

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
 BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
 GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 2

S. 157—298

RALPH SCHINDLER, WOLFGANG LÜTTKE und LUDWIG HOLLECK

Untersuchungen an einem stabilen Nitrosodimeren

DAS POLAROGRAPHISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE VERHALTEN VON BIS-NITROSOCYCLOHEXAN

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universitäten Freiburg i. Br. und Hamburg
 (Eingegangen am 5. November 1956)

Die polarographische Reduktion des Bis-nitrosocyclohexans führt in einem Schritt unter Aufnahme von 6 Elektronen zum 1,2-Dicyclohexyl-hydrazin. Hieraus folgt, daß auch im Ausgangsmaterial, dem Nitrosodimeren, die Grundmoleküle über ihre Stickstoffatome verknüpft sind. Dies ergibt sich unabhängig auch aus der IR-Messung des Bis-nitrosocyclohexans.

Für die Struktur der Nitrosodimeren sind hauptsächlich zwei Verknüpfungsformen in Betracht gezogen worden¹⁾: das N-N-Modell, in dem die Grundmoleküle über ihre Stickstoffatome verknüpft sind (I), und das Vierringmodell (II):



Zur experimentellen Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wurden neben anderen Verfahren auch chemische Reduktionsversuche herangezogen^{1,2)}. Hierbei traten, je nach der Art der Ausgangsverbindung, der Natur des Reduktionsmittels und der Wahl der Reaktionsbedingungen entweder Produkte mit N—N-Bindung (Azoxy-Verbindungen, 1,2-substituierte Hydrazine, Hydrazin und Kohlenwasserstoffe) oder Substanzen ohne eine solche (primäre Amine) auf. Da somit nicht feststand, in welchen Fällen das Prinzip der geringsten Strukturänderung gewahrt blieb, konnte den Ergebnissen der Reduktion auf chemischem Wege nur eine begrenzte Beweiskraft für die Verknüpfungsformen der Dimeren zugemessen werden. Übersichtlichere Verhältnisse liegen dagegen bei der polarographischen Reduktion vor: hier läßt sich der Elektronenverbrauch der einzelnen Reduktionsstufen und das Eintreten von Sekundärreaktionen aus dem Verlauf der Stromspannungskurven sicher

^{*)} Die Struktur des Dimeren ist hier der Einfachheit halber als Azo-di-N-oxyd formuliert worden; damit soll nur die Verknüpfungsweise der Grundmoleküle aber noch keine Aussage über die Natur der einzelnen Bindungen gegeben werden. Darüber wird demnächst berichtet.

¹⁾ N. V. SIDGWICK, T. W. J. TAYLOR und W. BAKER, The Organic Chemistry of Nitrogen (Oxford, 1937).

²⁾ K. GUNDLACH, Dissertat. München 1905; J. G. ASTON und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **54**, 1530 [1932]; **56**, 1387 [1948]; dort auch Zusammenstellung älterer Literaturangaben.

erkennen. Wir haben deshalb im Rahmen unserer polarographischen Untersuchungen funktioneller Gruppen^{3,4,5)} das Verhalten des neuerdings von E. MÜLLER und H. METZGER⁶⁾, sowie unabhängig von A. FLAM⁷⁾ hergestellten Bis-nitrosocyclohexans (III) untersucht, mit der Absicht, die Struktur und den elektrochemischen Reduktionsmechanismus einer stabilen Bis-nitrosoverbindung zu klären.

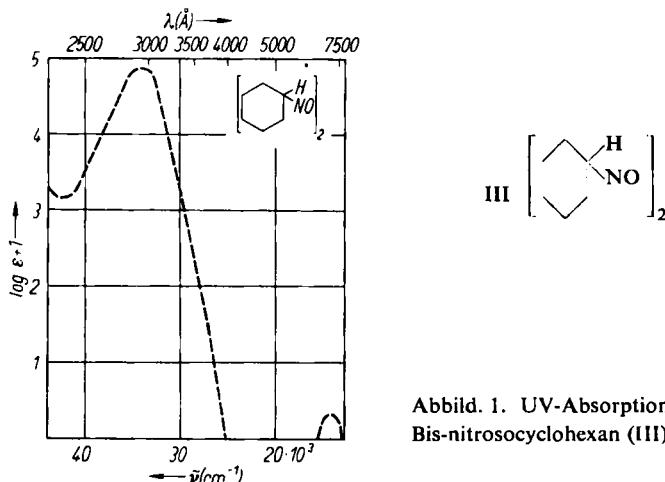


Abbildung 1. UV-Absorptionsspektrum von Bis-nitrosocyclohexan (III) in Cyclohexan

Von der Substanz III wissen wir aus IR- und UV-spektroskopischen Messungen^{5,8)} (Abbildung 1), daß der in die monomeren Grundmoleküle dissozierte Anteil kleiner als 1% ist.

Hierfür spricht einerseits die außerordentlich geringe Intensität der charakteristischen Nitrosobande bei 6950 Å, die wir auf Grund ihrer spektralen Lage auf den n-π*-Übergang des freien Elektronenpaares am Stickstoff im Monomeren zurückführen^{9,10,11)}. Andererseits folgt die minimale Dissoziation des Dimeren auch aus der Tatsache, daß das IR-Spektrum der kristallisierten Substanz mit dem der Lösung praktisch übereinstimmt; insbesondere ist im Lösungsspektrum die NO-Valenzschwingungsbande des Monomeren nicht zu beobachten⁸⁾.

Für den Reduktionsmechanismus sind folgende drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1. Direkte Reduktion des Monomeren nach erfolgter Dissoziation. Analog der polarographischen Reduktion des Nitrosobenzols⁵⁾ ist hierbei zunächst die Bildung

³⁾ L. HOLLECK und H. J. EXNER, Vortrag Bunsentagung Lindau 1952; H. J. EXNER, Dissertat. Freiburg i. Br. 1952.

⁴⁾ L. HOLLECK und H. MARSEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 944 [1953]; L. HOLLECK, H. MARSEN und H. J. EXNER, Z. Naturforsch. 9b, 90 [1954].

⁵⁾ L. HOLLECK und R. SCHINDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck; R. SCHINDLER, Diplomarb. Freiburg i. Br. 1955.

⁶⁾ Chem. Ber. 88, 165 [1955]. ⁷⁾ Privatmitteilung.

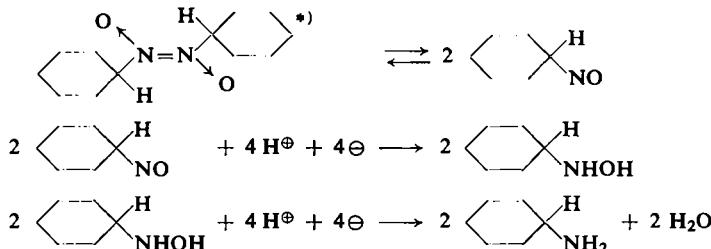
⁸⁾ W. LÜTTKE, Habilitationsschrift, Freiburg i. Br. 1956; Vortrag Chemiekongreß Zürich 1955.

⁹⁾ M. KASHA, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 [1950].

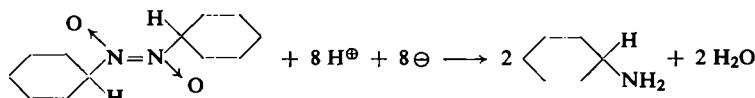
¹⁰⁾ K. NAKAMOTO und K. SUZUKI, J. chem. Physics 20, 1971 [1952].

¹¹⁾ A. SCHORS, A. KRAAIJEVELD und E. HAVINGA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1243 [1955].

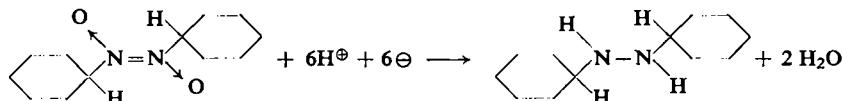
von *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin zu erwarten, das dann in einer zweiten Stufe zum Amin reduziert wird. Die Höhe jeder Stufe entspricht einer 4-elektronigen Reduktion, bezogen auf die Konzentration des Ausgangsdimeren.



2. Trennung der N–N-Bindung durch direkte Reduktion des Dimeren zum Amin unter Aufnahme von 8 Elektronen:



3. Reduktion des Dimeren zum 1,2-Dicyclohexyl-hydrazin unter Beibehaltung der N–N-Bindung. Diese Reduktion erfolgt unter Verbrauch von 6 Elektronen:



Die Polarogramme zeigen nun eine Gesamtstufenhöhe, die einer Reduktion über 6 Elektronen entspricht (Abbildung 2); dies ist nur mit einem Reaktionsverlauf nach 3. vereinbar. Die Kurvenform, insbesondere die Abflachung der Kurven in neutraler und alkalischer Lösung zeigt, daß die Reduktion des Nitrosodimeren im Gegensatz zu derjenigen der Monomeren¹²⁾ irreversibel erfolgt:

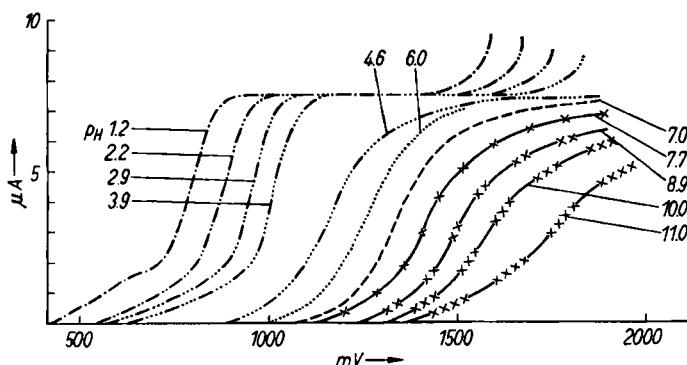


Abbildung 2. Stromspannungskurven bei der polarographischen Reduktion von Bis-nitroso-cyclohexan (III); gemessen gegen gesätt. Hg-Sulfatelektrode bei 20°C

*) Siehe Fußnote *) auf S. 157.

12) L. HOLLECK und H. J. EXNER, Naturwissenschaften 39, 159 [1952].

Für eine Reaktion nach 3. durch direkte Reduktion des Dimeren spricht neben der Stufenhöhe auch die schon von E. BAMBERGER und A. RISING¹³⁾ gemachte Beobachtung, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit der Nitrosodimeren sehr klein ist, d. h. die Nachlieferung des Monomeren sehr langsam erfolgt.

Somit ergibt sich auch aus der polarographischen Reduktion des Bis-nitrosocyclohexans, das als charakteristischer Vertreter der stabilen aliphatischen Nitrosodimeren angesehen werden kann, daß in diesen Verbindungen die Grundmoleküle über ihre Stickstoffatome verknüpft sind. Für die außerdem diskutierte Verknüpfungsform des Vierrings (II)¹⁴⁾ wäre in jedem Falle eine Reduktion über 8 Elektronen zu erwarten.

Im Gegensatz zum Bis-nitrosocyclohexan erfolgt die Reduktion des Nitrosobenzols ausschließlich als Monomeres bei wesentlich positiverem Potential^{5,12,15)}. Sieht man den Nitrosobenzol-Wert als charakteristisch für die Nitrosomonomeren und das Reduktionspotential des Bis-nitrosocyclohexans als kennzeichnend für die Nitrosodimeren an, so deutet der große Unterschied dieser Daten auf eine wesentliche Änderung der ElektronendichteVerteilung als Folge der Dimerisierung hin; er spricht daher mittelbar für eine Änderung des NO-Bindungsgrades bei der Verknüpfung der Grundmoleküle.

Dies ergibt sich in unabhängiger Weise auch aus einer analogen Verschiebung der NO-Schwingungsfrequenzen im Infrarotspektrum: während die IR-Valenzfrequenzen der Monomeren zwischen 1490 und 1620 cm⁻¹ auftreten, liegen die NO-Frequenzen der Dimeren wesentlich niedriger zwischen 1175 und 1408 cm⁻¹¹⁶⁾.

Tab. 1. Charakteristische NO-Valenzfrequenzen

$\omega(\text{NO})_{\text{monomer}}$	von Nitrosobenzol (Dampf) ¹⁷⁾	1517 cm ⁻¹
$\omega(\text{NO})_{\text{monomer}}$	von Bis-nitrosocyclohexan (Dampf) ⁸⁾	1558 cm ⁻¹
$\omega(\text{NO})_{\text{dimer}}$	von Bis-nitrosocyclohexan (krist.) ⁸⁾	1199 cm ⁻¹

Aus der näheren Diskussion des Infrarot- und Raman-Spektrums von Bis-nitrosocyclohexan, vor allem aus dem Auftreten von nur *einer* NO-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum, ergibt sich für das Grundgerüst dieser Substanz die *trans*-Struktur^{8,16)}. Das hier mitgeteilte Reduktionspotential des Bis-nitrosocyclohexans kann somit nur für die aliphatischen *trans*-Dimeren als typisch angesehen werden.

Herrn Dr. A. FLAM, Hovag, Domat-Ems (Schweiz), sind wir für die Überlassung des Bis-nitrosocyclohexans zu großem Dank verpflichtet. Es war durch elektrolytische Reduktion des Nitrocyclohexans zum Cyclohexylhydroxylamin und anschließende Dehydrierung mittels Quecksilberoxyds hergestellt worden⁷⁾. Schmp. 116–117°. Die polarographischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Fa. Radiometer, Modell PO 3h, durchgeführt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Doppelstrahlspirographen Modell 21 von Perkin-Elmer, die Aufnahmen der UV-Spektren mit einem Zeiss-Spektralphotometer, Modell M 4QII.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Überlassung von Meßgeräten.

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3877 [1901].

¹⁴⁾ C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1924**, 87.

¹⁵⁾ J. W. SMITH und G. J. WALLER, Trans. Faraday Soc. **46**, 290 [1950].

¹⁶⁾ W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

¹⁷⁾ W. LÜTTKE, J. Physique Radium **15**, 633 [1954]; Angew. Chem. **66**, 159 [1954]; **67**, 235 [1955]; **68**, 417 [1956].