

# Struktur, Dipolmoment und $^{14}\text{N}$ -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  $^{14}\text{N}$ -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  $\text{>CCNO}$ . 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  $^{14}\text{N}$ -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<sup>1, 2</sup>. Nachdem es gelungen war, die Struktur des Grundkörpers der Verbindungsklasse der Nitriloxide, des Formonitriloxids oder „Knallsäure“ sehr genau aus dem Mikrowellenspektrum zu ermitteln<sup>3, 4</sup>, 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 GÜNTHER<sup>5</sup> dargestellt und erwies sich — im Gegensatz zur Knallsäure — in der Metallabsorptionszelle des Mikrowellenspektrographen bei  $-35^\circ$  und einem Druck von einigen  $10^{-2}$  Torr als vollkommen beständig. Die Messungen wurden mit einem 100 kHz-Stark-Effektspektrographen üblicher Bauart durchgeführt, der in<sup>3</sup> 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 niedriger Modulationsfrequenz, Überlagerungsempfang auf 30 MHz und mit einem durchstimmbaren Hohlraumresonator als Absorptionszelle<sup>6</sup>.

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  $\text{>C}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$  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	$\text{CH}_3\text{CNO}$	$\text{HCNO}$
$r_{\text{C}-\text{C}}$	$1,442 \pm 0,001 \text{ \AA}$	
$r_{\text{C}-\text{N}}$	$1,169 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$1,168 \text{ \AA}$
$r_{\text{N}-\text{O}}$	$1,217 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$1,200 \text{ \AA}$

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

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

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

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

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

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.

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

<sup>2</sup> R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 612 [1963].

<sup>3</sup> M. WINNEWISSE u. H. K. BODENSEH, Z. Naturforsch. **22 a**, 1724 [1967].

<sup>4</sup> H. K. BODENSEH u. M. WINNEWISSE, Z. Naturforsch., im Druck.

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

<sup>6</sup> K. MORGENSTERN, Dissertation, Karlsruhe 1968.

<sup>7</sup> 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  $^{14}\text{N}$ -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:

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

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

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

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

<sup>8</sup> 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<sup>1, 2</sup>. Direkt nachgewiesen wurden durch Photolyse erzeugte aromatische Nitrene durch ihr Absorptionsspektrum sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase<sup>3–5</sup>. Durch ESR konnte auch der Triplettcharakter dieser sich vermutlich im Grundzustand befindlichen Nitrene bewiesen werden<sup>6</sup>.

Bei der Blitzlichtphotolyse von gasförmigem Cyanazid beobachtete KROTO<sup>7</sup> die Absorptionsbanden des Cyanitrens sowohl im Triplettgrundzustand als auch in einem angeregten Singulettzustand. Bei der photolytischen Spaltung<sup>8</sup> und bei der thermischen Zersetzung<sup>9</sup> 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 hatte<sup>10</sup>.

Während LEWIS und SAUNDERS<sup>11</sup> die Photolyse von Triphenylmethylazid in der flüssigen Phase dahingehend interpretieren, daß bei direkter Photolyse Nitrene im Singulettzustand entstehen, kam KOCH<sup>12</sup> 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  $\text{CH}_3\text{N}$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ -Radikal zuordnen.

### Experimentelles und Resultate

Arbeitsweise und Apparatur wurden bereits beschrieben<sup>13</sup>. 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  $\mu\text{sec}$  verwendet.

**$\text{CH}_3\text{N}$ -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.

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

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

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

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

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

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

<sup>7</sup> H. W. KROTO, *J. Chem. Phys.* **44**, 831 [1966].

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

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

<sup>10</sup> D. E. MILLIGAN, *J. Chem. Phys.* **35**, 1491 [1961].

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

<sup>12</sup> E. KOCH, *Tetrahedron* **23**, 1747 [1967].

<sup>13</sup> D. PERNER u. TH. FRANKEN, *Ber. Bunseng.*, im Druck.