeführt, der in³ näher beschrieben ist. Zur Hochauflösung des Überganges $J=2 \rightarrow 3$ der häufigsten Isotopenkombination $\text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ diente ein Spektrograph mit niederer Modulationsfrequenz, Überlagerungsempfang auf 30 MHz und mit einem durchstimmbaren Hohlraumresonator als Absorptionszelle⁶.

Die Substanz zeigte erwartungsgemäß das Spektrum eines symmetrischen Kreisel. Es wurden die Übergänge von $J=0 \rightarrow 1$ bis $J=3 \rightarrow 4$ beobachtet und daraus für das $\text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}$ -Molekül folgende Konstanten bestimmt:

$$\begin{aligned} B_0 &= 3\,914,796 \pm 0,004 \text{ MHz}, \\ D_J &= 0,42 \pm 0,02 \text{ kHz}, \\ D_{JK} &= 153,1 \pm 0,3 \text{ kHz}. \end{aligned}$$

Unter Annahme des gleichen Wertes D_J für alle Isotopenkombinationen wurden aus dem Rotationsübergang $J=3 \rightarrow 4$ noch folgende Rotationskonstanten aus dem natürlichen Isotopenvorkommen ermittelt:

$$\begin{aligned} B_0(\text{H}_3^{13}\text{C}-^{12}\text{C}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}) &= 3\,798,583 \pm 0,013 \text{ MHz}, \\ B_0(\text{H}_3^{12}\text{C}-^{13}\text{C}-^{14}\text{N}-^{16}\text{O}) &= 3\,905,443 \pm 0,013 \text{ MHz}, \\ B_0(\text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{15}\text{N}-^{16}\text{O}) &= 3\,903,812 \pm 0,013 \text{ MHz}, \\ B_0(\text{H}_3^{12}\text{C}-^{12}\text{C}-^{14}\text{N}-^{18}\text{O}) &= 3\,728,336 \pm 0,013 \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich, daß die vier Atome $\text{>C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ streng linear in dieser Reihenfolge angeordnet sind mit r_s -Abständen, die in Tab. 1 aufgeführt sind. Zum Vergleich sind entsprechende Abstände der Knallsäure angegeben. Die Lage der H-Atome kann erst bestimmt werden, wenn Spektren der deuterierten Verbindung vermessen sind. Gesichert ist nur ihre dreizählige Anordnung um die verlängerte Verbindungslinie der vier schweren Atome.

Abstand	CH_3CNO	HCNO
$r_{\text{C}-\text{C}}$	$1,442 \pm 0,001 \text{ \AA}$	
$r_{\text{C}-\text{N}}$	$1,169 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$1,168 \text{ \AA}$
$r_{\text{N}-\text{O}}$	$1,217 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$1,200 \text{ \AA}$

Tab. 1. r_s -Abstände des $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ und entsprechende Werte der Knallsäure.

Das Dipolmoment des Moleküls wurde aus dem Stark-Effekt des Übergangs $J=1 \rightarrow 2$ ermittelt. Es ergab sich zu

$$\begin{aligned} \mu &= 4,50 \pm 0,05 \text{ Debye} \\ (\text{Knallsäure: } 3,06 \text{ Debye}). \end{aligned}$$

Als Bezug diente der Wert $0,7152 \text{ Debye}$ des OCS ⁷.

Die Hochauflösung der Komponente $K=0$ des Übergangs $J=2 \rightarrow 3$ ergab folgende, vom Spin 1 des ^{14}N -Kerns herrührende Hyperfeinstruktur:

$$\begin{aligned} F=2 \rightarrow 2: & \quad 23\,488,508 \pm 0,01 \text{ MHz}, \\ F=3 \rightarrow 4: & \quad \left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} \\ F=2 \rightarrow 3: & \quad 23\,488,726 \pm 0,01 \text{ MHz}, \\ F=1 \rightarrow 2: & \quad \left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} \\ F=3 \rightarrow 3: & \quad 23\,488,890 \pm 0,01 \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Daraus errechnet sich:

$$\begin{aligned} e q Q(^{14}\text{N}) &= +0,495 \pm 0,02 \text{ MHz} \\ (\text{Knallsäure: } |e q Q(^{14}\text{N})| &\leq 0,3 \text{ MHz}). \end{aligned}$$

Für die tiefste Deformationsschwingung wurden für die Komponente $K=l=\pm 1$ des Zustandes $v=1$ die Kon-

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. BODENSEH, Zentrum Chemie—Physik—Mathematik, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35.

¹ C. GRUNDMANN, in: „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Band X/3.

² R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 612 [1963].

³ M. WINNEWISER u. H. K. BODENSEH, Z. Naturforsch. **22 a**, 1724 [1967].

⁴ H. K. BODENSEH u. M. WINNEWISER, Z. Naturforsch., im Druck.

⁵ G. ZINNER u. H. GÜNTHER, Angew. Chem. **76**, 440 [1964].

⁶ K. MORGENSTERN, Dissertation, Karlsruhe 1968.

⁷ J. S. MUENTER, J. Chem. Phys. **48**, 4544 [1968].

stanten gefunden:

$$\alpha = -22,25 \pm 0,05 \text{ MHz,}$$

$$q = 8,95 \pm 0,02 \text{ MHz.}$$

Bezüglich der Bindungslängen sollen folgende Punkte hervorgehoben werden:

1. Die Länge der C–N-Bindung ändert sich nicht meßbar beim Übergang von der Knallsäure zum Methylfulmid.

2. Die Länge der N–O-Bindung erhöht sich dagegen um 0,017 Å.

3. Die Verlängerung der N–O-Bindung geht parallel mit einer deutlichen Zunahme der Kernquadrupolkopplungskonstanten des ^{14}N -Kerns.

4. In beiden bisher untersuchten Nitriloxiden ist die von der $-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ -Gruppe ausgehende Einfachbindung stark verkürzt gegenüber der gleichen Bindung des entsprechenden Nitrils:

$$r_{\text{H}-\text{C}} = (\text{HCN}) -$$

$$r_{\text{H}-\text{C}} = (\text{HCNO}) = 0,036 \text{ Å,}$$

$$r_{\rightarrow\text{C}-\text{C}} = (\text{CH}_3\text{CN}) -$$

$$r_{\rightarrow\text{C}-\text{C}} = (\text{CH}_3\text{CNO}) = 0,016 \text{ Å}^8.$$

⁸ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, The Chemical Society London, Burlington House, W. 1, 1958 und Supplement 1956–59, Special Publication No. 18, 1965.

UV-Absorptionsspektren von Methyl- und Äthylnitren mittels Pulsradiolyse in der Gasphase

TH. FRANKEN, D. PERNER und M. W. BOSNALI

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **25 a**, 151–152 [1970]; eingeg. am 22. November 1969)

Nitrene oder Imidogen-Radikale sind interessante reaktive Verbindungen, die z. B. bei der Zersetzung von organischen Aziden gebildet werden und deren grundsätzliche Reaktionsweisen schon häufig untersucht wurden^{1,2}. Direkt nachgewiesen wurden durch Photolyse erzeugte aromatische Nitrene durch ihr Absorptionsspektrum sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase^{3–5}. Durch ESR konnte auch der Triplettcharakter dieser sich vermutlich im Grundzustand befindlichen Nitrene bewiesen werden⁶.

Bei der Blitzlichtphotolyse von gasförmigem Cyanazid beobachtete KROTO⁷ die Absorptionsbanden des Cyanitrens sowohl im Triplettgrundzustand als auch in einem angeregten Singulettzustand. Bei der photolytischen Spaltung⁸ und bei der thermischen Zersetzung⁹ des Methylazids wurden Methylnitren und Stickstoff als primäre Produkte angenommen. Dagegen schlugen Versuche fehl, die einfachen Alkylnitrene spektroskopisch nachzuweisen.

Die Photolyse von Methylazid in der Matrix bei 77 °K ergab Methylimin, das durch IR-Absorption nachgewiesen wurde und sich vermutlich durch Umlagerung des primär entstandenen Methylnitrens gebildet hatte¹⁰.

Während LEWIS und SAUNDERS¹¹ die Photolyse von Triphenylmethylazid in der flüssigen Phase dahingehend interpretieren, daß bei direkter Photolyse Nitrene im Singulettzustand entstehen, kam KOCH¹² zu dem Schluß, daß der monomolekulare Zerfall des Methylazids in das Nitren und Stickstoff nur einen unwesentlichen Prozeß darstellt.

Mit Hilfe der pulsradiolytischen Zersetzung der entsprechenden Azide gelang es uns, Absorptionsspektren kurzlebiger Teilchen zu erhalten, die wir dem CH_3N - und $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ -Radikal zuordnen.

Experimentelles und Resultate

Arbeitsweise und Apparatur wurden bereits beschrieben¹³. Um die störende Lichtabsorption klein zu halten wurde mit Aziddrukken unter einem Torr gearbeitet. Edelgase wie Argon oder Xenon wurden bis zu einem Gesamtdruck von 760 Torr zugegeben, um eine ausreichende Energieabsorption aus dem Elektronenstrahl zu erhalten. Für die kinetischen Messungen wurde eine Blitzlampe mit einer Halbwertsbrenndauer von ca. 2 μsec verwendet.

CH_3N -Radikal: In Gemischen von Methylazid (0,5 Torr) mit Argon oder Xenon trat das Absorptionsspektrum in Abb. 1 b auf, das wir dem Methylnitren zuordnen. In Gemischen von Methylazid mit Argon wurde das gleiche System auch in Emission erhalten (Abb. 1 c). Die Bande bei 314,1 nm war sowohl in Absorption als auch in Emission am stärksten und wird dem 0,0-Übergang zugeordnet. Die optische Dichte dieser Absorptionsbanden betrug bei 18 m Lichtweg $\sim 0,06$.

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. PERNER, Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ L. HORNER u. A. CHRISTMAN, Angew. Chem. **2**, 599 [1963].

² R. A. ABRAMOVITCH u. B. A. DAVIS, Chem. Rev. **64**, 149 [1964].

³ A. REISER, G. BOWER u. R. J. HORNE, Trans. Faraday Soc. **62**, 3162 [1966].

⁴ A. REISER, F. W. WILLETS, G. C. TERRY, V. WILLIAMS u. R. MARKY, Trans. Faraday Soc. **64**, 3265 [1968].

⁵ A. REISER u. V. FRAZER, Nature, London **208**, 682 [1965].

⁶ G. SMOLINSKY, E. WASSERMAN u. W. A. YAGER, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3220 [1962].

⁷ H. W. KROTO, J. Chem. Phys. **44**, 831 [1966].

⁸ C. L. CURRIE u. B. DE B. DARWENT, Can. J. Chem. **41**, 1552 [1963].

⁹ F. O. RICE u. C. J. GRELECKI, J. Phys. Chem. **61**, 830 [1957].

¹⁰ D. E. MILLIGAN, J. Chem. Phys. **35**, 1491 [1961].

¹¹ F. D. LEWIS u. W. H. SAUNDERS, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7031 [1968].

¹² E. KOCH, Tetrahedron **23**, 1747 [1967].

¹³ D. PERNER u. TH. FRANKEN, Ber. Bunseng., im Druck.

Die genaue Lage der Bandenmaxima ist in Tab. 1 angegeben.

Wegen der Überlagerung der Absorption durch Emission bei Argonzusatz wurden kinetische Messungen nur unter Verwendung von Xenon als Druckgas durchgeführt. Die Auftragung der optischen Dichte der 0,0-Bande nach der 1. Ordnung ergab für zwei Drucke 0,43 und 0,65 Torr CH_3N_3 eine Geschwindigkeitskonstante

$$k_{\text{CH}_3\text{N} + \text{CH}_3\text{N}_3} = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Bei der Bestrahlung von Gemischen von Azomethan und Argon wurde ebenfalls die Absorption des CH_3N -Radikals erhalten, während sie bei der Bestrahlung von Mono-, Di- und Trimethylamin nicht nachzuweisen war.

CD_3N -Radikal: Bei der Verwendung von deuteriertem Methylazid wurde ein ähnliches Absorptionsspektrum erhalten, dessen Banden ein wenig verschoben sind gegenüber denen des CH_3N -Radikals (s. Tab. 1).

CH_3N (cm^{-1})	CD_3N (cm^{-1})	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (cm^{-1})
30759 (0,1)		29998
31836 (0,0)	31796 (0,0)	30335
32594 (1,0)	32541 (1,0)	30700
33343 (2,0)	33266 (2,0)	31008
		31347
		31685
		32020
		32382

Tab. 1. Gemessene Wellenzahlen der Banden des Methyl und Äthylnitrens.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ -Radikal: In Gemischen von Äthylazid (0,5 Torr) mit Argon und Xenon trat das Absorptionsspektrum in Abb. 2 auf, das wir dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ -Radikal zuordnen. Die optische Dichte der Bande bei 333,3 nm betrug $\sim 0,04$ bei 14 m Lichtweg. Die gemessenen Wellenzahlen der Banden sind in Tab. 1 angegeben. Eine Emission dieser Übergänge wurde nicht beobachtet.

Die Halbwertslebensdauer dieses Radikals betrug im Gemisch von 2 Torr Äthylazid mit 1 atm Argon $t_{1/2} = 18,6 \mu\text{s}$.

Neben diesen Banden traten noch zwei Absorptionsbanden einer anderen unbekannten kurzlebigen Spezies bei 304,5 und 295,0 nm auf.

N_3 -Radikal: Bei der Radiolyse der Azide fanden sich neben diesen Banden immer die Absorptionsbanden des N_3 -Radikals bei 271,9 und 272,3 nm in der Form auf wie sie auch von STUHL¹⁴ bei der Blitzlichtphotolyse des HN_3 mit Inertgaszusatz erhalten wurden.

Diskussion

Bei den absorbierenden kurzlebigen Zwischenprodukten handelt es sich sicherlich um Nitrene, wie ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit denen der CN-Schwingung der entsprechenden Amine zeigt.

Die Schwingungsfrequenz des Methylnitrens ist mit 1077 cm^{-1} ähnlich der CN-Streckschwingung im Methylamin (1044 cm^{-1})¹⁵. Korrigiert man für den Massenunterschied der beiden Oszillatoren, so ist die Übereinstimmung sehr gut. Für das angeregte CH_3N und CD_3N sind die Frequenzen der Streckschwingung 754 cm^{-1} und 735 cm^{-1} . Die starke Abweichung von der Schwingungsfrequenz des unteren Zustandes deutet auf eine Bindungslockerung bzw. auf einen größeren Abstand zwischen dem C- und N-Atom hin. Der Frequenzunterschied zwischen dem normalen und dem deuterierten Methylnitren läßt sich innerhalb der Fehlergrenze mit dem Massenunterschied erklären.

Die Zuordnung dieser Spektren z. B. zu einer Substanz der Zusammensetzung $\text{CH}_2=\text{N}$ ist ausgeschlossen wegen der völlig anderen Frequenz einer C=N-Bindung.

Das $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ -Radikal besitzt ein CCN-System mit mehreren Schwingungsmöglichkeiten. Die Frequenzen dieses Systems betragen beim Äthylamin 404, 880 und 1116 cm^{-1} für die Deformations-, symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung¹⁶. Ein Vergleich mit der für den angeregten Zustand des Äthylnitrens gefundenen durchschnittlichen Schwingungsfrequenz von 341 cm^{-1} zeigt, daß dieselbe wahrscheinlich einer Deformationsschwingung des CCN-Systems zuzuordnen ist. Die im Vergleich mit dem Äthylamin zu kleine Frequenz deutet wie schon beim Methylnitren auf ein durch die elektronische Anregung verändertes Bindungssystem hin.

Eine bestimmte Aussage über den elektronischen Zustand der Nitrene läßt sich zur Zeit nicht machen. Die Banden erschienen unter unseren experimentellen Bedingungen diffus, und nur beim Methylnitren zeigte sich andeutungsweise eine Feinstruktur. Wir konnten keine Umwandlung der ursprünglich gebildeten Spezies in eine andere beobachten, wie es KROTO⁷ beim NCN-Radikal fand. Wir glauben, daß die Spektren Übergängen zwischen dem Triplettgrundzustand $^3\Sigma^-$ und einem höheren Triplettzustand angehören.

¹⁴ F. STUHL, Dissertation, Bonn 1966.

¹⁵ A. P. GRAY u. R. C. LORD, J. Chem. Phys. **26**, 690 [1957].

¹⁶ H. WOLF u. H. LUDWIG, Ber. Bunsenges. **68**, 151 [1964].

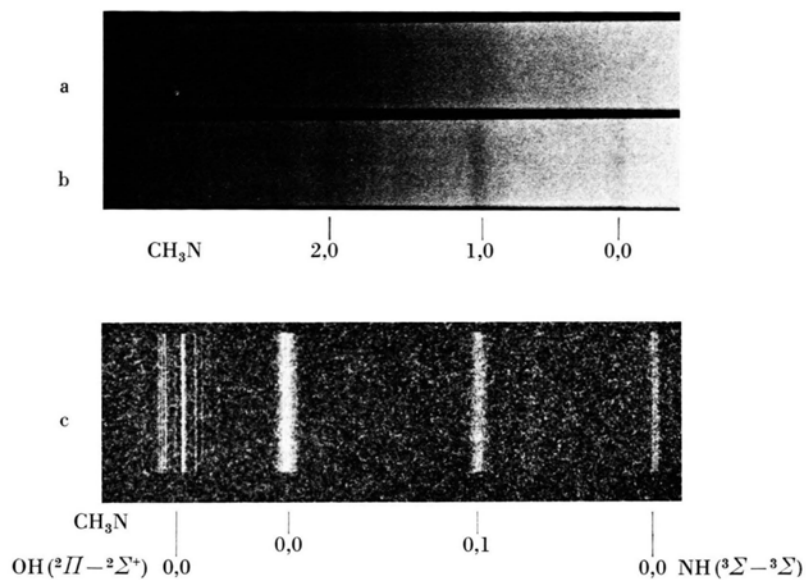


Abb. 1. Spektrum des Methylnitrens; a), b) Absorptionsspektrum; c) Emissionsspektrum.

a) ohne Elektronenpuls, b) $0,5 \mu\text{sec}$ nach Elektronenpuls.

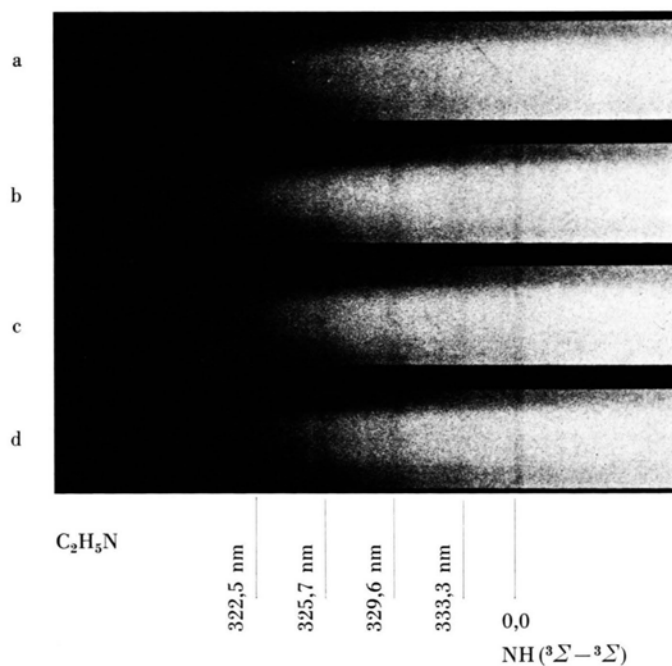


Abb. 2. Absorptionsspektren des Äthylnitrens. a) ohne Elektronenpuls; b) $0,5 \mu\text{sec}$ nach Elektronenpuls; c) $5,5 \mu\text{sec}$ nach Elektronenpuls; d) $10,5 \mu\text{sec}$ nach Elektronenpuls.