

innerhalb von 45 Min. zutropfen. 15.7 g gelbes Produkt wurden destilliert: Ausb. 12.7 g (70% d. Th.) vom Schmp. 96°. Lit.<sup>14)</sup>: 96°.

$C_{10}H_{11}NO_2$  (177.2) Ber. C 67.7 H 6.28 N 7.9 O 18.05

Gef. C 67.8 H 6.3 N 8.0 O 17.3 Mol.-Gew. 172 (in Äthylencarbonat)

*3-Phenyl-2-oxo-6-methyl-tetrahydro-1,3-oxazin:* Aus 11.6 g ( $1/10$  Mol) *1,3-Butylencarbonat*, 11.9 g *Phenylisocyanat* ( $1/10$  Mol) und 40 mg LiCl wie vorstehend. 17.9 g gelbes Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 15.3 g (75% d. Th.) vom Schmp. 74.5°.

$C_{11}H_{13}NO_2$  (191.2) Ber. C 69.17 H 6.86 N 7.3 O 16.67 Gef. C 69.2 H 6.85 N 7.3 O 16.5

<sup>14)</sup> A. DOX und L. YODER, J. Amer. chem. Soc. **45**, 726 [1923].

GERHARD WERNER und KARLFRIED KELLER

## Die ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingung aliphatischer Aminperchlorate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Eingegangen am 2. April 1960)

Die Lage der  ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingungsfrequenz aliphatischer Aminperchlorate hängt vom Grad der Substitution am Stickstoff ab; die Bande verschiebt sich langwellig, wenn die Anzahl der H-Atome am N abnimmt. Diese Verschiebung wird durch einen Polarisationseffekt erklärt. — Bei den Perchloraten prim. Amine verschiebt sich die  ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Bande in der Reihe Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylamin ebenfalls langwellig.

Die Abhängigkeit der  ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingung von dem Grad und der Art der Substitution des Amins in Aminsalzen wurde u. W. noch nicht näher untersucht; außerdem wurde die Frage, ob es Zusammenhänge zwischen der Frequenz dieser Schwingung und der Basizität der entsprechenden Amine gibt, bisher nicht gestellt. Der Grund dafür liegt darin, daß die freien, durch Assoziation unbeeinflußten  ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Schwingungen nicht bekannt sind, weil sich die Aminsalze in nichtpolaren Lösungsmitteln sehr schwer lösen und außerdem die Bindungsverhältnisse im festen Zustand durch H-Brücken zum Anion sehr kompliziert werden. So fanden B. CHENON und C. SANDORFY<sup>1)</sup> in den IR-Spektren von in Fluorolube suspendierten Amin-hydrohalogeniden eine Bandengruppe zwischen 2857 und 2273/cm, die sie der  $\nu\text{NH}$ -Schwingung in der Wasserstoffbrücke zwischen dem positiv geladenen Stickstoff und dem Halogenanion zuordneten. Auch zwischen 3030 und 2857/cm treten noch durch die  ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Schwingung hervorgerufene Banden auf, die jedoch durch die CH-Valenzschwingungen überlagert werden.

Um die durch die H-Brücken bedingten Schwierigkeiten zu umgehen und die Beziehungen zwischen  ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingung und der durch die Substitution bedingten

<sup>1)</sup> Canad. J. Chem. **36**, 1181 [1958].

Polarisierung der NH-Bindung zumindest qualitativ zu klären, ist es deshalb nötig, die  $\text{^NH}$ -Frequenzen in solchen Salzen zu messen, bei denen keine oder nur sehr schwache H-Brücken auftreten. Dies ist z. B. bei *Tetraphenylboranaten* von Aminen zu erwarten, da hier wegen der Abschirmung durch die Benzolkerne keine H-Brücken zum Bor und außerdem nur sehr schwache H-Brücken zu den Phenylresten<sup>2)</sup> gebildet werden. So wurde die  $\text{^NH}$ -Bande der Tetraphenylboranate des Äthyl-, Diäthyl- und Triäthylamins „bei 3096/cm“ gefunden<sup>3)</sup>. Sie liegt damit in dem Bereich von 3200 bis 3000/cm, der von CHENON und SANDORFY<sup>1)</sup> für die freie  $\text{^NH}$ -Valenzschwingung ohne Wechselwirkung mit dem Anion abgeschätzt worden ist. Die im Vergleich zu der NH-Schwingung der Amine längerwellige Lage der  $\text{^NH}$ -Bande wird von diesen Autoren auf die durch die positive Ladung bedingte stärkere Polarisierung der NH-Bindung zurückgeführt.

Da aus der Arbeit von NAKAMOTO und Mitarbb.<sup>3)</sup> nicht hervorgeht, ob Unterschiede zwischen den Absorptionen der  $\text{^NH}$ -Schwingungen der Tetraphenylboranate des Äthyl-, Diäthyl- und Triäthylamins bestehen, haben wir die Spektren der in Tabelle 1 aufgeführten Tetraphenylboranate gemessen.

Tab. 1. Lage der  $\text{^NH}$ -Valenzschwingung in Tetraphenylboranaten einiger Amine ( $\text{cm}^{-1}$ )

Methylamin	3165	Äthylamin	3175
Dimethylamin	3145	Diäthylamin	3145
Trimethylamin	3115	Triäthylamin	3125
Piperidin	3155; 3125	Ammoniak	3215

Die Tetraphenylboranate wurden als KBr-Preßlinge gemessen. Sie zeigten dabei keinen Anionenaustausch wie die Aminperchlorate<sup>4)</sup>, die beim Verreiben mit KBr unter Bildung von schwerlöslichem Kaliumperchlorat in die Bromide übergehen. Offenbar sind also die Amin-tetraphenylboranate in Wasser noch schwerer löslich als das Kalium-tetraphenylboranat, weswegen die treibende Kraft für den Anionenaustausch entfällt.

Auch die *Perchlorate* von Aminen haben wie die Tetraphenylboranate sehr kurzwellige Banden. In *N*-alkylierten Tetrahydropyridin-perchloraten wurde eine Bande bei 3080/cm gefunden<sup>5)</sup>. Das Ammoniumperchlorat hat eine scharfe Bande bei 3330/cm<sup>6)</sup>, deren kurzwellige Lage L. J. BELLAMY<sup>7)</sup> so deutete, daß hier keine oder nur eine schwache H-Brücke auftritt.

Wir haben die IR-Spektren aliphatischer Aminperchlorate systematisch gemessen (s. Tabb. 2 und 3). Sie zeigen mit Ausnahme von Piperidinperchlorat *eine* starke Bande im Bereich von 3268 bis 3030/cm. Die Perchlorate absorbieren also noch kürzerwellig als die entsprechenden Tetraphenylboranate. Wir nehmen deshalb an, daß in den Perchloraten praktisch keine H-Brücken vorhanden sind und daß in diesen Salzen die  $\text{^NH}$ -Valenzschwingung, abgesehen von Dipolwechselwirkungen im Kristall, weit-

<sup>2)</sup> H. KWART und R. T. KEEN, *Tetrahedron Letters* Nr. 14, 1 [1959].

<sup>3)</sup> R. BOHAM in K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES und R. E. RUNDLE, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 6480 [1955].

<sup>4)</sup> G. WERNER und K. KELLER, *Chem. Ber.* 93, 1274 [1960].

<sup>5)</sup> N. J. LEONARD und F. P. HAUCK JR., *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5285 [1957].

<sup>6)</sup> F. A. MILLER und C. H. WILKINS, *Analytic. Chem.* 24, 1253 [1952].

<sup>7)</sup> L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen & Co. Ltd., London 1958, S. 346.

gehend frei ist. Gegen starke H-Brücken in den Perchloraten spricht weiterhin, daß im Gegensatz zu den Halogeniden keine breite Bandengruppe, sondern nur eine Bande erscheint. Die Aminperchlorate schienen uns deshalb für eine genauere Untersuchung der Lage der  $\text{^NH}$ -Bande besonders geeignet.

Ungeklärt bleibt jedoch vorerst die Tatsache, daß die  $\text{^NH}$ -Bande der Perchlorate prim. und sek. Amine im Gegensatz zu den damit vergleichbaren prim. Aminen auch bei der Auflösung des Calciumfluorid-Prismas nicht aufgespalten wird. Nur beim Piperidin-perchlorat fanden wir zwei Banden. Allerdings sind die Absorptionsbanden bei manchen Salzen unsymmetrisch und etwas weniger scharf, was darauf hindeutet, daß sie vielleicht durch mehrere  $\text{^NH}$ -Schwingungen hervorgerufen werden. Auch einige Tetraphenylboranate zeigen eine gerade noch erkennbare Andeutung einer Aufspaltung.

Nach unseren Untersuchungen hängt nun die Lage der  $\text{^NH}$ -Banden innerhalb des oben genannten Bereiches von 3268 bis 3030/cm in aliphatischen Aminperchloraten von dem Grad der Substitution am Stickstoff des Aminsalzes und der Art der Alkylsubstituenten ab. Zunächst seien nur solche Salze betrachtet, deren Alkylsubstituenten an dem dem Stickstoff benachbarten C-Atom zwei H-Atome tragen, was bedeutet, daß auch die methylsubstituierten Amine vorerst ausgeschlossen werden.

Die  $\text{^NH}$ -Bande liegt dann (s. Tab. 2) bei tert. Aminen zwischen 3135 und 3030/cm, bei sek. mit Ausnahme des Pyrrolidins zwischen 3195 und 3185/cm sowie bei prim. zwischen 3257 und 3226/cm<sup>4)</sup>. Diese kurzwellige Verschiebung der  $\text{^NH}$ -Bande beim Übergang von tert. zu prim. Aminsalzen zeigt, daß hierbei die Kraftkonstante und damit die Bindungsfestigkeit der NH-Bindung zunimmt. Man kann diesen Effekt durch H-Brücken oder durch die Polarisierung der NH-Bindungen, welche durch die positive Ladung hervorgerufen wird, aber auch durch das Zusammenwirken beider Effekte erklären.

Wenn *H-Brücken* zum Anion vorhanden sind, so werden diese möglicherweise mit steigender Anzahl von Wasserstoffatomen am Stickstoff schwächer werden, da dann ein Anion mehrere, aber dadurch schwächere Brücken ausbilden kann. Dies bedeutet, daß die NH-Bindungen mit steigender H-Zahl am Stickstoff weniger gelockert, ihre Valenzschwingungsfrequenzen deshalb kurzwellig verschoben werden. Die im Vergleich zu den Halogeniden besonders kurzwellige Lage der  $\text{^NH}$ -Bande in den Perchloraten weist aber darauf hin, daß bei diesen höchstens schwache H-Brücken vorhanden sein können.

Schon bei der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen  $\text{^N-H}\cdots\text{Cl}$ -Abstand und IR-Frequenz von Amin-hydrochloriden, die ja viel längerwellig als die entsprechenden Perchlorate absorbieren und deshalb stärkere H-Brücken haben, wiesen K. NAKAMOTO und Mitarbb.<sup>3)</sup> darauf hin, daß die langwellige Lage der  $\text{^NH}$ -Valenzschwingung wohl nur z. T. durch H-Brücken, außerdem aber durch „charge and coordination effects“ hervorgerufen werden. Die kurzwellige Verschiebung der  $\text{^NH}$ -Bande beim Übergang von tert. zu prim. Aminen läßt sich indessen sehr einfach er-

<sup>4)</sup> Übrigens kann man auch bei den von CHENON und SANDORFY<sup>1)</sup> untersuchten Bromiden prim., sek. und tert. Amine drei Absorptionsbereiche unterscheiden, wenn man nur die jeweils intensivsten Banden betrachtet. Dann absorbieren die prim. zwischen 3077 und 2899/cm die sek. im selben Bereich sowie zwischen 2825 und 2755/cm, die tert. bei niedrigeren Frequenzen als 2667/cm.

klären, wenn man annimmt, daß die durch die positive Ladung am Stickstoff bedingte Polarisierung der NH-Bindungen bei nur einer NH-Bindung (Salze tert. Amine) am größten ist, während sie mit steigender Anzahl von NH-Bindungen abnimmt, da sich die Polarisierung dann auf mehrere, offenbar gleichberechtigte NH-Bindungen verteilen muß.

Tatsächlich ist offenbar die Kraftkonstante der NH-Bindung im unsubst. und monosubstituierten Ammoniumkation der des ungeladenen Amins am ähnlichsten, da deren  $\text{^{\circ}NH}$ -Banden bei den Perchloraten an den Bereich für die der normalen NH-Valenzschwingungen<sup>8)</sup> der Amine grenzen.

$\text{RNH}_2$	$\overset{\oplus}{\text{NH}}_4$	$\overset{\oplus}{\text{RNH}}_3$	$\overset{\oplus}{\text{R}}_2\text{NH}_2$	$\overset{\oplus}{\text{R}}_3\text{NH}$
3500—3300	3289	3257—3226	3195—3185	3135—3030/cm

Da die Polarisierung der einzelnen NH-Bindungen mit wachsender Alkylzahl größer wird, müssen die H-Atome einen größeren Anteil der positiven Ladung übernehmen als die Alkylgruppen, was ja auch dadurch angezeigt wird, daß aus dem Aminkation sehr leicht ein Proton, bei Raumtemperatur niemals aber ein Carbeniumion abgespalten wird. Den durch die Anzahl der am Stickstoff gebundenen H-Atome ausgeübten Einfluß auf die Polarisierung der einzelnen NH-Bindungen bezeichnen wir als *Polarisationseffekt*. Er wird wahrscheinlich durch Dipolwechselwirkungen im Kristall verstärkt. Er bewirkt, daß die Absorption der  $\text{^{\circ}NH}$ -Valenzschwingung der Perchlorate prim., sek. und tert. Amine in getrennten Bereichen liegen, wobei allerdings bisher nur Amine mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen am Stickstoff betrachtet wurden. Für diese Amine kann also die Lage der  $\text{^{\circ}NH}$ -Bande zur Bestimmung des Substitutionsgrades benutzt werden.

Der Polarisationseffekt gilt jedoch auch für alle übrigen Amine in gleicher Weise. Bei diesen wird mit steigender Zahl der Alkylgruppen, wie z. B. beim Übergang vom Methylamin zum Trimethylamin, die  $\text{^{\circ}NH}$ -Valenzschwingung ebenfalls nach längeren Wellen verschoben. Die Bereiche für die prim., sek. und tert. Amine können sich hierbei allerdings überschneiden (s. Tab. 3). Die genaue Lage der  $\text{^{\circ}NH}$ -Bande hängt nämlich nicht nur von der Anzahl der NH-Bindungen, sondern auch von der Art des Substituenten am N ab.

Bei den Salzen der *primären* Amine wird die  $\text{^{\circ}NH}$ -Valenzschwingungsbande langwellig verschoben, wenn man von der Methyl- zur tert.-Butylgruppe übergeht.

$\text{CH}_3\text{-}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C-}$
3268	3257	3236	3165/cm

Da im Methylaminperchlorat die geringste Polarisierung auftritt, wirkt die Methylgruppe stärker elektronegativierend als alle anderen Substituenten; deshalb dürfte der Hyperkonjugationseffekt die langwellige Verschiebung hervorrufen.

Bei den Perchloraten *sekundärer* Amine absorbiert ebenfalls das methylsubstituierte Amin kürzestwellig und aus bisher ungeklärten Gründen das Pyrrolidin. Das Piperidinperchlorat zeigt, wie oben erwähnt, eine Aufspaltung der Banden, von denen die zweite im Bereich der tert. Amine liegt. Auch die  $\text{^{\circ}NH}$ -Bande des Piperidin-tetraphenylboranats ist aufgespalten (s. Tab. 1).

8) I. c.<sup>7)</sup>, S. 249.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Bande der  $\text{^{\circ}NH}$ -Valenzschwingung mit zunehmender Substitution durch gleiche Alkylgruppen stets langwellig verschoben wird. Diese durch den Polarisationseffekt bewirkte Lockerung der NH-Bindung wurde von G. BRIEGLEB<sup>9)</sup> auf Grund von thermodynamischen Überlegungen für die Methylamine berechnet.

Außerdem erklärt der Polarisationseffekt, daß die Acidität der Salze des Glykokolls mit steigender Zahl der Methylgruppen am Stickstoff wächst<sup>10)</sup>,

	$p_{K_a}$		$p_{K_a}$
$\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{N}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	2.34	$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{NH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	1.94
$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{NH}_2} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	2.23	$(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{N}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	1.84

denn auch hier muß die positive Ladung des Stickstoffs zunehmen, da sie in immer geringerem Maße auf die Wasserstoffatome „abfließen“ kann.

Auch die im Vergleich zum *p*- bzw. *m*-Phenylendiammonium-Kation größere Acidität<sup>11)</sup> des Salzes von Trimethyl-(3- bzw. 4-aminophenyl)-ammoniumchlorid<sup>12)</sup>

Tab. 2. Lage der  $\text{^{\circ}NH}$ -Valenzschwingung in Aminperchloraten mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen am Stickstoff ( $\text{cm}^{-1}$ )

<i>Tert. Amine</i>			
4- $\beta$ -Hydroxy-pyrrolizidin <sup>13)</sup>	3135	$\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol	3096
Triäthylamin	3125	<i>N</i> -Äthyl-piperidin	3086
Tri-n-butylamin	3115	(-)-Spartein <sup>17)</sup>	3030
<i>N</i> -Phenacyl-piperidin	3096		
<i>N,N'</i> -dibenzyl-bipiperidyl-(2.3)(-diperchlorat) <sup>14)</sup>	3067		
$\Delta^{11(16)}$ -Dehydro-spartein(-diperchlorat) <sup>15)</sup>	3058		
$\Delta^{16}$ -Dehydro-spartein(-diperchlorat) <sup>16)</sup>	3040		
(-)-Spartein(-diperchlorat) <sup>17)</sup>	3030		
<i>Sek. Amine</i>			
Pyrrolidin	3236	Piperidin	3185; 3115
Diäthylamin	3195	Di-n-amylamin	3195
Di-n-propylamin	3195	Diisoamylamin	3185
Diisobutylamin	3195		
<i>Prim. Amine</i>			
Äthylamin	3257	n-Amylamin	3247
n-Propylamin	3257	Äthanolamin	3236
n-Butylamin	3257	Äthylendiamin	3226
Isobutylamin	3257		

9) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 350 [1949].

10) E. J. COHN und J. T. EDSELL, „Proteins, Aminoacids and Peptides“, Reinhold Publishing Corp., New York 1943, S. 85.

11) H. C. BROWN, D. H. McDANIEL und O. HÄFLIGER in E. A. Braude und F. C. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Chemistry, Academic Press Inc., New York 1955, S. 585.

11a) J. C. 11), S. 630.

12) J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT und J. J. DRYSDALE, J. Amer. chem. Soc. 73, 2181 [1951].

13) W. WÜST, Dissertat. Techn. Hochsch. Darmstadt 1960.

14) F. KOPPERNOCK, Dissertat. Techn. Hochsch. Darmstadt 1957.

15) N. J. LEONARD, P. D. THOMAS und V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. 77, 1552 [1955].

16) M. RINK und K. GRABOWSKI, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 289, 695 [1956].

17) L. CORRIEZ, Bull. Sci. pharmacol. 19, 468 [1912].

und der Anstieg der Acidität ( $pK_a^1$ )<sup>11a</sup>, wenn man im Ammoniumsalz der Anthranilsäure die H-Atome am N nacheinander durch Methylgruppen ersetzt, kann durch den Polarisationseffekt erklärt werden.

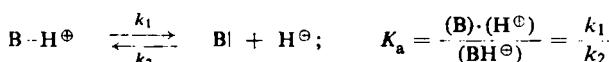
Tab. 3. Lage der  $\text{^{\circ}NH}$ -Valenzschwingung in Aminperchloraten ( $\text{cm}^{-1}$ )

<i>Tert. Amine</i>			
Trimethylamin	3145	Methyl-bis-[ $\beta$ -hydroxy-äthyl]-amin	3096
$\beta$ -Dimethylamino-äthylalkohol	3145	Methyl-bis-[ $\beta$ -cyan-äthyl]-amin	3058
Methylpiperidin	3096		
<i>Sek. Amine</i>			
Dimethylamin	3236	Di-sek.-butylamin	3165
<i>Prim. Amine</i>			
Methylamin	3268	Cyclohexylamin	3226
Isopropylamin	3236	tert.-Butylamin	3165
sek.-Butylamin	3226		

Aus der Lage der  $\text{^{\circ}NH}$ -Schwingung der Perchlorate von prim., sek. und tert. aliphatischen Aminen ergibt sich, daß die Kraftkonstante der NH-Bindung in der oben genannten Reihenfolge abnimmt, während gleichzeitig die Polarisierung der NH-Bindung größer wird. Man sollte erwarten, daß die *Basizität* eines Amins umso größer wird, je fester die NH-Bindung des Salzes ist. Demnach sollte also die Basizität vom prim. über das sek. zum tert. Amin abnehmen. Bei den in Wasser gemessenen Basizitätskonstanten steigt jedoch die Basizität beim Übergang von prim. zu sek. Aminen, während die Trialkylamine mit den gleichen Alkylresten schwächere Basizität aufweisen.

Die steigende Basizität der Amine beim Übergang vom  $\text{NH}_3$  über prim. zu sek. Aminen wurde auf die elektronenabgebende Wirkung der Alkylgruppen zurückgeführt, durch welche die Elektronegativität des Stickstoffs und damit seine Protonenaffinität gesteigert wird. Diese Überlegungen gelten jedoch auch für die tert. Amine in gleicher Weise, und diese sollten deshalb noch stärker basisch sein als die sek. Amine, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Das abweichende Verhalten der tert. Amine hat man u. a. durch sterische Spannung<sup>18)</sup> (B-strain) und durch sterische Behinderung der Solvatation<sup>19)</sup> zu erklären versucht.

Der scheinbare Widerspruch zwischen der Lage der  $\text{^{\circ}NH}$ -Banden und dem Gang der Basizität läßt sich aber beseitigen, wenn man beachtet, daß die Aciditätskonstante  $K_a = 1/K_b$  ( $K_b$  = Basizitätskonstante) eine *Gleichgewichtskonstante* ist, die durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1/k_2$  der Hin- und Rückreaktion gemäß den folgenden Gleichungen bestimmt ist:



Besonders ARNDT<sup>20)</sup> hat darauf hingewiesen, daß die „statische“ oder Gleichgewichtsacidität  $K_a$  von Säuren keineswegs der „dynamischen“ Acidität  $k_1$ , also der Leichtigkeit

18) H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 66, 435 [1944].

19) A. F. TROTMAN-DICKENSON, J. chem. Soc. [London] II, 1949, 1923; R. G. PEARSON und D. C. VOGELSONG, J. Amer. chem. Soc. 80, 1038 [1958].

20) F. G. ARNDT in „Organic Analysis“, Vol. I, Interscience Publishers, Inc. New York 1953, S. 197.

der Protonenabspaltung parallel gehen muß, wenn das entstandene Deprotonierungsprodukt mesomer stabilisiert ist.

Die Lage der  $\text{^6NH}$ -Bande erlaubt daher lediglich Schlüsse auf die Leichtigkeit der Protonenabspaltung aus den Aminsalzen, also auf die „dynamische“ Acidität  $k_1$  zu ziehen, nicht aber auf die Geschwindigkeit der Rückreaktion  $k_2$ . Da beim Übergang von prim. zu tert. Aminen die Kraftkonstante der  $\text{^6NH}$ -Valenzschwingung abnimmt, sollte die dynamische Acidität in dieser Reihenfolge zunehmen. Dieses Ergebnis stimmt überein mit den oben erwähnten berechneten Protonenaffinitäten für die Methylamine<sup>9)</sup> und außerdem mit der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Rückreaktion bei der Bildung des Anions der *aci*-Form des Nitroäthans vom Methylamin zum Trimethylamin zunimmt<sup>21)</sup>.



Die Abnahme der Basizitätskonstante  $K_b = k_2/k_1$  der tert. Amine kann also auch neben der Solvatation durch die im Vergleich zu den Salzen der prim. und sek. Amine größere dynamische Acidität der Salze tert. Amine und damit durch den Polarisationseffekt erklärt werden. Es ist deshalb nicht nötig, den experimentell nicht gesicherten und wahrscheinlich schwachen<sup>22)</sup> „B-strain“-Effekt<sup>18)</sup> zur Erklärung heranzuziehen.

Wir danken Herrn Prof. C. SCHÖPF für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. B. EISTERT und Herrn Prof. H. WITTE für Interesse und wertvolle Ratschläge und Fr. FORSTREUTER für die Aufnahme der Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Perchlorate wurden in Tripfen suspendiert und mit dem IR-Spektrometer Modell 21 der Fa. Perkin-Elmer ( $\text{CaF}_2$ -Prisma) gemessen.

*Darstellung der Salze:* Die Amine löste man in der 3fachen Menge Isopropylalkohol und ließ die äquivalente Menge währ. Perchlorsäure unter Kühlung zutropfen. Die erhaltene Lösung wurde bei 50–60° i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus sek.-Butylalkohol/Äther umkristallisiert.

---

21) R. G. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 204 [1948].

22) R. SPITZER und K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1261 [1948].