Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen VIII¹

IR- und UV-Spektren von Komplexen des substituierten Cyclobutadiens

Von Heinz P. Fritz

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München (Z. Naturforschg. 16 b, 415-419 [1961]; eingegangen am 26. April 1961)

Es werden die IR-Spektren zwischen 4000 und 250/cm sowie die Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich von einigen π -Komplexen von C_4X_4 ($X=-CH_3$ und $-C_6H_5$) angegeben. Verschiedene analytisch bedeutsame Komplexbanden werden aufgezeigt. Für die 4 untersuchten Tetraphenyl-cyclobutadien-Komplexe kann diese Struktur aus dem IR-Spektrum durch Vergleich mit $C_4(C_6H_5)_4$ Fe(CO) $_3$ gesichert werden.

In jüngster Zeit konnten π -Komplexe von Übergangsmetallen mit dem Cyclobutadien-System C_4X_4 ($X=-H,\ -CH_3$ und $-C_6H_5$) verschiedentlich isoliert werden. Zunächst wurde für einen aus Tolan und $Fe(CO)_5$ erhaltenen Komplex 2 die Struktur $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$ vorgeschlagen, die später bestätigt werden konnte 3 . Ferner gelang die Darstellung eines violetten $C_4(CH_3)_4NiCl_2^{\ 4}$, eines farblosen $C_4H_4AgNO_3^{\ 5}$ und wenig später eines dunkelrotbraunen $C_4(C_6H_5)_4PdCl_2^{\ 6}$ und dunkel-blauen $C_4(C_6H_5)_4NiCl_2^{\ 7}$.

Wegen des rasch wachsenden Interesses an der Chemie der Cyclobutadien-Systeme schien es deshalb lohnend, die IR- und UV-Spektren dieser Komplexe aufzunehmen und kurz zu diskutieren. Vor allem sollte versucht werden, analytische Hilfen zur Erkennung solcher Systeme zu erhalten.

I. Infrarot-Spektren

Soweit die beiden von C₄(CH₃)₄NiCl₂^{8,9} und C₄(C₆H₅)₄Fe(CO)₃³ bekannt gewordenen Röntgenuntersuchungen zeigen, liegt jeweils ein ebener, quadratischer Kohlenstoff-Vierring in den Liganden vor. Zusammen mit dem Zentralmetall ergibt sich somit eine tetragonal-pyramidale Struktur nach C_{4v}

für das eigentliche Komplexsystem. Betrachtet man die Substituenten als Massenpunkte X, vernachlässigt man also die Eigenschwingungen der Substituenten, so bietet sich nachstehendes Bild

und es gelten die folgenden spektralen Auswahlregeln:

$C_{\rm 4v}$	$\mathrm{MeC_4X_4}$	$C_4 X_4$	C_4	${\bf Me\text{-}Lig.}$	IR-Aktiv.
A_1	4	3	1	1	Mz
A_2	1	1	_	_	-
$\mathbf{B_{1}}^{2}$	4	4	2	_	
$\mathbf{B_2}$	2	2	1	-	
\mathbf{E}	5	4	1	1	$M_{x,y}$

Neben der Metall-Ligand-Valenz- (A₁) und der Metall-Ligand-Deformations-Schwingung (E) sind also Banden von 7 Normalschwingungen im IR-Spektrum zu erwarten, von denen 5 Schwingungen der Liganden gegen den C₄-Ring und 2 inneren Schwingungen dieses Ringes zuzuschreiben sind. Wegen der Kompliziertheit der IR-Spektren, besonders der phenylsubstituierten Derivate, ist die Zuordnung selbst dieser nur 7-Ring-Substituenten-

VII. Mitt.: H. P. Fritz u. H. Keller, Z. Naturforschg. 16 b, 348 [1961].

² W. Höbel und Mitarbb., J. inorg. nucl. Chem. 9, 204 [1959]; 10, 250 [1959].

³ R. P. Dodge u. V. Schomaker, Nature [London] **186**, 798 [1960].

⁴ R. Criegee u. G. Schröder, Angew. Chem. 71, 70 [1959].

⁵ M. Avram, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. **92**, 1088 [1959].

⁶ L. Malatesta, S. Santarella, L. Vallarino u. F. Zingales, Angew. Chem. 72, 34 [1960].

⁷ W. Hübel, persönliche Mitteilung *.

^{*} Anm. b. d. Korr.: Inzwischen wurde die unabhängig erfolgte Darstellung des C₄(C₆H₅)₄NiBr₂ beschrieben. H. H. FREEDMAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194 [1961].

⁸ J.D. Dunitz, H. C. Mez u. H. M. M. Shearer, XVII. IUPAC-Kongreß München 1959, Tagg.-Ber.

⁹ J. D. Dunitz und Mitarbb., Vortrag Int. Konf. Kristallographie, Cambridge 1960; Ref. Angew. Chem. **72**, 753 [1960].

416 H. P. FRITZ

Frequenzen nicht gesichert durchführbar, ohne das gesamte Schwingungsspektrum zu kennen. Es seien darum im folgenden von den in Tab. 1 angeführten Banden nur wenige, jedoch typische besprochen.

1. C₄H₄AgNO₃

Über das IR-Spektrum dieser Verbindung wurde bereits kürzlich in einer vorläufigen Mitteilung berichtet $^{10}.$ Es stehen dafür drei verschiedene Möglichkeiten des Aufbaues zur Debatte. Es könnten monomere $\rm C_4H_4\text{-}Liganden,$ ein $\rm AgNO_3\text{-}Komplex$ des Tricyclo-okta-diens-1.5, $\rm C_8H_8[AgNO_3]_2$, oder aber mit der gleichen Summenformel ein Komplex des Cyclo-okta-tetraens vorliegen.

Diese letzte Ansicht läßt sich durch Vergleich mit den Spektren mehrerer anderer Cyclo-okta-tetraen-Komplexe mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen, zumal IR- und NMR-Spektrum $^{11,\,12}$ des aus dem $\rm C_4H_4AgNO_3$ freigesetzten Kohlenwasserstoffes $\rm C_8H_8$, der verschiedentlich als Kronenform des Cyclo-okta-tetraens aufgefaßt wird, nach allem auf Tri-cyclo-okta-dien-1.5. hinweisen.

Dagegen ließ sich zwischen den beiden ersten Strukturen nicht völlig sicher unterscheiden, doch sprechen verschiedene Gründe für diejenige mit C_4H_4 -Liganden.

2. C₄(CH₃)₄NiCl₂

Eine "vorläufige" Deutung des IR-Spektrums dieser Verbindung gestaltet sich relativ einfach. Die intensive asymmetrische CC-Valenzschwingung des C₄-Ringes liegt mit 1541/cm bemerkenswert hoch für ein "durchkonjugiertes", π-gebundenes cyclisches System. Diese Zuordnung dürfte jedoch eindeutig sein, da einmal in diesem Bereich sicherlich keine Methylfrequenzen mehr liegen, zum anderen Mal aber die durch die vier Methylgruppen erhöhte Elektronendichte im Ring eine Bindungsverfestigung bewirkt. Die nur wenig intensiv zu erwartende symmetrische CC-Valenzfrequenz des Ringes sei versuchsweise der schwachen, bei 1009/cm beobachteten Bande zugewiesen. Die sonstigen z. T. starken Banden lassen sich völlig zwanglos den Schwingungen der Methylgruppen oder den Ring-Methyl-Frequenzen zuordnen. So werden die üblichen CH-Valenzschwingungen bei 2941 und 2890/cm, asymmetrische und symmetrische CH₃ - C-Deformationsfre-

3. $C_4(C_6H_5)_4$ -Komplexe

Zunächst fällt sofort die vor allem im NaCl-Bereich erstaunliche Ähnlichkeit der IR-Spektren dieser Verbindungen auf. Ihre Struktur als Tetraphenyl-cyclobutadien-Komplexe ist also anknüpfend an die röntgenographisch ermittelte Struktur des $C_4(C_6H_5)_4Fe(CO)_3$ absolut sicher.

Die Zuordnung bestimmter Banden stößt jedoch bei diesen Verbindungen im Bereich der Liganden-Schwingungen wegen des Bandenreichtums der Phenyl-Spektren auf Schwierigkeiten. Der Vergleich mit zwei anderen Gliedern des Typs $[C(C_6H_5)]_n$ mit n=2 bzw. 6, Diphenylacetylen und Hexaphenylbenzol, ermöglicht allerdings besonders im längerwelligen Bereich eine Zuordnung mehrerer Absorptionen zu Schwingungen des C_4X_4 -Systems, während andererseits die ähnliche Lage der Phenylbanden aus Tab. 1 deutlich wird.

Zwischen 1385 und 1380/cm werden bei den vier untersuchten Komplexen starke bis mittelstarke Absorptionen beobachtet, die bei C2(C6H5)2 und C₆(C₆H₅)₆ nicht oder nur schwach erscheinen. Eine Verschiebung von Phenylbanden der beiden letzten Verbindungen in diese Frequenzlage kann ausgeschlossen werden, da sämtliche davon in Frage kommenden Banden zwanglos auch bei den Komplexen zugeordnet werden können; eher wäre noch an ein Aktivwerden durch Symmetrieerniedrigung bei der Komplexbildung zu denken. Daß es sich hierbei um die nur im Komplex auftretende asymmetrische CC-Valenzschwingung des Vierringes handelt, kann ohne Kenntnis der Spektren z. B. der perdeuterierten Verbindungen nicht sicher ermittelt werden. Die Lage ließe sich jedoch durch Ringspannung, komplexe Bindung und vor allem durch die sicher außergewöhnlich starke Delokalisierung der

quenzen bei 1440 und 1355/cm sowie CH-Deformations- und CC-Valenzschwingungen bei 1067, 998, 912 und 776/cm zuzuordnen sein. Um 615, 560 und 415/cm treten wie bei den anderen untersuchten Cyclobutadien-Komplexen Banden auf, die sicher von CCC-Deformationsschwingungen herrühren. Da die starke und breite Absorption bei 292/cm zweifellos von brückenbildenden Ni — Cl-Bindungen stammt, bleibt für die Ni-Ligand-Valenzschwingungen nur die Bande bei 467/cm zuzuordnen.

¹⁰ H. P. Fritz, J. F. W. McOmie u. N. Sheppard, Tetrahedron Lett. Hft. 26, 35 [1960].

M. Avram, Gh. Mateescu, J. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Lett. Hft. 1, 21 [1961].

¹² H. P. FRITZ u. H. KELLER, noch unveröffentlicht.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
	3060 m					3058 m
		3030 w - m	$3050 \mathrm{m}$	3050 w	$3040 \mathrm{sh}$	3030 sh
2941 s				2940 m	$3012 \mathrm{s}$	
2890 s				-010 M	30123	
2304 sw, br						
2151 sw						
2101 50			(2040) in	(2045) in \		
			$\binom{2040}{1974} \binom{11}{C_6 H_{12}}$	$\binom{2043}{1978} \binom{11}{C_6 H_{12}}$		
			2033 s	$\frac{1978}{2040} \frac{1}{8} \frac{1}{12}$		
	1971 sw	1960 sw	2033 s 1961 ss	1977 ss		
	1971 SW	1900 SW	1931 ss 1930 sw		1049	1070
	1894 sw	1898 sw	1930 sw	1905 sw	1942 w	1953 w
		1898 SW		1770	1866 w	1876 w
	1808 sw			1779 sw	1792 w	
	1505	1700	1700	1637 sw	1000	1000
1 = 41	1595 s	1590 s	1599 m	1592 w	1600 s	$1600 \mathrm{m}$
1541 s	1574 w	1570 w	1572 w	1568 sw	1577 w	
	1494 w	1492 w	1498 s	1497 s	$1495 \mathrm{s}$	1494 s
	$1461 \mathrm{\ sw}$	1452 sw	$1460 \mathrm{\ sw}$	1461 sw		
1440 ss	1445 m	1440 m	1442 m	1451 sw	1441 s	1443 s
	$1409 \mathrm{sh}$	1420 s	$1396 \mathrm{sh}, \mathrm{w}$	1403 w	1397 s	1395 w
1388 sh, w	1381 s	1381 s	1385 m	1380 m		1383 w
1355 m		1363 m, sh	1343 w		1325 w	
	1314 m	1310 m	1318 w	1297 sw	1306 sw	1311 w
1289 w	1289 w	1287 w	1286 sw		1271 sw	1279 w
		Andrew Miles	1259 sw	1262 sw		-2.0 11
1202 w			3"	1231 sw		
1202 "	1181 s	1180 m	1179 w	1201 511	1174 w	
	1158 w	1156 w	1155 w		1174 w 1155 w	1153 w
	1124 sw	1150 W	1100 W	1113 w	1140 w-m	1155 W
	1124 SW			1098 m	1140 w — m	1100
			1075		1079 -	$1100 \mathrm{\ sv}$
1007 -	1070 w-m	1070 w	1075 w	1086 s	$1073 \mathrm{\ s}$	1070
1067 s			1070 w	1000	1000	1070 s
1000 1	1024 m	1024 m	1024 m	1028 s	1026 s	$1025 \mathrm{m}$
1009 w, sh	000	00-				
998 ss	999 w-m	997 w	997 w		$1000 \mathrm{\ w-m}$	997 w
	970 w	968 sw	968 w	967 w		983 w
912 w	924 w	$922 \mathrm{\ sw}$	916 w	940 w	$918 \mathrm{sh}$	917 s
			Tay Treatment		907 m	
	845 w	840 w	855 sw	$832 \mathrm{\ s}$	820 w	
			837 sw			
	786 s	$786 \mathrm{\ s}$	785 s	$783 \mathrm{sh}, \mathrm{w}$	781 s	
776 w	776 m	775 m	774 m	776 s		762 ss
	,	$751 \mathrm{sh}$	$754 \mathrm{sh}$	765 sw		
	$745 \mathrm{m}{-\mathrm{s}}$	743 m	744 m	741 w	729 ss	
	707 s	708 s	$706 \mathrm{sh}$	711 w		
	684 ss	684 ss	696 ss	Prog. 201 117	696 ss	689 ss
				635 m	668 w	666 w
617 m	615 w	613 w	615 s	612 s	617 sw	300 W
			608 s	588 s	02. 50	
			590 ss	579 s		
557 w	567 m	573 m	551 s	0.00	554 ss	
337 W	001 III	560 w	001 8		001 33	
	539 s	539 s	534 w	535 m		F99 -
	000 S	ออฮ S	STATE OF THE STATE			533 s
			505 s	510 w		$506 \mathrm{\ s}$
			100 .	502 m		
			488 w	488 w		
107 1			477 w	480 w		
467 m, br			464 m	465 m		464 m
	100		42-	454 m		
43.0	436 m		427 m	438 w		
416 m	414 w	418 w	416 w	418 w		
				411 w		
	396 w	400 w	401 w	398 sw		
	337 s, br		377 m			
		$305 \mathrm{sh}$		$303 \mathrm{m}$		
		298 s, br				

 $Tab.\ 1.\ IR-Spektren\ der\ C_4X_4-Komplexe.$ Die Spalten 1.-7. enthalten die Spektren folgender Verbindungen: $1.\ C_4(CH_3)\ _4NiCl_2$, in KBr und Nujol; $2.\ C_4(C_6H_5)\ _4NiCl_2$, in KJ; $3.\ C_4(C_6H_5)\ _4PdCl_2$, in KBr/Nujol; $4.\ C_4(C_6H_5)\ _4Fe(CO)\ _3$, in KBr/Nujol; $5.\ C_4(C_6H_4Cl)\ _4Fe(CO)\ _3$, in KBr/Nujol; $6.\ C_6(C_6H_5)\ _6$, KBr/Nujol und $7.\ C_2(C_6H_5)\ _2$, in KBr/Nujol.

418 H. P. FRITZ

1.	2.	3.	4.	5.	6.
in HCCl ₃ 503 (3,8)	in H ₂ CCl ₂ 577 (3,3)	in HCCl_3	in HCCl_3	in HCCl_3	in $\mathrm{HCCl_3}$
315 (3,2)	388 (5,2) 335 (4,4)	390 (3,8) 318 (4,1)	308 (3,3)	320 (3,4)	2==
245 (4,1)	$281 (4,4) \\ 238 (3,4)$	285 (4,0) 245 (3,0)	258 (4,3)	268 (4,4)	277 (4,2) 249 (5,0)

Tab. 2. UV-Spektren der C₄X₄-Komplexe.

Die Spalten 1.-6. enthalten die Absorptionsspektren der auch bei Tab. 1 entsprechend numerierten Verbindungen.

 π -Elektronen des C₄-Ringes durch die Konjugation mit den vier Phenylgruppen relativ plausibel erklären.

Bei den γ_{CH}-Schwingungen unterscheiden sich die Komplexe deutlich von den beiden reinen Kohlenwasserstoffen. Tab. 1 zeigt, daß die Banden um 775, 743 und 708/cm nur bei den Komplexen auftreten. Diese Schwingungen sind besonders in π-Komplexen empfindlich gegenüber Veränderungen der elektronischen Verhältnisse; die bemerkenswerte Konstanz kann daher als ein wichtiger Hinweis auf die gleichartige Bindung in den Komplexen gelten.

Im langwelligen Bereich zeigen die beiden reinen Kohlenwasserstoffe, die Ausgangs- und hauptsächliches Endprodukt der Komplexbildungs-Reaktion darstellen, nur eine bzw. drei deutliche Absorptionen. Sie finden sich teilweise ohne wesentliche Verschiebungen auch in den Spektren der Komplexe. Bei diesen treten stets um 615, 416 und 400/cm und außer bei den Eisentricarbonyl-Derivaten auch um 565/cm Banden auf, die sicherlich von CCC-Deformations-Schwingungen herrühren. Die Metall-Ligand-Valenzschwingungen seien versuchsweise für die Tetraphenyl-cyclobutadien-Komplexe des Ni, Pd und Fe bei 436, 573 (560), 377 bzw. 303/cm zugeordnet. Eine Metall-Ligand-Deformations-Schwingung konnte nicht eindeutig erkannt werden. Die Lage der Ni-Cl- und Pd-Cl-Valenzschwingungen bei wahrscheinlich 337 und 298/cm läßt ferner eine monomere Struktur von C₄(C₆H₅)₄NiCl₂ C₄ (C₆H₅)₄PdCl₂ gegenüber der über Cl-Brücken gebundenen, dimeren des C₄(CH₃)₄NiCl₂ möglich erscheinen. Zumindest liegen wesentlich schwächer gebundene Molekülhälften vor.

Die CO-Grupen der beiden untersuchten Carbonyl-Komplexe zeigen – im festen Zustand – ihre Valenzfrequenzen bei 2033 und 1961 bzw. 2040 und 1977/cm, die Fe – C – O-Deformations-Schwingungen bei 608 und 599 bzw. 588 und 579/cm und die Fe – C-Valenzschwingungen bei 427 und 411/cm.

II. UV-Spektren

Tab. 2 bringt die von Lösungen der Komplexe erhaltenen Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich. Zum Vergleich wurde auch hier Hexaphenylbenzol mit vermessen.

Als wesentlich dürfen hier die Ergebnisse am $C_4(CH_3)_4NiCl_2$ gelten, da bei dieser Verbindung in den untersuchten Bereichen nur Absorptionen durch Vierring oder Nickel-Ion hervorgerufen werden. Die Bande 503 m μ entspricht einem 4- oder 5-fach koordinierten Ni(II). Die Absorption um 315 m μ erscheint bei allen untersuchten Komplexen etwa an dieser Stelle und dürfte deshalb vom C_4 -Ring herrühren. Versuchsweise sei die 245 m μ -Bande dem Übergang in den niedersten Anregungszustand des komplex gebundenen Tetramethylcyclobutadiens zugewiesen.

Bei $C_4(C_6H_5)_4 {
m NiCl_2}$ erscheint die "Ni (II)-Bande" bei 577 m μ und weist damit auf ein in dieser Verbindung schwächeres Ligandenfeld des substituierten Cyclobutadiens als in der Tetramethylverbindung hin. Eine Zuordnung der übrigen Banden der restlichen Komplexe ist zur Zeit noch unsicher, doch dürfte die allgemein zwischen 308 und 335 m μ auftretende Absorption vom Vierring hervorgerufen werden. Die erste, beim $C_4(CH_3)_4 {
m NiCl_2}$ bei 245 m μ beobachtete Absorption könnte bei den Phenylderivaten durch Phenylabsorptionen überlagert sein.

III. Experimenteller Teil

Die IR-Spektren der Tab. 1 wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit NaClund CsBr-Optiken aufgenommen. Die Einbettungs- bzw. Lösungsmittel sind jeweils angegeben, die Intensitäten geschätzt. Es bedeuten: sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh eine Schulter und br breite Bandenkontur.

Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer UV-Spektrophotometer Spectracord 4000-A vermessen.

Die Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Die Logarithmen von ε stehen stets in Klammern hinter der Wellenlänge $\lambda_{\max}[\mathrm{m}\mu]$.

Herrn Dr. W. HÜBEL, European Research Associates, Brüssel, und Frl. Dr. L. VALLARINO, Mailand, danke ich für die Überlassung der Substanzen und Diskussionen recht herzlich. Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER bin ich für die Förderung dieser Arbeit durch Überlassung der beiden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, zur Verfügung gestellten Spektralphotometer zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. J. W. Miller bin ich für wertvolle Diskussionen über die UV-Spektren und Frl. H. Hummel für ihre Hilfe bei der Messung der Spektren Dank schuldig.

Beziehungen der Infrarotschwingungen von 4-substituierten Benzonitrilen zur antibakteriellen Wirkung der aus ihnen synthetisierten Benzolcarbonsäurethioamide

Von Joachim Seydel

Aus dem Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel, Institut für experimentelle Biologie und Medizin (Direktor: Prof. Dr. Enno Freerksen)

(Z. Naturforschg. 16 b, 419-422 [1961]; eingegangen am 23. Februar 1961)

Es werden IR-Spektren von p-substituierten Benzonitrilen diskutiert, insbesondere die Intensität der Nitril- und der Ringschwingung. Dabei ergibt sich eine Beziehung zur Ausbeute, zur Lage der C=S-Schwingung und zur minimalen in vitro-Hemmkonzentration der aus den Benzonitrilen synthetisierten Benzolcarbonsäurethioamide.

In Fortsetzung der Arbeit über die Zusammenhänge von Struktur und antibakterieller Wirkung gegenüber dem Mycobacterium tuberculosis und anderen Mykobakterien bei Benzolcarbonsäurethioamiden (Kakimoto, Seydel und Wempe, 1961)¹ wurden die ir-spektrographischen Untersuchungen auf die Synthesevorprodukte der Benzolcarbonsäurethioamide, die Nitrile, ausgedehnt.

Von der Beobachtung ausgehend, daß einige Nitrile bei der Umsetzung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridinbasen mit hohen Ausbeuten das entsprechende Carbonsäurethioamid liefern, andere dagegen unter diesen Bedingungen schlecht oder gar nicht reagieren, wurden die IR-Spektren einiger Benzonitrile aufgenommen. Es fiel auf, daß Nitrile, die sich nicht so gut mit Schwefelwasserstoff umsetzen, Carbonsäurethioamide von größerer antibakterieller Wirksamkeit liefern.

Es schien uns daher von Nutzen zu sein, durch ir-spektrographische Untersuchungen Kenntnisse über die Elektronenverhältnisse an diesen Nitrilen, insbesondere an der Nitrilgruppe zu gewinnen, um daraus Schlüsse auf die Verhältnisse bei den entsprechenden Benzolcarbonsäurethioamiden ziehen zu können, bei denen infolge der schwierigen Zuord-

Material und Methoden

Die Untersuchungen wurden an den 10 Verbindungen der Tabelle durchgeführt. Diese Verbindungen wurden von uns synthetisiert und gereinigt. Die korrigierten Schmelzpunkte der Substanzen (Leitz Schmelzpunktmikroskop) stimmen mit den Literaturwerten hinreichend überein. Für die IR-Messungen wurde der vollautomatische Leitz-IR-Spektrograph mit linearer Wellenzahlskala verwendet (NaCl-Prisma, Meßbereich 4000 bis 650 cm⁻¹, Spaltprogramm 3, Laufzeit 2,4 min/500 bzw. 100 cm⁻¹). Die Messungen erfolgten:

a) an KBr-Preßlingen, die 10 $\mu\mathrm{Mole}$ Substanz auf 1 g KBr enthielten und bei 30 t etwa 1 min lang gepreßt wurden,

b) in Chloroformlösung, die 100 μMole/ml enthielt. Es wurden Küvetten mit NaCl-Fensterplatten von 45 mm Durchmesser und 5 mm Dicke mit einem Abstandsring von 0,1 mm verwendet. Die Wellenzahlskala wurde vor jeder Messung mit einer Polystyrolfolie (0,05 mm dick) auf die Banden bei 3060 und 3026 cm^{−1} geeicht. Von der Schwingung der C≡N-Gruppe ist die Maximal-Extinktion

$$\varepsilon_{\rm max} = \frac{\ln I_0/I}{c \ l}$$

angegeben. Zur Bestimmung der Intensität der Ringschwingung bei $\sim 1600~{\rm cm}^{-1}$ wurde die Formel von

nung im Spektralbereich 1350 – 1250 cm⁻¹ und der schlechten Löslichkeit die Aussagen unsicher blieben (Kakimoto und Mitarbb., 1961)¹.

¹ S. Kakimoto, J. Seydel u. E. Wempe, Jber. Borstel 5, im Druck.