

BURCHARD FRANCK, HELMUT HÖRMANN und SIGRID SCHEIBE

## EINFLUSS EINIGER MESOMERIEFÄHIGER SUBSTITUENTEN AUF DIE ASYMMETRISCHE NO<sub>2</sub>-VALENZSCHWINGUNG AROMATISCHER NITROVERBINDUNGEN

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen  
und dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, Regensburg

(Eingegangen am 22. Oktober 1956)

Die systematische Untersuchung substituierter Nitrobenzolderivate ergab, daß die in Kaliumbromid gemessene, asymmetrische NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung (1490 bis 1560 cm<sup>-1</sup>) in charakteristischer Weise von Art und Stellung des Substituenten abhängt. Es läßt sich bei der Wechselwirkung des Substituenten mit der Nitrogruppe zwischen sterischer Hinderung, Polarisation, Wasserstoffbrückenbindung und Konjugation unterscheiden, unter deren Einfluß die asymmetrische NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung innerhalb des genannten Bereiches jeweils eine bestimmte Lage einnimmt. Dadurch wird es in vielen Fällen möglich, bei substituierten, aromatischen Polynitroverbindungen Bandenaufspaltungen zu erklären und die Einzelbanden zuzuordnen.

Die Verwendung des 2,4-Dinitro-phenyl(DNP)-Restes zur Endgruppenbestimmung von Peptiden<sup>1)</sup> machte die Untersuchung der IR-Spektren substituierter Nitroverbindungen notwendig. U. SCHIEDT und H. RESTLE<sup>2)</sup> werteten die IR-Spektren von DNP-Peptiden zur Molekulargewichtsbestimmung aus, indem sie die Intensität der symmetrischen NO<sub>2</sub>-Valenzschwingung mit der der Peptidcarbonylbande verglichen. Ferner versprach die IR-Untersuchung auch eine Antwort auf Detailfragen der räumlichen Anordnung und Elektronenstruktur zu geben, die bei der Entwicklung einer UV-spektroskopischen Methode zur Unterscheidung von DNP-Aminosäuren und DNP-Iminosäuren durch H. HÖRMANN und H. ENDRES<sup>3)</sup> von Bedeutung waren.

Die NO<sub>2</sub>-Valenzschwingungen bei 1540 (ν<sub>a</sub>) und 1350 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>)<sup>4,5,6,7)</sup> lassen sich nur in einfachen aromatischen Nitroverbindungen auf Grund ihrer Intensität<sup>8)</sup> und Lagestabilität leicht zuordnen (Abbild. 1a). Bei 2,4-Dinitro-anilin-Derivaten findet man jedoch in diesen Bereichen ein System dicht benachbarter schwächerer Banden (Abbild. 1b–d).

1) F. SANGER, *Biochem. J.* **39**, 507 [1945]; W. GRASSMANN, H. HÖRMANN und H. ENDRES, *Chem. Ber.* **86**, 1477 [1954]; **88**, 102 [1955].

2) *Z. Naturforsch.* **9b**, 182 [1954].      3) *Z. Naturforsch.* **10b**, 150 [1955].

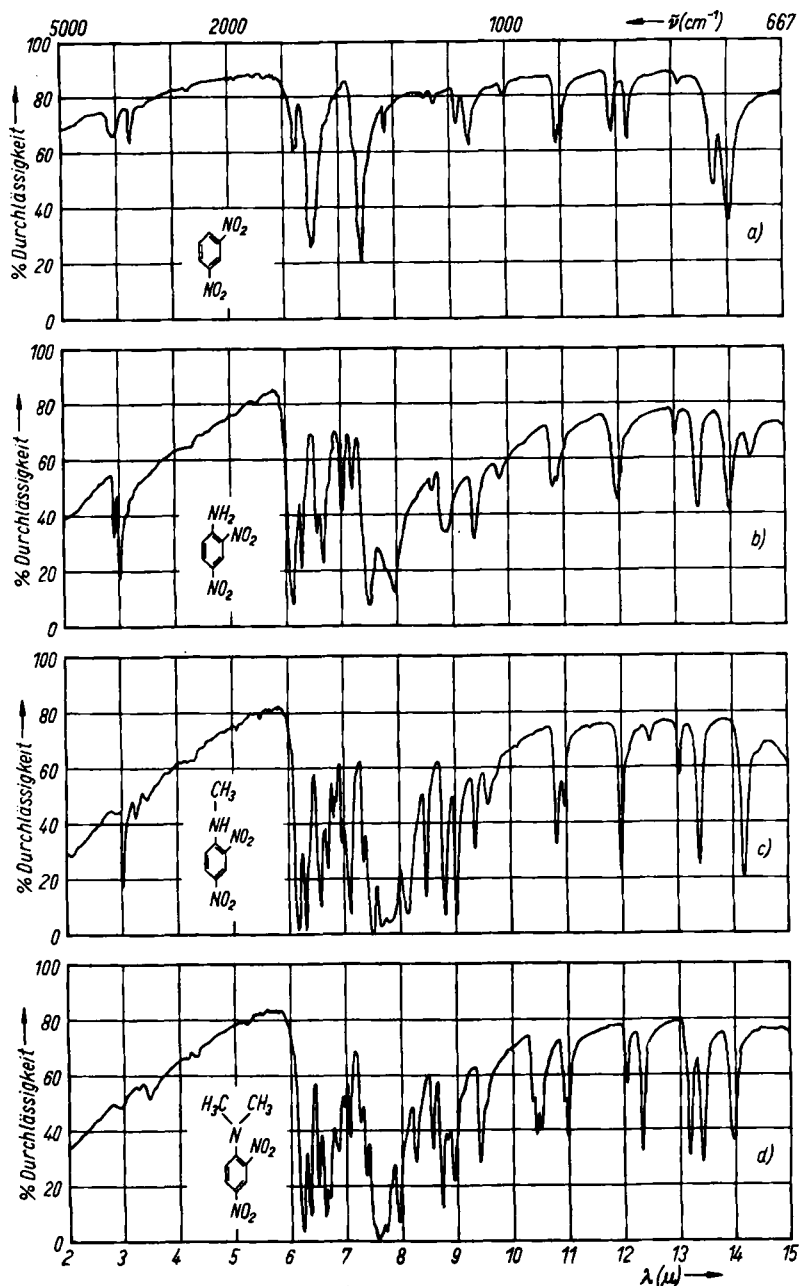
4) R. R. RANDLE und D. H. WHIFFEN, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4153.

5) R. J. FRANCEL, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1265 [1952].

6) J. F. BROWN jr., *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6341 [1955].

7) R. D. KROSS und V. A. FASSEL, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4225 [1956].

8) Siehe Intensitätsvergleich für aliphatische und aromatische Nitroverbindungen im Raman-Spektrum v. P. P. SCHORYGIN, *J. physik. Chem. U.S.S.R.* **21**, 1125 [1947]; C. A. **42**, 2520 [1948].



Abbild. 1. In Kaliumbromid gemessene IR-Spektren von a) *m*-Dinitro-benzol; b) 2,4-Dinitro-anilin; c) *N*-Methyl-2,4-dinitro-anilin; d) *N,N*-Dimethyl-2,4-dinitro-anilin

Es ist erst wenig darüber bekannt, ob und in welchem Ausmaß Substituenten durch innermolekulare Wechselwirkung Verschiebung und Aufspaltung der  $\text{NO}_2$ -Valenzschwingungen bewirken können. L. J. BELLAMY<sup>9)</sup> fand bei einer größeren Anzahl aromatischer Nitroverbindungen keinen auffälligen Zusammenhang zwischen Frequenz und Substitution. Nur stark elektronegative Substituenten in *p*-Stellung und Wasserstoffbrückenbindung durch benachbarte Hydroxygruppen (3,5-Dinitro-*o*-kresol) verursachten eine geringe Verschiebung, im ersten Falle nach kleineren Frequenzen. Das führte, wenn mehrere Nitrogruppen im Molekül vorhanden waren, zu einer Bandenaufspaltung. Eine starke Abnahme der  $\text{NO}_2$ -Valenzfrequenzen auf  $1496 (\nu_a)$  und  $1320 \text{ cm}^{-1} (\nu_s)$  hat kürzlich E. LIPPERT<sup>10)</sup> für das in Trichloracetnitril gemessene *p*-Nitro-*N,N*-dimethyl-anilin angegeben. Dabei nimmt die Frequenz mit steigender Polarität des Lösungsmittels etwas ab. Ferner zeigt  $\nu_a(\text{NO}_2)$  von aromatischen Nitroverbindungen, ebenso wie die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung substituierter Acetophenone und Benzophenone<sup>11)</sup>, eine lineare Abhängigkeit von der HAMMETTSchen Substituentenkonstante  $\sigma$ <sup>6,7)</sup>. Die Frequenz wird durch Substituenten mit negativen  $\sigma$ -Werten verringert. Für  $\nu_a(\text{NO}_2)$  von *p*-Nitranilin wurde in Lösung der niedrige Wert  $1507 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Mesomeriefähige Substituenten erhöhen oder verringern die  $\nu_s(\text{NO}_2)$  im Raman-Spektrum substituierter Nitrobenzolderivate entsprechend ihrer Elektronenaffinität nach einer Untersuchung von H. WITTEK<sup>12)</sup>. Diese Frequenzänderungen von  $\nu_s(\text{NO}_2)$  sind geringer als die von  $\nu_a(\text{NO}_2)$ . Sterische Hinderung der Nitrogruppe von Benzolderivaten durch *o*-ständige Methylgruppen führt, nach R. H. SAUNDERS, M. J. MURRAY und F. F. CLEVELAND<sup>13)</sup> infolge Aufhebung der Konjugation mit dem Phenylrest dazu, daß sich die  $\nu(\text{NO}_2)$ -Frequenzen im Raman-Spektrum den Werten aliphatischer Nitroverbindungen nähern.

In der Annahme, daß die Bandenaufspaltung der *N*-substituierten 2,4-Dinitroanilin-Derivate durch die Alkylaminogruppe verursacht sei, untersuchten wir zuerst systematisch die Frequenzänderungen von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  durch elektropositive Substituenten in den Stellungen ortho, meta und para zur Nitrogruppe und stellten sie den Einflüssen der stark elektronegativen Nitrogruppe gegenüber. Anschließend versuchen wir an Hand dieser Ergebnisse die Bandenaufspaltung bei den 2,4-Dinitrophenyl-Derivaten und anderen Polynitroverbindungen zu deuten. Wir beschränken uns dabei auf die Auswertung der in Kaliumbromid als Einbettungsmittel gemessenen Spektren, damit die Beobachtung kleiner Frequenzänderungen der Substituenten nicht durch Überlagerung mit den Medieneinflüssen verschiedener Lösungsmittel erschwert wird. Lösungsspektren sollen aus diesem Grunde nur in einigen Fällen zur Beurteilung zwischenmolekularer Kräfte diskutiert werden. Außerdem wird nur die Beeinflussung von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  im Gebiet von  $1490\text{--}1560 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben, weil diese sich sicher zuordnen läßt und auf Einflüsse von Substituenten verhältnismäßig deutlich anspricht. Die Auswertung von  $\nu_s(\text{NO}_2)$  ist dagegen erschwert, denn in ihrem Absorptionsbereich ( $1300\text{--}1360 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>4,5,6,7)</sup> liegen auch die CN-Valenzschwingung der Amine<sup>14,15)</sup> und die OH-Deformationsschwingung bzw. CO-Valenzschwingung der Phenole<sup>16)</sup>.

<sup>9)</sup> L. J. BELLAMY, UR-Spektrum und chemische Konstitution; Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 229.

<sup>10)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 534 [1955].

<sup>11)</sup> N. FUSON, M. L. JOSIEN und E. M. SHELTON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2526 [1954].

<sup>12)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 315 [1942]. <sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 3121 [1941].

<sup>14)</sup> N. B. COLTHUP, J. opt. Soc. America **40**, 397 [1950].

<sup>15)</sup> R. B. BARNES, R. C. GORE, R. W. STAFFORD und V. Z. WILLIAMS, Analytic. Chem. **20**, 402 [1948]. <sup>16)</sup> R. R. BRATTAIN, J. chem. Physics **6**, 298 [1938].

## VERBINDUNGEN MIT EINER NITROGRUPPE

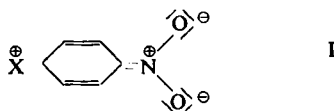
Vergleicht man  $\nu_a(\text{NO}_2)$  der monosubstituierten Nitroverbindungen (Tab. 1) mit dem von uns am Nitrobenzol gemessenen<sup>17)</sup> Wert  $1530\text{cm}^{-1}$ , so stellt man zunächst fest, daß Substituenten in *m*-Stellung kaum eine Verschiebung hervorrufen. Eine geringe Frequenzabnahme auf  $1520\text{cm}^{-1}$  verursacht eine Aminogruppe, während eine Nitrogruppe eine Frequenzerhöhung auf  $1540\text{cm}^{-1}$  zur Folge hat. Dieser Effekt wird durch eine zweite Nitrogruppe in *m*-Stellung (*symm.* Trinitrobenzol, Tab. 3) noch verstärkt ( $1548\text{cm}^{-1}$ ). Im allgemeinen wird man aber keine oder nur eine geringfügige Wechselwirkung der Substituenten in Betracht ziehen müssen.

Tab. 1. Asymmetrische NO<sub>2</sub>-Valenzfrequenzen substituierter Nitrobenzolderivate\*)  
(s=stark, m=mittel, w=schwach)

Stellung des Substituenten	ortho			meta	para
Lösungs- bzw. Einbettungsmittel	KBr	CCl <sub>4</sub>	CHBr <sub>3</sub>	KBr	KBr
Nitro- <i>N,N</i> -dimethyl-anilin		1521 s		1530 s	1489 m
Nitroanilin	1512 s		1511 s	1520 s	1508 m
Nitroanisol		1529 s		1531 s	1501 s
Nitrophenol	1530 s		1534 s	1526 s	1500 s
Dinitrobenzol	1530 s		1545 s	1540 s	1563 s
	1545 w				

\*) Als  $\nu_a(\text{NO}_2)$  sind mit Ausnahme der sehr schwachen Banden diejenigen aufgeführt, welche sich in dem allgemein angegebenen Bereich<sup>4,5,6,7)</sup> ( $1490\text{--}1560\text{cm}^{-1}$ ) finden.

Bei den *p*-Verbindungen kommt die bereits von anderen Autoren<sup>6,7)</sup> diskutierte Abhängigkeit der  $\nu_a(\text{NO}_2)$ -Schwingung von der  $\sigma$ -Konstante des Substituenten deutlich zum Ausdruck. Elektronendonatoren, welche die Ausbildung einer polaren chinoiden Grenzstruktur I ermöglichen, setzen  $\nu_a(\text{NO}_2)$  auf  $1489\text{--}1508\text{cm}^{-1}$  herab (vgl. dazu<sup>9)</sup>), während die Nitrogruppe als starker Elektronenacceptor umgekehrt auf  $1563\text{cm}^{-1}$  erhöht.



Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse in *o*-substituierten Verbindungen. Die Wechselwirkungen können hier verschiedener Art sein. Ähnlich wie bei den *p*-Verbindungen kann einerseits die Ausbildung einer *o*-chinoiden Struktur, andererseits ein ihr entgegen gerichteter Feldeffekt zu einer Wechselwirkung führen. Wegen geringerer Entfernung des induzierenden Substituenten sollte sich der Feldeffekt bei den *o*-substituierten Verbindungen am stärksten auswirken. Eine deutliche Verschiebung zeigt nur *o*-Nitranilin, während *o*-Nitrophenol und *o*-Nitroanisol keine Änderung der NO<sub>2</sub>-Bande aufweisen.

<sup>17)</sup> Das Nitrobenzol wurde außer als Lösung in Tetrachlorkohlenstoff auch nach Präparation als schwerflüchtiges Öl in Kaliumbromid gemessen, um  $\nu_a(\text{NO}_2)$  mit denen der anderen Spektren vergleichen zu können; in beiden Fällen ergab sich jedoch der gleiche Wert von  $1530\text{cm}^{-1}$ .

Ausbildung chinoider Grenzstrukturen ist jedoch nicht möglich, wenn sich die Substituenten aus räumlichen Gründen an der ebenen Anordnung zum Benzolkern hindern<sup>18)</sup>. Dies gilt z. B. für *o*-Nitro-dimethylanilin<sup>19)</sup> und *o*-Dinitro-benzol. In diesen Verbindungen kann günstigstenfalls nur einer der beiden Substituenten in der Ebene des Benzolkerns liegen, während der andere herausgedreht ist, wodurch eine Mesomerie zum Kern verhindert wird. In Übereinstimmung damit beobachtet man bei dem in Kaliumbromid gemessenen *o*-Dinitro-benzol einmal die Valenzschwingung einer Nitrogruppe bei  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Sie stimmt mit der am Nitro-benzol gemessenen überein und dürfte der Nitrogruppe in der Ebene des Benzolkerns zuzuordnen sein. Daneben findet sich aber noch eine Schulter bei  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Diese Frequenz ähnelt der einer aliphatischen Nitrogruppe<sup>6)</sup> und entstammt sehr wahrscheinlich dem herausgedrehten, mit dem Benzolkern nicht mehr resonanzfähigen Substituenten.

Eine Aufspaltung von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  könnte beim *o*-Dinitro-benzol auch durch Schwingungskopplung der beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen verursacht sein. Dieser Annahme würde jedoch sowohl der Intensitätsunterschied der beiden Banden als auch die Tatsache widersprechen, daß nicht beide Maxima der aufgespaltenen Bande gegenüber der Normallage ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben sind. Ferner wäre nicht verständlich, daß das in Bromoform gemessene Lösungsspektrum keine Bandenaufspaltung, sondern nur  $\nu_a(\text{NO}_2)$  der unkonjugierten  $\text{NO}_2$ -Gruppen erkennen läßt, während die Deutung des letzteren Befundes unter Annahme einer sterischen Hinderung keine Schwierigkeiten bereitet. Denn wie sich am STUART-Kalotten-Modell zeigen läßt, können die beiden Nitrogruppen außer in einer Stellung, in der eine von ihnen in der Benzolebene steht und die andere stark verdreht ist, auch so angeordnet sein, daß beide um einen gleichen, geringeren Betrag gegenüber dem Phenylring verdreht sind. Es ist wahrscheinlich, daß die letztere als die zwanglosere Anordnung im gelösten Zustand, die erstere dagegen im Festkörperspektrum die Absorption bestimmt.

Auch im *o*-Nitro-dimethylanilin können die beiden Substituenten nicht in der Ebene des Benzolkerns liegen, also nicht über *o*-chinoide Strukturen miteinander in Resonanz treten. Dennoch beobachtet man in diesem Falle eine Verschiebung von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  nach kleineren Frequenzen ( $1521\text{ cm}^{-1}$ ), was auf eine innermolekulare Wechselwirkung hindeutet. Da die Frequenz dieser flüssigen Verbindung in verdünnter Lösung gemessen wurde, lassen sich zwischenmolekulare Kräfte mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.

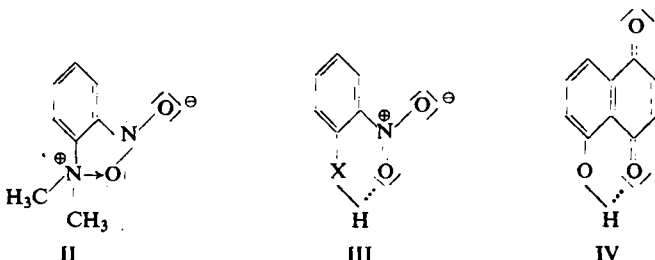
Wäre die Nitrogruppe aus der Ebene des Benzolkerns herausgedreht, so würde man eher eine Bandenverschiebung nach höheren Frequenzen, ähnlich wie beim *o*-Dinitro-benzol, erwarten. Ist dagegen die Aminogruppe verdreht, so wird die Mesomerie des Elektronenpaares am Amino-Stickstoff mit dem Benzolkern aufgehoben, was der Dimethylaminogruppe eine größere Basizität verleihen würde, einem aliphatischen Amin entsprechend. Eine Polarisierung der Nitrogruppe wäre nun durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar in Richtung auf Grenzformel II möglich. Solche Polarisierung durch basische Substituenten kann in Analogie zur Verschiebung der  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung bei der Salzbildung basischer Ketone<sup>20)</sup> die Abnahme von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  erklären. Einen Effekt entspr. II haben HÖRMANN und ENDRES<sup>3)</sup> bereits früher zur Deutung der langwelligen Lichtabsorption von 2,4-Dinitro-*N,N*-

<sup>18)</sup> L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Kap. VI, Cornell Univ. Press. Ithaca, 2. Aufl., New York 1948, S. 222.

<sup>19)</sup> Vgl. dazu die Untersuchungen an 2,6-Dinitro-*N,N*-dimethyl-anilin von G. BRIEGLEB, Angew. Chem. **62**, 262, 536 [1950].

<sup>20)</sup> H. BROCKMANN und B. FRANCK, Naturwissenschaften **42**, 70 [1955].

dimethyl-anilin diskutiert. Er ist verträglich mit dem bereits bekannten Elektronenacceptor-charakter von Nitrogruppen, der die Farbvertiefung aromatischer Nitroverbindungen in Gegenwart von Basen verursacht<sup>21)</sup>. Steht die basische Gruppe nun unmittelbar neben der Nitrogruppe, so wird ein Elektronenübergang gemäß II noch wahrscheinlicher.



Eine innermolekulare Wasserstoffbindung äußert sich bei chelatisierten Hydroxycarbonylverbindungen in einer Herabsetzung 1) der OH-Valenzfrequenz und 2) der C=O-Valenzschwingung, letzterer um etwa 40cm<sup>-1</sup> <sup>22)</sup>. Aus Analogiegründen (vgl. III und IV) sollte man auch bei chelatisierten Nitroverbindungen eine entsprechende Abnahme für  $\nu_a(\text{NO}_2)$  erwarten. Statt dessen ist, wie aus dem Vergleich der Spektren von *o*-Nitro-phenol und *o*-Nitrilanilin mit denen der mono- bzw. dimethylierten Derivate hervorgeht,  $\nu_a(\text{NO}_2)$  beim *o*-Nitro-phenol unverändert und beim *o*-Nitrilanilin nur um 10cm<sup>-1</sup> herabgesetzt. Eine Beeinflussung von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  durch Wasserstoffbindung ist also kaum zu erkennen <sup>23)</sup>.

Die innermolekulare Wasserstoffbindung zur *o*-ständigen Nitrogruppe gibt sich im Falle des *o*-Nitro-phenols in bekannter Weise <sup>24)</sup> durch die beträchtlich erniedrigte OH-Valenzschwingung (3240 cm<sup>-1</sup>) zu erkennen, die sowohl in Kaliumbromid, als auch in verdünnter Bromoform-Lösung gemessen wurde. Wie auch aus dem Lösungsspektrum hervorgeht, kann es sich dabei nicht um eine zwischenmolekulare Wasserstoffbrücke handeln, denn diese verursacht beim *m*- und *p*-Nitro-phenol nur eine geringe Frequenzabnahme ( $\nu\text{-OH}$  3390 cm<sup>-1</sup>) <sup>25)</sup>. Beim *o*-Nitrilanilin läßt sich an Hand der NH-Valenzschwingungen kein eindeutiger Beweis für das Vorliegen von Wasserstoffbindungen erbringen. Sowohl *o*-Nitrilanilin als auch die in *m*- und *p*-Stellung nitrierten Aniline zeigen die üblichen zwei Banden <sup>26)</sup> ( $\nu_a\text{-NH}_2$  3470 und  $\nu_s\text{-NH}_2$  3360 cm<sup>-1</sup>). Jedoch sprechen elektrochemische <sup>27)</sup>, chromatographische <sup>24)</sup> und UV-spektroskopische <sup>3)</sup> Untersuchungen für das Vorliegen einer solchen Bindung.

<sup>21)</sup> H. BROCKMANN und E. MEYER, Chem. Ber. **87**, 81 [1954]; B. DALE, R. FOSTER und D. L. HAMMICK, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3986.

<sup>22)</sup> M. L. JOSIEN, N. FUSON, J. M. LEBAS und T. M. GREGORY, J. chem. Physics **21**, 331 [1953].

<sup>23)</sup> Nach unseren Befunden erscheint es jedoch nicht ausgeschlossen, daß Wasserstoffbindung bei der Nitrogruppe möglicherweise Bandenaufspaltung und das Auftreten einer relativ stark (100cm<sup>-1</sup>) erniedrigten und zuweilen sehr intensiven  $\nu_a(\text{NO}_2)$  im Bereich um 1430cm<sup>-1</sup> bewirkt. So lassen die in 2- wie auch in 2,4-Stellung nitrierten Phenol- und Anilinderivate gegenüber den methylierten Verbindungen eine zusätzliche Bande in diesem Bereich erkennen. Ihre sichere Zuordnung ist uns jedoch noch nicht möglich.

<sup>24)</sup> H. HOYER, Chem. Ber. **86**, 1023 [1953]; **89**, 146 [1956].

<sup>25)</sup> Vgl. dazu Y. GINETTI, Naturwissenschaften **41**, 333 [1954].

<sup>26)</sup> A. M. BUSWELL, J. R. DOWNING und W. H. RODEBUSCH, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3252 [1939].

<sup>27)</sup> L. HOLLECK, H. MARSEN und H. J. EXNER, Z. Naturforsch. **9b**, 90 [1954].

Die bisher diskutierten Befunde zeigen, daß bei den substituierten Derivaten des Nitrobenzols  $\nu_a(\text{NO}_2)$  durch Art und Stellung des Substituenten bestimmt ist. Es ergibt sich daraus die Gruppeneinteilung der Tab. 2.

Tab. 2. Charakteristische Frequenzbereiche von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  bei verschiedenartiger Bindung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe aromatischer Nitroverbindungen.

Gruppe		Absorption
A	a) Stark elektronegativer Substituent in <i>p</i> -Stellung zur Nitrogruppe.	1540–1565 $\text{cm}^{-1}$
	b) Nitrogruppe durch sterische Hinderung aus der Benzolebene herausgedreht.	
B	Nitrogruppe unbeeinflusst und koplanar mit dem Benzolkern	1520–1548 $\text{cm}^{-1}$
C	Basische Gruppe in <i>o</i> -Stellung zur Nitrogruppe.	1510–1525 $\text{cm}^{-1}$
D	Elektronendonator in <i>p</i> -Stellung zur Nitrogruppe.	1490–1510 $\text{cm}^{-1}$

### VERBINDUNGEN MIT MEHREREN NITROGRUPPEN

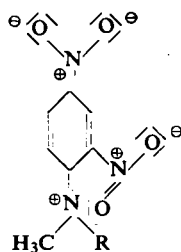
Auf Grund unserer Erfahrungen an Mononitroverbindungen war zu erwarten, daß in Polynitroverbindungen die einzelnen Nitrogruppen entsprechend der diskutierten Gruppeneinteilung (Tab. 2) ungleichwertig sein und zum Auftreten mehrerer  $\text{NO}_2$ -Valenzschwingungen Anlaß geben können. Bei substituierten Di- und Trinitrobenzolen müßte z. B. eine Aufspaltung von  $\nu_a(\text{NO}_2)$  in zwei bzw. drei Einzelbanden zu erkennen sein. In Tab. 3 sind die  $\nu_a(\text{NO}_2)$ -Werte substituierter Polynitrobenzolderivate gruppenweise zusammengefaßt. Die Anzahl der Banden entspricht bei der Mehrzahl der Verbindungen der Zahl an verschiedenartigen Nitrogruppen. Bei einigen Verbindungen ist sie jedoch größer, was wir auf die Möglichkeit zur Ausbildung mehrerer verschiedener sterischer Anordnungen zurückführen. Nachstehend seien einige Beispiele diskutiert.

Tab. 3. Asymmetrische  $\text{NO}_2$ -Valenzfrequenzen mehrfach nitrierter Benzolderivate in Kaliumbromid  
(s = stark, m = mittel, w = schwach)

Substanz	$\nu_a(\text{NO}_2)$ Gruppe nach Tab. 2.			
	A	B	C	D
2.4-Dinitro- <i>N,N</i> -dimethyl-anilin	1540 m		1515 s	1498 m
2.6-Dinitro- <i>N,N</i> -dimethyl-anilin	1551 w		1519 s	
2.4-Dinitro- <i>N</i> -methyl-anilin		1535 w	1522 s	1496 m
2.4.6-Trinitro- <i>N</i> -methyl-anilin		1532 s	1516 w	
1.3-Bis-methylamino-4.6-dinitro-benzol		1540 m		
1.3-Bis-methylamino-2.4.6-trinitro-benzol	1554 s	1538 m	1508 w	1493 m
2.4-Dinitro-anilin			1524 m	1498 s
2.4.6-Trinitro-anilin		1531 s		
2.4-Dinitro-anisol			1522 s	1490 m
2.4.6-Trinitro-anisol		1546 s		1480 w?
2.4-Dinitro-phenol		1537 s	1520 w	1481 m?
2.4.6-Trinitro-phenol		1536 s	1518 w	
2-Nitro-resorcin		1546 m		
2.4.6-Trinitro-resorcin		1546 m		1478 m?
2.4.6-Trinitro- <i>m</i> -kresol		1543 s	1519 w	
symm. Trinitrobenzol		1548 s		
1.3.5-Trinitro-trimethylbenzol		1548 s		

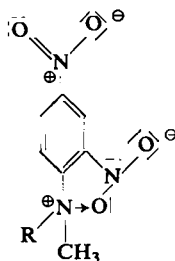
Besonders deutlich ist eine Bandenaufspaltung beim 2,4-Dinitro-anilin zu beobachten, das in den Absorptionsbereichen C (*o*-Nitrogruppe) und D (*p*-Nitrogruppe) scharfe Banden aufweist (Abbild. 1 b). Dieselben Banden findet man, allerdings in einem anderen Intensitätsverhältnis, auch beim 2,4-Dinitro-anisol.

Dagegen stimmt beim 2,4-Dinitro-*N,N*-dimethyl-anilin die Zahl der Einzelbanden nicht mit der vorhandenen Nitrogruppen überein (Abbild. 1 d). An Stelle der erwarteten zwei  $\nu_a(\text{NO}_2)$ -Banden findet man drei, und zwar je eine in den Bandengruppen A, C und D. Die Bande der Gruppe D ist eindeutig der *p*-Nitrogruppe zuzuordnen, die nach Grenzformel Va mit der zum Benzolkern koplanaren Dimethylaminogruppe in Konjugation steht. Bei dieser räumlichen Anordnung ist die *o*-Nitrogruppe aus der Benzolebene herausgedreht und absorbiert im Bereich der Gruppe A. Daneben findet sich aber noch eine Bande im Bereich C, die auf eine polarisierende Wechselwirkung zwischen *o*-Nitrogruppe und Dimethylaminogruppe, ähnlich wie im *o*-Nitro-dimethylanilin, hindeutet (VIa). In dieser Anordnung ist die *o*-Nitrogruppe koplanar zum Benzolkern und die Dimethylaminogruppe aus der Molekülebene herausgedreht (vgl. dazu HÖRMANN und ENDRES <sup>3)</sup>). Das IR-Spektrum erlaubt somit den Schluß, daß die zu den Grenzformeln Va und VIa gehörenden verschiedenen räumlichen Anordnungen ähnlich stabil und nebeneinander existenzfähig sind.



V

a: R=CH<sub>3</sub>, b: R=H  
Va: *o*-Nitrogruppe aus der Benzolebene herausgedreht



VI

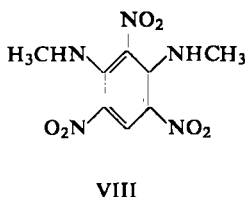
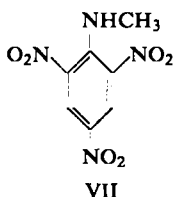
a: R=CH<sub>3</sub>, b: R=H  
Dimethylamino- bzw. Methylaminogruppe aus der Benzolebene herausgedreht

Analoge Verhältnisse finden sich auch beim 2,4-Dinitro-*N*-methyl-anilin, doch fehlt hier eine Absorption im Bereich A, da eine Verdrehung der *o*-Nitrogruppe nicht zu erwarten ist, falls ihr der Wasserstoff der Methylaminogruppe zugekehrt ist (Vb). Die *o*-Nitrogruppe absorbiert daher im Bereich B, was sich als Schulter bemerkbar macht, und entsprechend VIb, auch im Bereich C (Abbild. 1 c).

Verdrehung der Raum beanspruchenden Methylaminogruppe durch zwei *o*-ständige Nitrogruppen führt dazu, daß sich beim 2,4,6-Trinitro-*N*-methyl-anilin (VII) eine Konjugation zur *p*-Nitrogruppe nicht ausbilden kann und eine Absorption im Bereich der Gruppe D nicht auftritt. Statt dessen beobachtet man eine  $\nu_a(\text{NO}_2)$  der



Gruppe B, die von der unbeeinflussten *p*-Nitrogruppe stammt, und eine im Bereich C, die den beiden gleichwertigen *o*-Nitrogruppen zukommt.



Den umgekehrten Fall, nämlich daß eine Nitrogruppe durch zwei Raum beanspruchende Substituenten soweit aus der Molekülebene herausgedreht ist, daß ihre  $\nu_a(\text{NO}_2)$  dem höheren Wert unkonjugierter aliphatischer Nitrogruppen gleichkommt (Gruppe A), demonstriert 1.3-Bis-methylamino-2.4.6-trinitro-benzol (VIII).

Beim 2.4-Dinitro-phenol dagegen tritt die erwartete Aufspaltung der  $\text{NO}_2$ -Bande nicht auf; man beobachtet nur eine verbreiterte Absorption mit einem scharfen Maximum im Bereich B (*o*-Nitrogruppe) und einer Schulter im Bereich C. Außerdem findet sich an der unteren Grenze des Bereiches D noch eine mittlere Bande, die möglicherweise der konjugierten *p*-Nitrogruppe zugeordnet werden kann.

Herrn Prof. Dr. H. BROCKMANN und Herrn Prof. Dr. W. GRASSMANN danken wir herzlich für ihr förderndes Interesse und für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser gemeinsamen Arbeit.

Der DYNAMIT-AKTIE-GESELLSCHAFT, vormals ALFRED NOBEL & Co., Troisdorf, sind wir für die Überlassung von Nitroverbindungen zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Messung der IR-Spektren:** Die Substanzen wurden, soweit sie fest sind, in sehr dünne (0.5 mm) KBr-Preßlinge<sup>28)</sup> eingebettet. Die Durchlässigkeit der auf diese Weise gepreßten Scheiben ist so groß, daß sich eine Kompensation erübrigt. Die flüssigen Substanzen sowie einige weitere Verbindungen wurden als 5-proz. Lösung in Bromoform oder Tetrachlorkohlenstoff bei 1 mm Schichtdicke gemessen. Die Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen. Meßgenauigkeit bei  $1500\text{ cm}^{-1} \pm 2$  Frequenzeinheiten.

Ein Teil der untersuchten Verbindungen wurde uns von der Firma DYNAMIT-AKTIE-GESELLSCHAFT, vormals ALFRED NOBEL & Co., Troisdorf, zur Verfügung gestellt. Sie wurden ebenso, wie die restlichen Präparate, welche wir selbst nach bekannten Verfahren dargestellt hatten, vor der Messung mehrmals, bis zum konstanten Schmelzpunkt, umkristallisiert.

<sup>28)</sup> B. FRANCK, Z. Naturforsch. **9b**, 276 [1954].