

Struktur, Dipolmoment und ^{14}N -Kernquadrupolkopplungskonstante 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 $\geqslant \text{CCNO}$. 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}N -nucleus can be given as 4.50 Debye and +0.495 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 $—35^\circ$ und einem Druck von einigen 10^{-2} Torr als vollkommen beständig. Die Messungen wurden mit einem 100 kHz-Stark-Effektspektrographen üblicher Bauart durchgeführt, der 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 Kreisels. 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:

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].

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

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 $\geqslant \text{C}—\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ 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 Verbindungsleitung der vier schweren Atome.

Abstand	CH ₃ CNO	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 CH₃—C≡N→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 Debye des OCS⁷.

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

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

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-

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].



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 digitized 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.

stanten gefunden:

$$\begin{aligned}\alpha &= -22,25 \pm 0,05 \text{ MHz}, \\ q &= 8,95 \pm 0,02 \text{ MHz}.\end{aligned}$$

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 $-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$ -Gruppe ausgehende Einfachbindung stark verkürzt gegenüber der gleichen Bindung des entsprechenden Nitrils:

$$\begin{aligned}r_{\text{H}-\text{C}\equiv}(\text{HCN}) &- \\ r_{\text{H}-\text{C}\equiv}(\text{HCNO}) &= 0,036 \text{ Å}, \\ r_{\text{C}-\text{C}\equiv}(\text{CH}_3\text{CN}) &- \\ r_{\text{C}-\text{C}\equiv}(\text{CH}_3\text{CNO}) &= 0,016 \text{ Å}^8.\end{aligned}$$

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 Absorptionspektrum 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 Cyannitrens 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 Methylinim, das durch IR-Absorption nachgewiesen wurde und sich vermutlich durch Umlagerung des primär entstandenen Methylnitrens gebildet hatte¹⁰.

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].

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 Aziddrucken 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 $\sim 0,06$.

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.