

# ÜBER EINIGE STRUKTURELLE EIGENHEITEN DER AROMATISCHEN AZIDE, UNTERSUCHT AUF GRUND IHRER VIBRATIONS- UND ELEKTRONEN-VIBRATIONSSPEKTREN

Von

GY. VARSÁNYI, S. HOLLY und J. SZATHMÁRY

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

(Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958)

Das Azidradikal ( $-N_3$ ) verhält sich erfahrungsgemäß den Halogenen ähnlich, was gleichzeitig auch soviel bedeutet, daß es auf das Elektronensystem des gekoppelten Moleküls  $-I$  und  $+T$  Effekte ausübt. Die Bindungsart der drei Stickstoffatome kann insofern als entschieden betrachtet werden, als diese in einer geraden Linie angeordnet sind, wobei jedoch der Valenzwinkel des ersten Stickstoffatoms nicht  $180^\circ$  beträgt, sondern mit demjenigen der Nitroso- und Azoverbindungen übereinstimmt. Die Eigenheiten des Elektronensystems des Radikals sowie die auf das Elektronensystem des Moleküls ausgeübte Wirkung können am Vibrationsspektrum der Verbindungen in vielen Fällen mit Erfolg studiert werden. Durch einige Besonderheiten ihres chemischen Verhaltens wurde unsere Aufmerksamkeit in erster Linie auf die aromatischen Azide gelenkt, von denen zuerst die Spektren des Phenyl-, Benzyl- und des 2,4,6-Tribrombenzylazids ausführlich untersucht wurden.

Das Absorptionsspektrum des Phenylazids im ultravioletten Spektralbereich wurde von HENRI [1] und neuerdings von SCHEINKER [2] untersucht, die feststellten, daß das Azidradikal auch in diesem Bereich ein charakteristisches Absorptionsmaximum besitzt, das jedoch zum Teil die intensive Absorption des Benzolringes überdeckt. Von SCHEINKER wurde das Spektrum in Lösung untersucht, so daß er nähere Einzelheiten nicht aufklären konnte. Mit den infraroten Spektren befaßten sich bereits mehrere Autoren, so in erster Linie SCHEINKER und SYRKIN [3], ferner BOYER [4], LIEBER, LEVERING und PATTERSON [5] und in letzter Zeit LIEBER, RAMACHANDRA RAO, CHAO und HOFFMAN [6]. Zum Vergleich mit den übrigen Aziden, erachteten wir es unsererseits als notwendig, die Spektren ausführlicher zu deuten und — im Hinblick auf die chemische Ähnlichkeit — beispielsweise das Spektrum des Phenylazids mit den Spektren der Monohalogenbenzole zu vergleichen. Da man in die Feinstruktur des Moleküls nicht nur durch die Erkenntnis der Vibrationseigenschaften, sondern auch durch die Erschließung der Elektronenerregungsverhältnisse eine Einsicht gewinnen kann, studierten wir neben dem infraroten Spektrum auch das Elektronen-Vibrationsspektrum.

Die infraroten Spektren wurden in flüssigem Zustand, bei einer Schichtdicke von 0,04 mm mit Hilfe eines Spektrometers Typ IKS 11, die ultravioletten Spektren hingegen im Dampfzustand mit einem Zeißschen Quarzspektrographen Q 18 untersucht. Die infraroten Spektren und deren Deutungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die im Spektralbereich unterhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  gefundene verhältnismäßig starke Phenylazidbande bei  $897\text{ cm}^{-1}$  stellt sicherlich eine Azidschwingung dar, da die mit Elektronenerregung kombinierte Bande des Azidradikals auch im ultravioletten Spektrum des Phenylazids vorgefunden wurde, und da sie ferner — ähnlich den übrigen Azidfrequenzen mit einem um ein geringes verringerten Wert — auch im infraroten Spektrum des Benzylazids und des 2,4,6-Tribrombenzylazids erschien. Die bei  $670\text{ cm}^{-1}$  gefundene Bande wurde nur bedingt als Azidschwingung gedeutet, da sie im ultravioletten Spektrum nicht entschieden aufzufinden war.

In Abb. 1 sind die drei infraroten Spektren dargestellt. Die Frequenzen der entsprechenden Schwingungen weisen in den drei Verbindungen im allgemeinen keine großen Unterschiede auf. Im Falle größerer Frequenzdifferenzen tritt fast immer eine Frequenzreduktion durch den Einbau von Substituenten größerer Masse ein; so treten die Schwingungen des Phenylazids von Frequenzen  $963$ ,  $984$  und  $1339\text{ cm}^{-1}$  im Benzyl- bzw. Tribrombenzylazid mit niedrigeren Frequenzen auf, während sich die Frequenzen  $1005$ ,  $1031$ ,  $1080$ ,  $1202$ ,  $1597$  und  $3055\text{ cm}^{-1}$  des Benzylazids im Tribromderivat unter dem Einfluß der Bromatome weiter reduzieren. Eine wesentliche Frequenzerhöhung konnte in einem einzigen Fall beobachtet werden, wobei die genügend charakteristische Phenylazid-Bande bei  $1177\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Benzylazids bei  $1202\text{ cm}^{-1}$  erschien. Durch einen Vergleich mit den Normalschwingungen der Monohalogenbenzole kann die Frequenz  $1177\text{ cm}^{-1}$  ziemlich eindeutig mit der ebenen C—H Deformationsschwingung identifiziert werden, deren Frequenz in der ganzen Halogenbenzolreihe nahezu identisch ist. Dies weist daraufhin, daß die Masse des Substituenten die Frequenz nicht beeinflußt. Da jedoch die Elektronendichte des Ringes im Benzylazid größer ist als im Phenylazid, läßt sich bei ersterer eine geringfügige Erhöhung der Frequenz beobachten.

Gesondert müssen die Schwingungsfrequenzen des Azidradikals betrachtet werden. Die Banden  $2115$  und  $1294\text{ cm}^{-1}$  des Phenylazids stellen Valenzschwingungen dar, während die Bande bei  $897\text{ cm}^{-1}$  einer Deformationsschwingung entspricht. Nach den unter [3]—[6] zitierten Autoren ist die erste der beiden Valenzschwingungen asymmetrisch, die zweite symmetrisch. Diese Bezeichnung wird in Analogie mit den Normalschwingungen des Kohlendioxidmoleküls benützt. Hierbei handelt es sich darum, daß in der Schwingung  $2115\text{ cm}^{-1}$  das mittlere Stickstoffatom zwischen den beiden benachbarten Atomen hin- und herschwingt, während in der Schwingung bei  $1294\text{ cm}^{-1}$  das äußere Stickstoffatom im Verhältnis zum ganzen Molekül in der Valenz-

richtung schwingt. Im Phenylazid, das heißt im konjugierten Azid liegt die Frequenz der »symmetrischen« Schwingung bedeutend höher als im Benzyl- bzw. Tribrombenzylazid, in welchen die Frequenz der Schwingung den oben

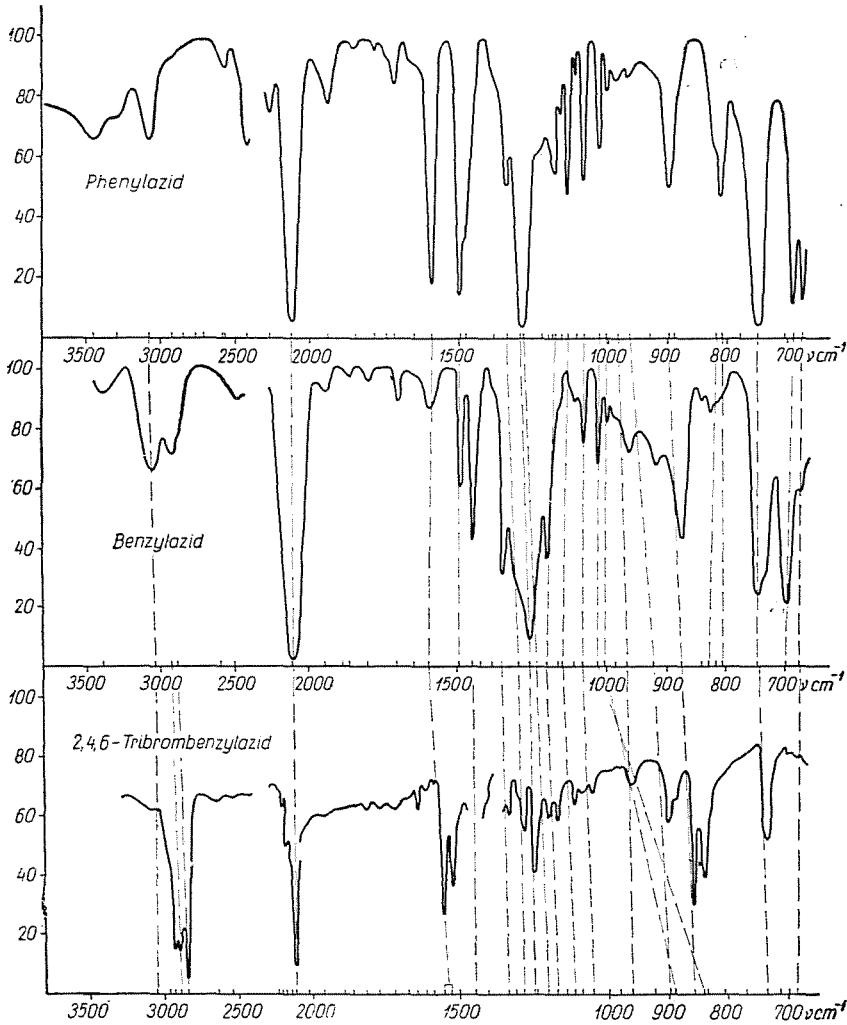


Abb. 1

zitierten Autoren gemäß ungefähr mit derjenigen der aliphatischen Azide übereinstimmt. Dies bedeutet, daß zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen eine größere Elektronendichte besteht als in den aliphatischen Aziden, obwohl die Azidgruppe im Phenylazid einen +T-Effekt ausübt. Gleichzeitig erscheint auch bewiesen, daß in den Benzylaziden der Hyperkonjugations-

Tabelle 1

Num- mer	Phenyl cm <sup>-1</sup>	Benzyl cm <sup>-1</sup>	Tribrom- benzyl cm <sup>-1</sup>	Deutung
1.	671	677	682	RN—N <sub>2</sub> Deformation (?)
2.	688	702	695	auf den Ring senkr. Skelettschw.
3.	703	747	734	auf den Ring senkr. C—H
	748	735	710	
	778		770	
4.	808	806	805	auf den Ring. senkr. C—H
		815		
5.	817	828		ebene Skelettschw.
	887	841	836	
6.	897	875	857	RN <sub>2</sub> —N Deformation
	930			
7.	963	919	898	auf den Ring senkr. C—H
			924	
8.	984	965	962	auf den Ring senkr. C—H
		985	982	
			1000	
9.	1004	1005	890	Pulsationsschwingung
10.	1029	1031	839	ebene Skelettdeform. und C—H-Schw.
11.	1079	1080	1053	C—N <sub>3</sub> bzw. C—CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Valenzschw.
	1106	1111	1093	
12.	1132	1148	1115	ebene C—H-Deformations-Schw.
	1157	1160		
13.	1177	1202	1174	ebene C—H-Deformations-Schw.
	1183		1140	
	1199			
	1222		1241	
14.	1280		1202	ebene C—H-Deformations-Schw.
15.	1294	1256	1250	RN <sub>2</sub> —N Valenzschwingung
16.	1339	1295	1286	ebene Skelettschwingung
17.		1348	1338	C—H <sub>2</sub> Kippschwingung
	1380	1385	1308	
	1478	1425	1405	
18.		1452	1450	C—H <sub>2</sub> Biegung
			1500	
19.	1493	1493		ebene Skelettschwingung
20.	1591	1597	1528	ebene Skelettschwingung
	1649	1650	1554	
	1715	1703	1590	
	1740	1802	1616	
	1780	1866	1644	
	1846	1885	1675	
	1933	1947	1721	
			1771	
			1814	
			1860	
			1890	
			1960	
			2020	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Num- mer	Phenyl cm <sup>-1</sup>	Benzyl cm <sup>-1</sup>	Tribrom- benzyl cm <sup>-1</sup>	Deutung
21.	2115	2115	2108	N—N—N Valenzschwingung
	2264	2495	2140	
	2419		2170	
	2564		2198	
	2580		2225	
	2706		2537	
	2770		2640	
2850				
22.		2885	2835	symm. C—H <sub>2</sub> Valenzschwingung
23.		2927	2895	asymm. C—H <sub>2</sub> Valenzschwingung Fermi-Resonanz
	2920		2933	
			2965	
24.	3075	3055	3050	aromatische C—H Valenzschw.
	3290	3384		
	3445			

effekt in Richtung des Ringes verschwindend klein ist. Ein ähnlicher Frequenzverlauf erscheint auch im Falle der Deformationsschwingung, woraus darauf geschlossen werden kann, daß auch in diesem Fall das äußere Stickstoffatom im Verhältnis zum Molekül schwingt. Die Gruppenschwingung der beiden äußeren Stickstoffatome ist bei niedrigeren Frequenzen zu suchen (Abb. 2).

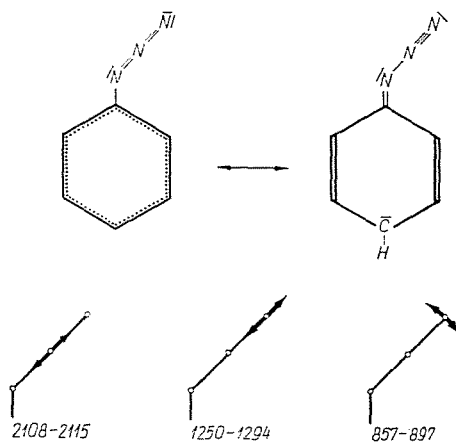


Abb. 2

In Tabelle 2 sind die Grundfrequenzen der Monohalogenbenzole und des Phenylazidringes zusammengefaßt.

Die erste Zahl ist die von HERZBERG [7] den Normalschwingungen des Benzols zugeordnete Serienzahl, die zweite Zahl in Klammer weist auf die

Tabelle 2

Schwingung	Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol	Phenylazid
1. (11)	1220	1085	1070	1060	1079
2. ( 9)	1009 (R)	1003	1001	998	1004
3. (14)	1290	1271	1264	1261	1280
4. ( 3)	752	740	735	730	748
5.	3040	3029	3029	3031	?
6. ( 5)	306	701	669	654	817
7.	896	902	903	904	?
8. ( 2)	685	682	681	684	688
9. (16)	1326	1326	1323	1321	1339
10.	405	297	254	220	(297)
11a( 4)	831	830	832	835	808
11b( 8)	980	985	988	987	984
12a(24)	3067	3071	3069	3064	3075
12b(24)	3100	3071	3069	3064	3075
13a(19)	1499	1477	1473	1473	1493
13b	1460	1445	1445	1435	?
14a(10)	1020	1026	1021	1015	1029
14b	1066	1068	?	?	?
15a	3053	?	?	?	?
15b	3072 (R)	3052 (R)	3056 (R)	3048 (R)	?
16a(20)	1597	1580	1580	1575	1591
16b(20)	1597	1580	1580	1575	1591
17a(13)	1156 (R)	1174	1175	1178	1177
17b(12)	1156	1157	1159	1159	1132
18a	520	415	314	266 (R)	?
18b	615	616	615	613	?
19a( 7)	955	965	963	963	963
19b	501	467	458	448	?
20a	?	?	409 (R)	398 (R)	?
20b	242 (R)	196 (R)	181 (R)	166 (R)	?

Numerierung der Tabelle 1 hin. Die gemäß HERZBERG 10. Normalschwingung figuriert beim Phenylazid in Klammer, was darauf hinweist, daß die dieser Schwingung entsprechende Bande wegen ihrer niedrigen Frequenz nur im ultravioletten Spektrum aufgefunden wurde.

Das ultraviolette Spektrum des Phenylazids zeigt für den ersten Augenblick jene Struktur, wie sie im allgemeinen das bei den substituierten Benzolen

erlaubte Bandensystem aufweist, das aus dem ursprünglich verbotenen  $A_{1g}-B_{2u}$ -Bandensystem des Benzols abgeleitet werden kann. Es stellte sich jedoch bei näherer Untersuchung heraus, daß die bei  $35340\text{ cm}^{-1}$  erscheinende und als Übergang  $0-0$  vermietete Bande äußerst diffus ist, obwohl im Bandensystem auch verhältnismäßig scharfe Bande zu finden sind. Es läßt sich keinerlei Erklärung für ähnliche Erscheinungen finden, daß nämlich das Nullniveau der Vibration im erregten Elektronenzustand diffus ist, während die erregten Schwingungszustände in dem erregten Elektronenzustand bereits scharf sind. Dabei war auch die charakteristische Aequidistanz der stärkeren Schwingungsbande nicht aufzufinden, da nach dem vermeintlichen  $0-0$  Übergang die erste starke Bande bei  $1019$ , die zweite bei  $1951\text{ cm}^{-1}$  vorgefunden werden konnte. Aus alledem wurde der Schluß gezogen, daß das Bandensystem nicht einheitlich ist, daß das Spektrum vielmehr aus einem diffusen und einem verhältnismäßig scharfen Bandensystem besteht. Das diffuse Bandensystem wurde dabei der Elektronenanregung des Azidradikals zugeschrieben, während das scharfe Bandensystem dem  $\pi$ -Elektronensystem des Ringes zugeordnet wurde. Durch die Separierung der beiden Bandensysteme wurden in dem einen die beiden ersten Glieder der charakteristischen Serien aufgefunden, wegen des allgemein diffusen Charakters des Spektrums konnten jedoch die Serien nicht weiter verfolgt werden. Als auffallende Erscheinung wurde festgestellt, daß im Bandensystem des Ringes allein die Ringschwingungen, im Bandensystem des Azidradikals hingegen allein die Azidschwingungen mit einer bedeutenden Intensität erschienen. Tabelle 3 enthält die gesammelten Daten des ultravioletten Spektrums samt den hypothetischen Deutungen zusammengestellt.

Die Wellenzahl der Schwingungsübergänge  $0-1$  weicht naturgemäß von derjenigen der  $0-0$  Bande um die Frequenz der Schwingung im angeregten Elektronenzustand ab, weshalb in Klammern auch die Frequenz des Grundzustandes angeführt ist. Die intensivsten Bande des Ringbandensystems resultieren aus den Übergängen der sogenannten Pulsations-(breathing-) Schwingung. Diese Schwingung ist übrigens im infraroten Spektrum — eben wegen ihrer größeren Symmetrie — weniger intensiv.

Im Spektrum des Phenylazids erscheint die Bande  $0-0$  des  $\pi$ -Elektronensystems des Ringes bei  $36359\text{ cm}^{-1}$ . Das Bandensystem entspricht beim Benzol einem  $A_{1g}-B_{2u}$ -, bei den Monohalogenbenzolen einem  $A_1-B_1$ - und beim Phenylazid einem  $A'-A'$ -Übergang [8].

Obschon das Phenylazid zu der Punktgruppe  $C_s$  gehört, läßt sich feststellen, daß unter den ebenen Schwingungen diejenigen mit höheren Intensitäten auftreten, die in der Punktgruppe nächsthöherer Symmetrie, nämlich in der den Monohalogenbenzolen entsprechenden Symmetrieklasse  $C_{2v}$  über die Symmetrie  $a_1$ , d. h. über die maximale Symmetrie verfügen [2, 6, 13a]. Auch dies ist eine Folge der schwachen Konjugation, da nämlich die Symmetrie

Tabelle 3

Wellenzahl cm <sup>-1</sup>	Intensität und Charakter	Deutung	Abweichung von der 0-0 Bande cm <sup>-1</sup>
		<b>Phenylazid</b>	
35209	schwach, diffus	?	—
35340	sehr stark, diffus	Azid 0-0	—
36062	schwach, scharf	C-N <sub>3</sub> ebene Deformationsschw.	-297
36192	mittelmäßig, diffus	RN <sub>2</sub> -N Deformationsschw. (897)	-852
36396	mittelmäßig, scharf	senkr. Skelettschw. 1-1	-63
36359	stark, scharf	Ring 0-0	—
36613	schwach, diffus	RN <sub>2</sub> -N Valenzschw. (1294)	1273
36777	mittelmäßig, diffus	ebene Skelettschw. + Azidelektronen- übergang (1591)	1437
37058	schwach	auf den Ring senkr. C-H (808)	699
37143	mittelmäßig, scharf	ebene Skelettschw. (817)	784
37229	schwach	Pulsationsschw. + senkr. Skelettschw. 1-1	932-63
37291	mittelmäßig, scharf	Pulsationsschw. (1004)	932
37516	sehr schwach	ebene C-H Deformations- + senkr. Skelettschw. 1-1	1215-63
37574	schwach	ebene C-H Deformations C-H (1280)	1215
37630	schwach, scharf	ebene Skelettschw. (1339)	1271
37923	sehr schwach, scharf	ebene Skelettschw. 0-2	2784
38070	sehr schwach	Pulsations- + ebene Skelettschw.	932+784
38160	sehr schwach	Pulsationsschw. 0-2 + senkr. Skelett- schw. 1-1	2932-63
38227	sehr schwach, scharf	Pulsationsschw. 0-2	2932
		<b>Benzylazid</b>	
35130	schwach	N <sub>3</sub> 1-1	-70
35199	mittelmäßig	Azid 0-0	—
35613	schwach	?	
36049	schwach	RN <sub>2</sub> -N Deformationsschw. (875)	850
36300	schwach	RN <sub>2</sub> -N Valenzschw. + N <sub>3</sub> 1-1	1165-70
36364	mittelmäßig	RN <sub>2</sub> -N Valenzschw. (1256)	1165
37147	schwach	N-N-N Valenzschw. (2115)	1948
37392	schwach	senkr. Skelettschw. (702)	-698
37922	schwach	?	
38090	sehr stark	Ring 0-0	—
38329	sehr schwach	C-CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ebene Deformationsschw.	239
38551	sehr schwach	ebene Skelettschw.	461
38640	sehr schwach	senkr. Skelettschw. (702)	550
38880	schwach, diffus	ebene Skelettschw. (828)	785
39017	stark	Pulsationsschw. (1005)	927
39604	schwach	ebene Skelettschw. (1597)	1514
39660	sehr schwach, diffus	ebene Skelettschw. 0-2	2785
39793	stark diffus	Pulsations- + senkr. Skelettschw.	927+785
39950	mittelmäßig, diffus	Pulsationsschw. 0-2	2927
40450	sehr schwach, diffus	ebene Skelettschw. 0-3	3785
40600	schwach, diffus	Pulsations- + ebene Skelettschw. 0-2	927+2785



des Ringelektronensystems durch die Asymmetrie des Azidradikals nicht beeinträchtigt wird.

Die Bande 0—0 des Azidradikal-Bandensystems erscheint bei 35 340  $\text{cm}^{-1}$ . In Wellenlänge ausgedrückt entspricht dieser Wert 2830 Å. Vergleicht man nun diesen Wert mit dem von SCHEINKER gefundenen und für die Azide charakteristischen Wert von 2850 Å, läßt sich erneut feststellen, daß zwischen Ring und Azidradikal eine ziemlich schwache Konjugation besteht, da die Lage des Azid-Bandensystems nicht gegen das Rot, sondern ein wenig gegen das Violett hin verschoben ist. Infolge der geringfügig gehemmten inneren

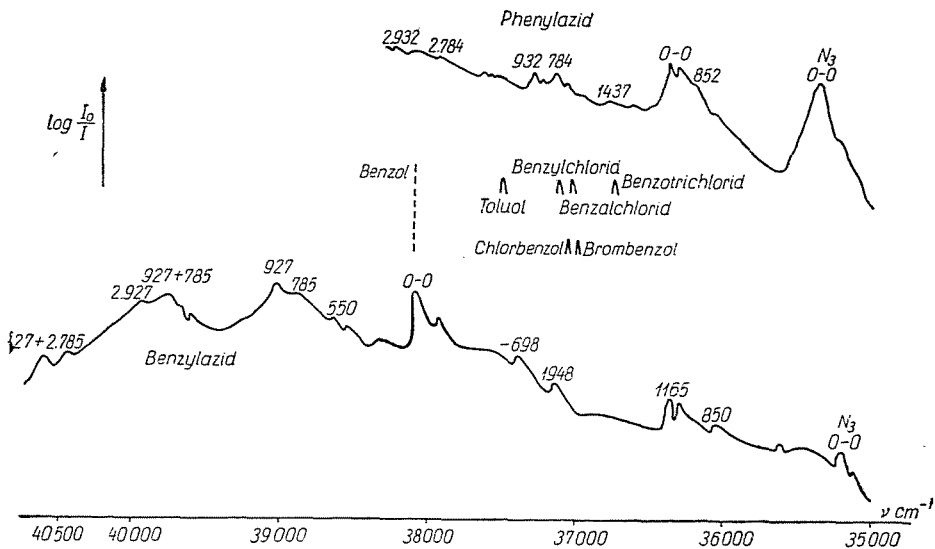


Abb. 3

Rotation oder zum mindesten als Folge der niederfrequenten Torsionsschwingungen des Azidradikals ist jede Bande des Bandensystems äußerst diffus, was damit erklärt werden kann, daß die Elektronenanregungsenergie von dem durch die Ebene der  $\text{CN}_3$ -Gruppe und den Ring eingeschlossenen Winkel bzw. von Bindungsordnung  $\text{C}-\text{N}$  abhängt (es ist nämlich anzunehmen, daß das Maß der Konjugation der inneren Rotation bzw. der Torsionsschwingung des Azidradikals folgt und den Höchstwert in der Ebenkonfiguration annimmt). Die schwache Konjugation äußert sich auch darin, daß die Banden im Bandensystem des Ringes trotz der Torsionsschwingung des Azidradikals verhältnismäßig scharf sind, d. h. die Elektronenanregungsenergie des Ringes wird durch die augenblickliche Stellung des Azidradikals kaum beeinflusst. In diesem Sinne ergibt die Kontur der 0—0 Bande die Kurve der Anregungsenergieverteilung in den verschiedenen Lagen des Azidradikals.

Im ultravioletten Dampfspektrum des Benzylazids sondern sich die beiden Bandensysteme voneinander noch mehr ab. Als auffallendste Erscheinung muß festgehalten werden, daß das Bandensystem des Azidradikals hier bereits aus scharfen Banden besteht, sogar aus schärferen als das Bandensystem des Ringes. Diese Erscheinung weist, ähnlich den Schwingungsfrequenzen der Azidgruppe, auf das Fehlen der Hyperkonjugation hin, da im Spektrum die völlig freie Rotation des Azidradikals erscheint. Noch auffallender ist indessen der Umstand, daß die Bande 0—0 des Ring-Bandensystems bei  $38090\text{ cm}^{-1}$  erscheint, was fast genau mit der Frequenz der theoretischen 0—0 Bande des Benzols übereinstimmt und zum Beispiel die Wellenzahl der im Spektrum des Toluols erscheinenden 0—0 Bande ( $37484\text{ cm}^{-1}$ ) weit übertrifft. Da die Frequenzreduktion bzw. die Abnahme der Anregungsenergie ein Maß der Konjugation darstellt, kann auch aus der Lage der 0—0 Bande des Benzylazids auf das Fehlen der Hyperkonjugation geschlossen werden.

Interessant ist die Tatsache, daß im ultravioletten Spektrum des Benzylchlorids die 0—0 Bande bei  $37110\text{ cm}^{-1}$  (also bei einer noch kleineren Wellenzahl als die des Toluols), beim Benzalchlorid bei  $37020\text{ cm}^{-1}$  und beim Benzotrichlorid bei  $36740\text{ cm}^{-1}$  erscheint [9]. Der Grund hierfür liegt darin, daß die induktive Elektronenanziehung der Chloratome die Hyperkonjugationswirkung überkompensiert, was eine graduelle Abnahme der Anregungsenergie hervorruft. Auf Grund des ultravioletten Spektrums kommt dem Azidradikal eine geringere induktive Wirkung zu als dem Chlor, so daß die Hyperkonjugation des Methylens nicht überkompensiert, sondern bloß neutralisiert wird. Hierdurch erklärt sich auch, warum die Anregungsenergie des Ringes im Phenylazid geringer ist als im Chlorbenzol, ja sogar im Brombenzol [10], ungeachtet dessen, daß die Konjugation, wie dies andere Erscheinungen erkennen lassen, gering ist. In den Halogenbenzolen wird jedoch der +T Effekt durch den -I Effekt in hohem Maße herabgemindert. Der Umstand, daß die Verringerung der Anregungsenergie im Phenylazid trotz des schwächeren +T Effekts stärker zur Geltung gelangt, findet somit seine Erklärung darin, daß hier der -I Effekt geringer ist als bei den Halogenen.

Die Hyperkonjugation der Methylengruppe macht sich vermutlich mehr in Richtung nach dem Azidradikal als nach dem Ring zu geltend, ein Effekt, der auch bei den aliphatischen Aziden vorzufinden ist, was dem Azidradikal wiederum eine höhere Stabilität verleiht. Dies findet seine Bestätigung auch darin, daß das Bandensystem des Azids im Phenylazid im Vergleich zu dem der aliphatischen und der Benzylazide ein wenig in Richtung des Violetten verschoben ist.

Die Untersuchung der Spektren bestätigte die Unterschiedlichkeit der Elektronenzustände der mit dem Ring konjugierten und der von ihm isolierten Azidgruppen, obschon sich die Konjugation mit dem Ring auch im Falle des Phenylazids als geringfügig erwies. Der Vergleich der Frequenzen der Azid-

schwingungen im infraroten Spektrum des Benzyl- und Tribrombenzylazids zeigte, daß in der Struktur des Azidradikals kein wesentlicher Unterschied besteht. Sollte nämlich im Benzylazid die Azidgruppe mit dem aromatischen Ring in irgendeine Wechselwirkung treten, etwa durch Vermittlung eines Wasserstoffatoms des Ringes, so würde sich dies unbedingt in den Schwingungsfrequenzen etwa in Form einer Frequenzreduktion im Vergleich zu dem Tribrombenzylazid zeigen (hier würden nämlich die Bromatome die erwähnte Wechselwirkung verhindern). Andererseits wäre auch die Rotation des Radikals in einem gewissen Grade gehemmt, was unbedingt die Perturbation des ultravioletten Bandensystems der Azidgruppe zur Folge hätte. Da keiner dieser Effekte beobachtet werden konnte, mußten wir auch die Annahme verwerfen, daß außer der unmittelbaren C—N-Bindung irgendwelche besondere Kräfte die Azidgruppe im Benzylazid stabilisiere. Die Spektren bewiesen gleichzeitig, daß der —I Effekt des Azidradikals geringer ist als der des Chlors, bzw. deuteten sie auf eine Erhöhung der C—N-Bindungsordnung durch Hyperkonjugation hin.

### Zusammenfassung

Es wurden die infraroten Spektren des Phenyl-, Benzyl- und 2,4,6-Tribrombenzylazids wie auch die UV-Spektren des Dampfes von Phenyl- und Benzylazid untersucht.

### Literatur

1. HENRI, V.: Intern. Critic. Tables **5**, 359 (1929).
2. SCHEINKER, J. N.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **77**, 1043 (1951).
3. SCHEINKER, J. N.—SYRKIN, J. K.: Isvestija Akademii Nauk SSSR, **14**, 478 (1950).
4. BAYER, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 951 (1955).
5. LIEBER, E.—LEVERING, D. R.—PATTERSON, L. J.: J. Anal. Chem. **23**, 1594 (1951).
6. LIEBER, E.—RAMACHANDRA RAO, C. N.—CHAO, T. S.—HOFFMAN, C. W. W.: J. ibid. **27**, 916 (1957).
7. HERZBERG, G.: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand N. Y. (1949).
8. VARSÁNYI, GY.: Acta Chimica Hung. **13**, 347 (1958).
9. HAMMER, W. F.—MATSEN, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2482 (1948).
10. VARSÁNYI, GY.: Thesis, 1954.

GY. VARSÁNYI	} Budapest XI., Stoczek u. 2, Ungarn.
S. HOLLY	
J. SZATHMÁRY	