

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:

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

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

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

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

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.

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 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 $\sim 0,06$.

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.



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 digitalized 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.

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].

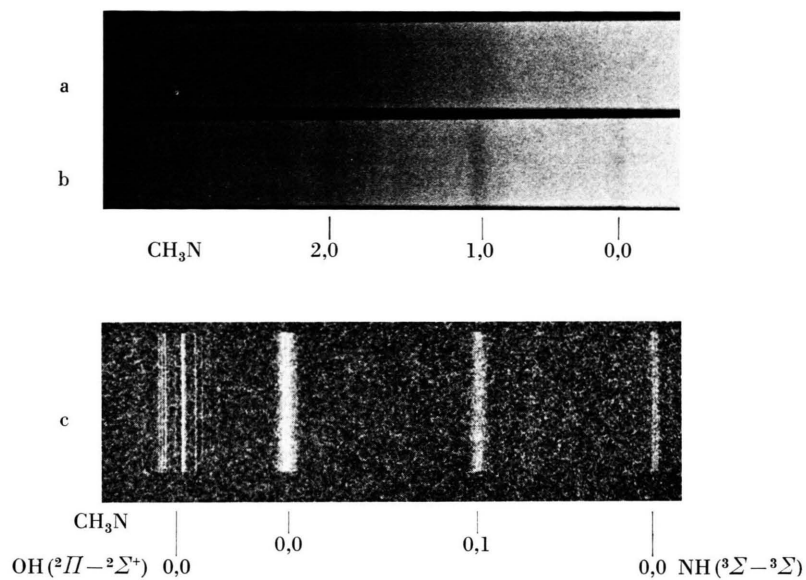


Abb. 1. Spektrum des Methylnitrens; a), b) Absorptionsspektrum; c) Emissionsspektrum.

a) ohne Elektronenpuls, b) 0,5 μsec nach Elektronenpuls.

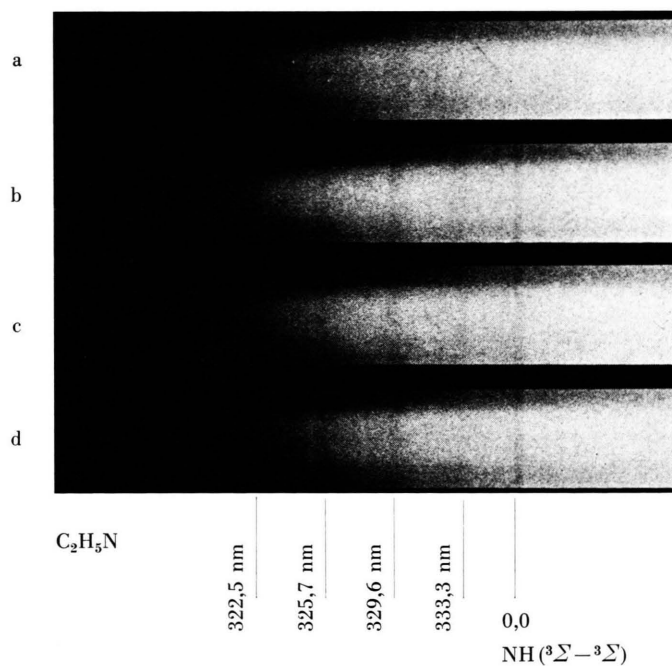


Abb. 2. Absorptionsspektren des Äthylnitrens. a) ohne Elektronenpuls; b) 0,5 μsec nach Elektronenpuls; c) 5,5 μsec nach Elektronenpuls; d) 10,5 μsec nach Elektronenpuls.

