

IZOTIOKYANÁTY (IX) ŠTÚDIUM INFRAČERVENÝCH SPEKTIER AMINODERIVÁTOV A IZOTIOKYANATÝCH DERIVÁTOV AKRIDÍNU A BENZAKRIDÍNU

PAVOL KRISTIÁN

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Infračervené spektrá akridínových zlúčenín sa doteraz sledovali len pri veľmi malom počte derivátov. Až r. 1951 publikoval po prvý raz C. G. Cannon a G. B. B. M. Sutherland [1] infračervené spektrum akridínu bez bližšieho rozboru a vysvetlenia v rámci štúdia veľkého počtu aromatických zlúčenín. Rozborom infračervených spektier piatich izomérnych aminoakridínov sa zaoberal L. N. Short [2], ktorý tieto látky spolu s niektorými inými aromatickými amínmi sledoval výlučne v oblasti asymetrických a symetrických vibrácií väzieb N—H. V rámci štúdia štruktúry 5-aminoakridínu pomocou infračervenej spektroskopie sledovali A. V. Karjakin a A. V. Šabl'a [3] infračervené absorpčné spektrá 5-aminoakridínu, 4-aminoakridínu a 3-aminoakridínu v oblasti základných a deformačných vibrácií väzieb N—H. Infračervené absorpčné spektrá 1-aminoakridínu a 2-aminoakridínu v oblasti pod 3000 cm^{-1} , ako aj infračervené spektrá aminobenzakridínov a 2,8-diaminoakridínu v celej infračervenej oblasti vlnových dĺžok sa však zatiaľ nesledovali.

Úlohou tejto práce je sledovanie infračervených absorpčných spektier doteraz neopísaných izotiokyanatých derivátov akridínu a benzakridínu, ako aj aminoakridínov použitých ako bezprostredné medziprodukty pri syntéze týchto látok. V prípade izotiokyanátoakridínov išlo tiež o identifikáciu skupiny —NCS, ktorá sa vyznačuje charakteristickým intenzívnym absorpčným pásom v oblasti 2100 cm^{-1} [4, 5].

Prípravu skúmaných izotiokyanátov akridínu a benzakridínu opisujeme v predchádzajúcich prácach [6—8].

Experimentálna časť

Infračervené spektrá skúmaných látok sa sledovali za použitia dvojlúčového spektrofotometra UR 10 Zeiss Jena v roztoku chloroformu. Koncentrácie roztokov sa pre všetky deriváty nemohli voliť jednotne, pretože ich rozpustnosť v chloroforme bola v prípade niektorých derivátov značne odlišná. Pre 1-, 2-, 3-, 4-aminoakridíny a 10-aminobenz[c]-akridín sa použil 0,06 molárny, pre 5-aminoakridín 0,02 molárny a 9-aminobenz[a]akridín a 2,8-diaminoakridín 0,015 molárny roztok. Spektrum 1-aminoakridínu sa sledovalo aj v roztoku chloridu uhličitého (0,12 molárny roztok), keďže pri tomto deriváte šlo tiež o prípadný dôkaz vodíkovej väzby, ktorú vytvára aminoskupina s heterodusíkom. Infračervené spektrá všetkých izotiokyanátov sa sledovali v chloroformovom roztoku. Pri 3-izotiokyanátoakridíne a 4-izotiokyanátoakridíne, ako aj pri 1-nitro-5-izotiokyanátoakridíne sa použili 0,1 molárne, pri 2-izotiokyanátoakridíne 0,07 molárne, pri 9-izo-

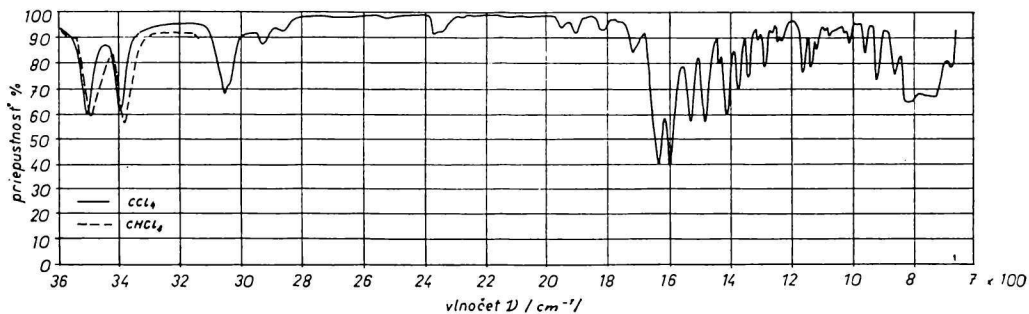
tiokyanátobenz[a]akridíne a 10-izotiokyanátobenz[c]akridíne 0,04 molárne a pri ostatných izotiokyanátoch 0,05 molárne koncentrácie.

Pri meraní sa pre 2,8-diaminoakridín, 5-aminoakridín a 9-aminobenz[a]akridín, ktoré sú v chloroforme menej rozpustné, použila kyveta o hrúbke 1,030 mm pre roztok látky a kyveta o hrúbke 1,026 mm pre čisté rozpúšťadlo. Pre ostatné aminoderiváty a izotiokyanáty akridínov a benzakridínov (aj v prípade 1-aminoakridínu v CCl_4) sa použila kyveta s roztokom skúmanej látky o hrúbke 0,423 mm a kyveta s čistým rozpúšťadlom o hrúbke 0,419 mm.

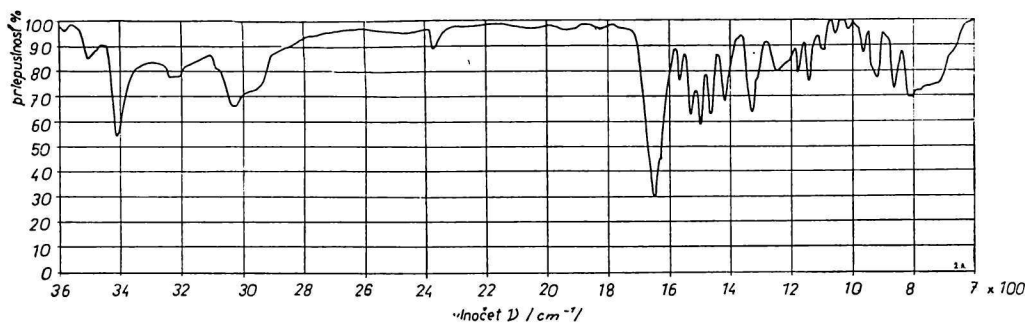
Rozpúšťadlá — chlorid uhličitý a chloroform — boli p. a. Pred použitím sa predestilovali cez jenskú kolónu s hlavickou, pričom sa z množstva 400 ml zachytávala stredná frakcia ca 200 ml.

Infračervené spektrá izotiokyanátov a amínov akridínu a benzakridínu sa sledovali v oblasti $3600\text{--}720\text{ cm}^{-1}$, pričom v oblasti $3000\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ sa použil NaCl-hranol a v oblasti $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ LiF-hranol.

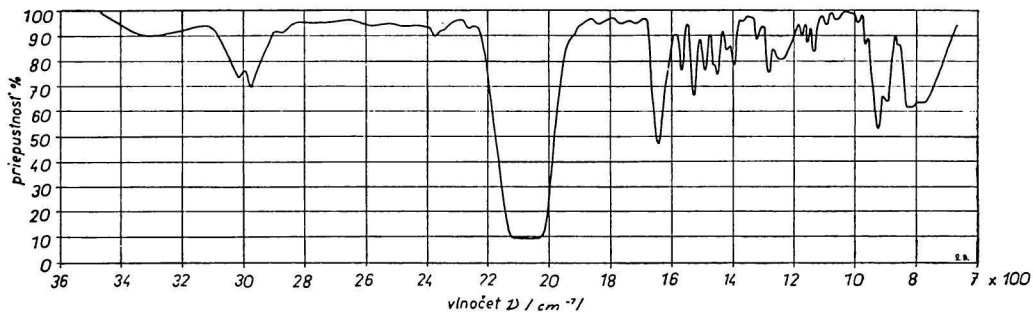
Získané spektrá jednotlivých zlúčenín sú znázornené na grafe 1 až 10.



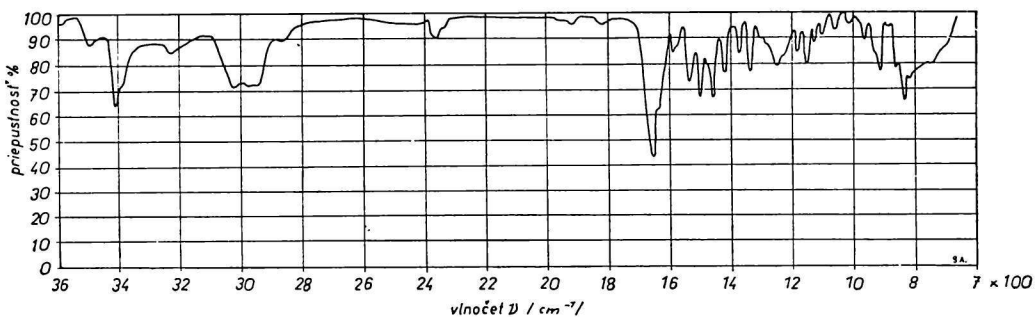
Graf 1. 1-Aminoakridín.



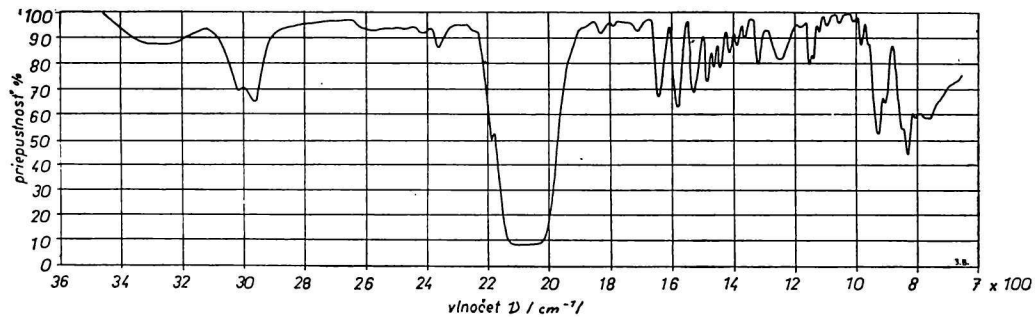
Graf 2a. 2-Aminoakridín.



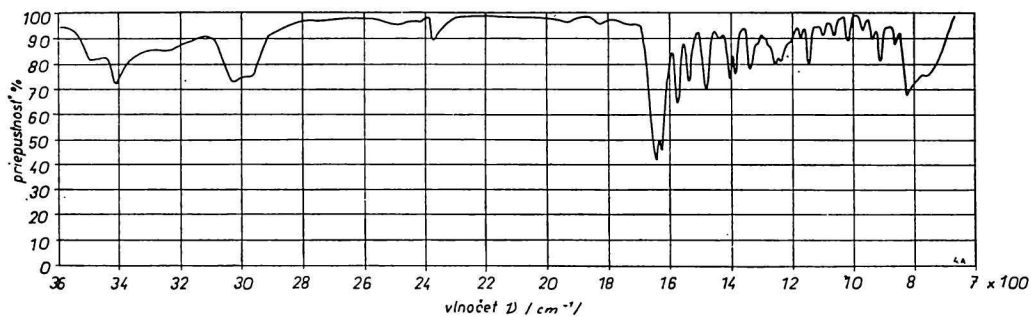
Graf 2b. 2-Izotiokyanátoakridín.



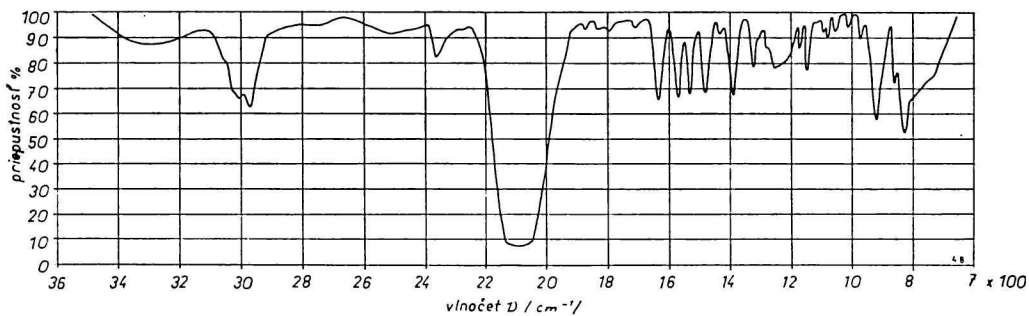
Graf 3a. 3-Aminoakridín.



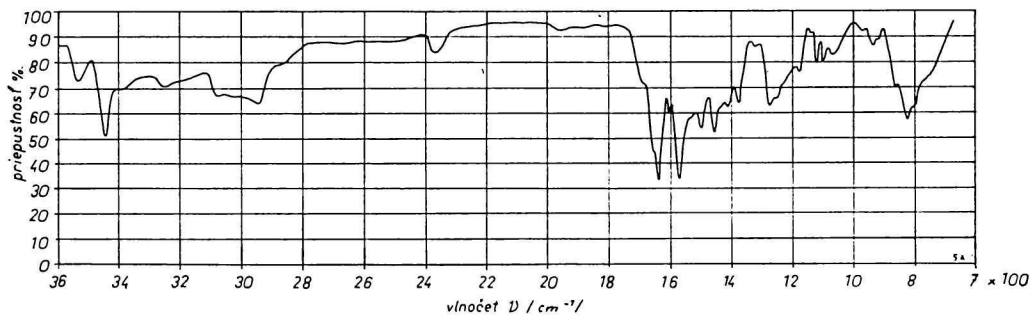
Graf 3b. 3-Izotiokyanátoakridín.



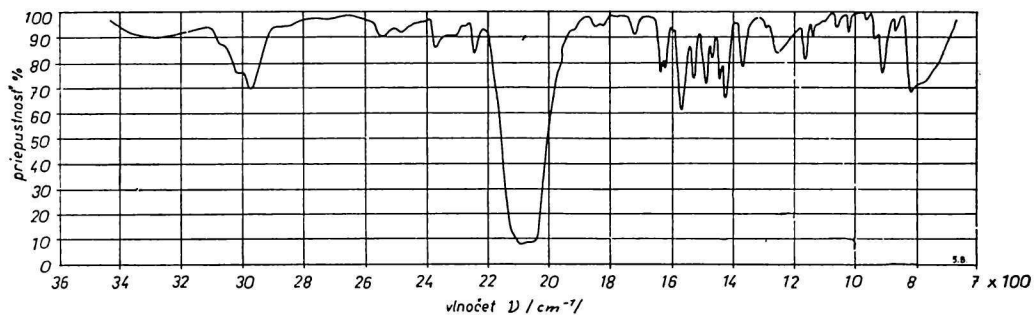
Graf 4a. 4-Aminoakridín.



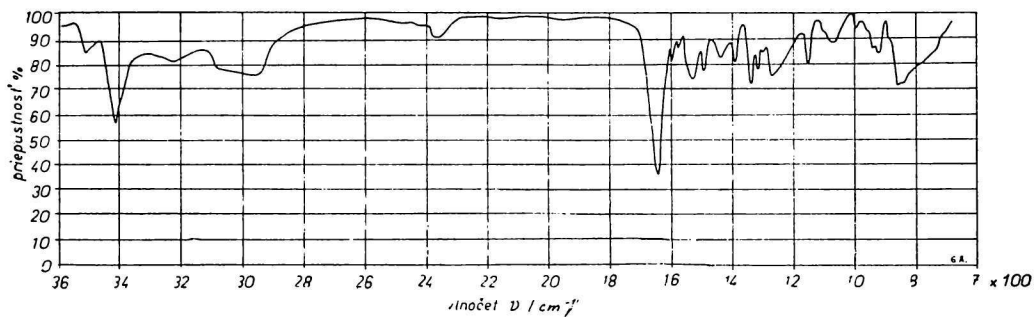
Graf 4b. 4-Izotiokyanátoakridín.



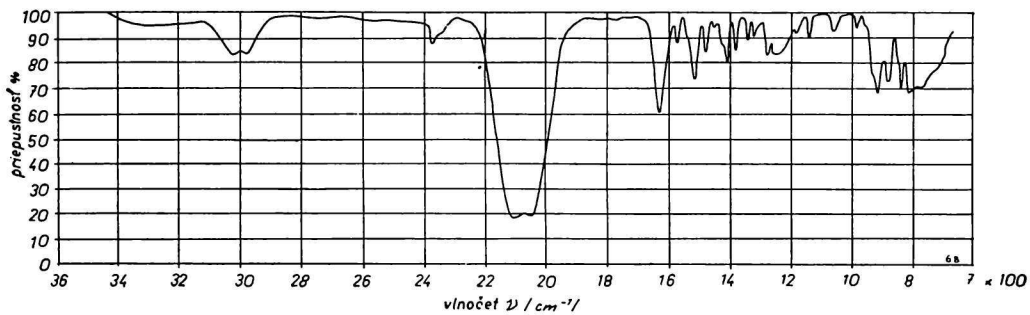
Graf 5a. 5-Aminoakridín.



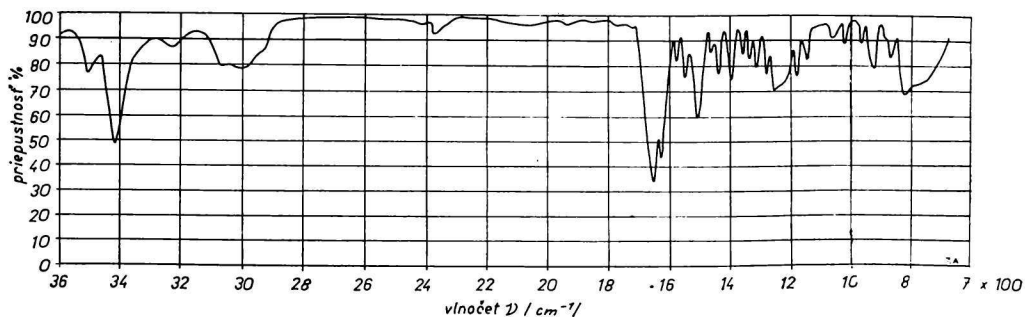
Graf 5b. 5-Izotiokyanátoakridín.



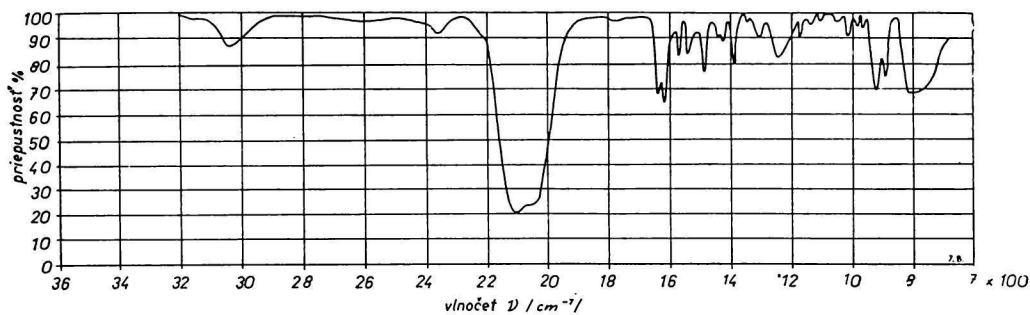
Graf 6a. 9-Aminobenz[a]akridín.



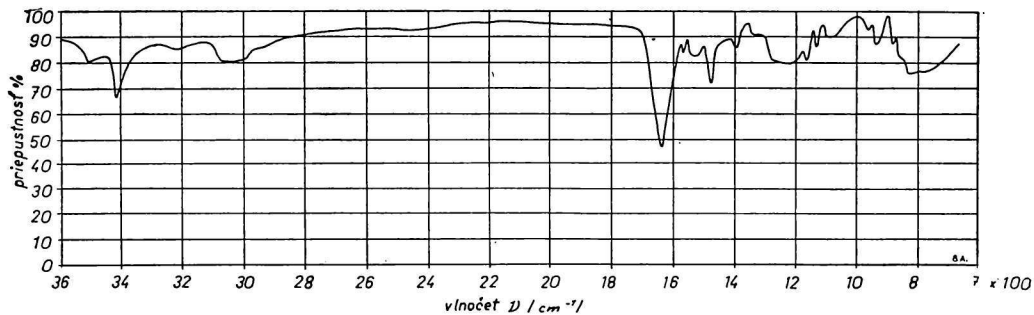
Graf 6b. 9-Izotiokyanátobenz[a]akridín.



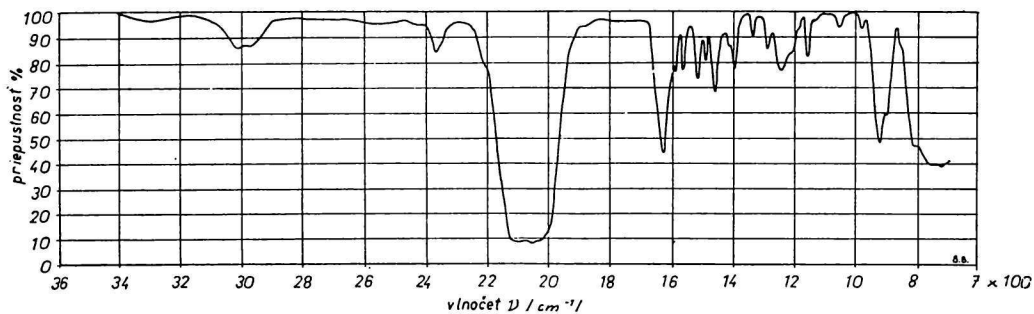
Graf 7a. 10-Aminobenz[c]akridín.



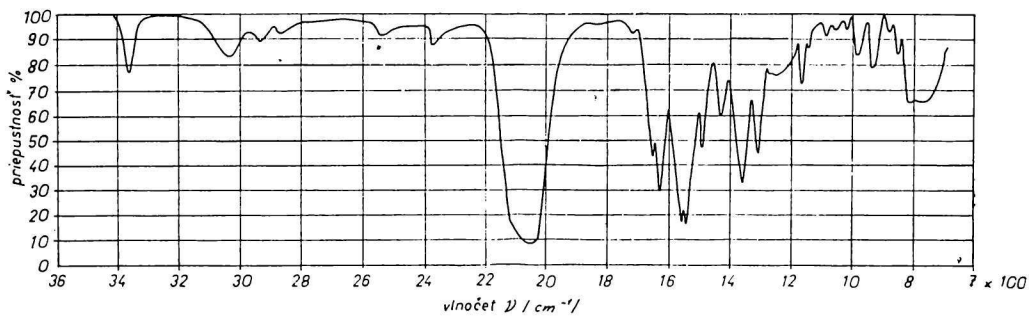
Graf 7b. 10-Izotiokyanátobenz[c]akridín.



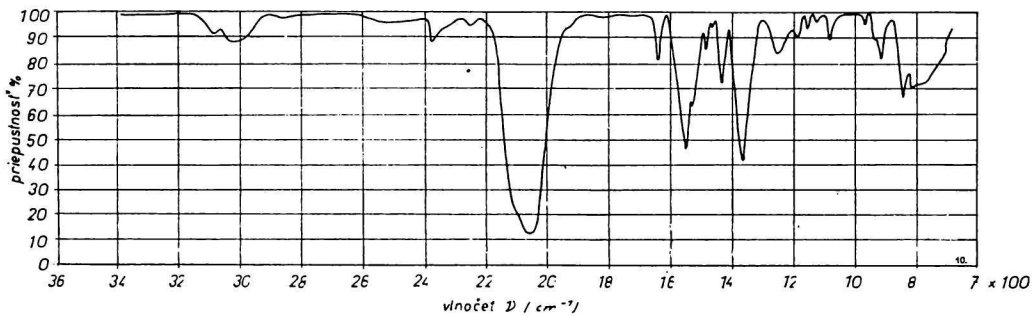
Graf 8a. 2,8-Diaminoakridín.



Graf 8b. 2,8-Diizotiokyanátoakridín.



Graf 9. 1-Nitro-5-izotiokyanátoakridín.



Graf 10. 2-Nitro-5-izotiokyanátoakridín.

Diskusia

1. Oblasť 3600—3000 cm^{-1}

Amíny

Aromatické primárne amíny sa v tejto oblasti vyznačujú dvoma charakteristickými absorpčnými pásmi. Jeden z nich je blízko 3500 cm^{-1} a súvisí s asymetrickými valenčnými vibráciami skupín N—H [9, 10], kým druhý je blízko 3400 cm^{-1} a patrí symetrickým valenčným vibráciám skupín N—H [11, 12]. Tieto absorpčné pásy sa vyskytujú aj pri skúmaných amínoch akridínu (graf 1, 2a, 3a, 4a, 5a, 6a, 7a, 8a).

Jedine pri 5-aminoakridíne je absorpčné maximum asymetrických valenčných vibrácií skupín N—H posunuté k nižším vlnovým dĺžkam (graf 5a). Je slabej intenzity a pri niektorých aminoakridínoch je čiastočne maskované. Absorpčné maximum symetrických valenčných vibrácií skupín N—H je oproti predchádzajúcemu maximu oveľa intenzívnejšie. Jedine 1-aminoakridín má obidva absorpčné pásy o rovnakej intenzite (graf 1). Pri 5-aminoakridíne opäť dochádza k posunu absorpčného maxima k nižším vlnovým dĺžkam. Podľa Karjakina a Šable zhoduje sa pri 5-aminoakridíne vlnočet 3440 cm^{-1} s vlnočtom absorpčného pásu akridónu a akridánu, kde zodpovedá vlnočtu ν_{NH} heterocyklu. Tento vlnočet okrem toho súhlasí i s vlnočtom akridíniového iónu akridínhydrochloridu v chloroformovom roztoku. Preto možno vlnočet 3440 cm^{-1} prisúdiť aj vibráciám skupiny N—H, kde heterodusík je štvorväzbový s kladným nábojom. Druhý absorpčný pás, ktorého maximum 3520 cm^{-1} je v porovnaní s maximom iminoskupiny ($3400\text{—}3200 \text{ cm}^{-1}$) značne posunuté smerom k nižším vlnovým dĺžkam, prisudzujú autori vibráciám skupiny NH so záporným nábojom na dusíku [3].

Prítomnosť vodíkovej väzby pri 1-aminoakridíne snažil sa dokázať rozborom jeho infračerveného spektra v oblasti $3400\text{—}3500 \text{ cm}^{-1}$ už L. N. Short [2]. Zistil, že pri tomto deriváte dochádza v oblasti základných vibrácií skupín NH k nepatrnému posunu absorpčných maxím smerom k vyšším vlnovým dĺžkam. Tento dôkaz však nepovažoval za dostačujúci. Hodnoty absorpčných maxím 1-aminoakridínu získané vlastným meraním sú zhodné s hodnotami, ktoré uvádza Short.

Absorpčné maximá 9-aminobenz[a]akridínu (graf 6a) a 10-aminobenz[c]-akridínu (graf 7a) sa v oblasti základných vibrácií skupín NH takmer úplne zhodujú s maximami 2-aminoakridínu, ktorého aminoskupina je vlastne v rovnakej polohe vzhľadom na heterodusík, ako sú aminoskupiny benzakridínov. Nakondenzovaním aromatického jadra k molekule aminoakridínu nedochádza k nijakej pozoruhodnejšej zmene v absorpčných maximách skupín NH_2 . Malé rozdiely vo vlnočtoch absorpčných pásov jednotlivých amínov akridínu závisia pravdepodobne skôr od polohy substituenta.

Izotiokyanáty

Na rozdiel od aminoakridínov neprejavujú izotiokyanátoakridíny v tejto oblasti nijaké absorpčné maximum. Výnimku tvorí 1-nitro-5-izotiokyanátoakridín (graf 9), kde prítomnosť pomerne výrazného absorpčného maxima pri 3365 cm^{-1} ťažko vysvetliť. Možno že je „overtónom“ symetrických valenčných vibrácií skupiny NO_2 .

V tab. 1 sú uvedené hodnoty absorpčných maxím skúmaných derivátov v oblasti $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Kvôli porovnaniu sa súčasne uvádzajú hodnoty absorpčných maxím, ktoré pri niektorých z týchto derivátov stanovili Short a Karjakin—Šablá.

Tabuľka 1

Zlúčenina		(-) —NH cm^{-1}	ν_{as} $\text{NH}_2\text{ cm}^{-1}$	(+) >NH cm^{-1}	ν_{s} $\text{NH}_2\text{ cm}^{-1}$
1-aminoakridín	1		3496		3390
	2		3494		3390
2-aminoakridín	1		3503		3411
	2		3502		3411
3-aminoakridín	1		3495		3408
	2		3494		3400
	3		3485		3410
4-aminoakridín	1		3485		3401
	2		3477		3399
	3		3485		3410
5-aminoakridín	1	3532		3445	
	2	3525		3435	
	3	3520		3440	
9-aminobenz[a]akridín	1		3507		3412
10-aminobenz[c]akridín	1		3507		3412
2,8-diaminoakridín	1		3505		3411

1 — hodnoty získané vlastným meraním v CHCl_3

2 — hodnoty udávané Shortom v CHCl_3

3 — hodnoty udávané Karjakinom a Šablou v CCl_4

2. Oblasť $3100\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$

Všetky skúmané deriváty sa v oblasti $3050\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$ vyznačujú širokým rozčleneným absorpčným pásom, ktorý patrí valenčným vibráciám väzieb C—H [13].

Pri izotiokyanáte akridínu a benzakridínu sa prejavuje široké absorpčné maximum o silnej intenzite v oblasti 2030—2130 cm^{-1} . Toto maximum je typické pre všetky izotiokyanáty a patrí, ako sme už uviedli, asymetrickým valenčným vibráciám skupiny —NCS [4, 5]. Pri nesubstituovaných izotiokyanátoch akridínu, ako aj pri 2,8-diizotiokyanátoakridíne má tento absorpčný pás široký plochý vrchol (graf 2b, 3b, 4b, 5b, 8b) v dôsledku rozsiahleho konjugovaného systému kondenzovaných kruhov. Obdobné maximum vykazuje skupina NCS i pri derivátoch naftalénu. Zavedením nitroskupiny do molekuly akridínu sa absorpčný pás zúži a vrchol sa mierne zahrotí (graf 9 a 10).

3. Oblasť 1700—720 cm^{-1}

Amíny

Aromatické, ako aj alifatické primárne amíny sa v intervale 1650—1590 cm^{-1} vyznačujú absorpčným maximom, ktoré patrí deformačným vibráciám skupín NH_2 [14, 15]. Pri skúmaných aminoderivátoch akridínu a benzakridínu sa toto maximum prejavilo v oblasti 1653—1638 cm^{-1} . Z porovnania maxim jednotlivých amínov vidieť, že pri 1-aminoakridíne opäť dochádza k nepatrnému posunu absorpčného maxima smerom k vyšším vlnovým dĺžkam, čo by mohlo nasvedčovať vytváraniu vodíkových väzieb.

Oblasť 1660—1590 cm^{-1} , ako aj oblasť blízko 1500 cm^{-1} je v prípade heterocyklických zlúčenín s dusikovým heteroatómom charakteristická pre vibráciu väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$ aromatického systému [16]. Prvá oblasť 1660—1590 cm^{-1} sa najčastejšie vyznačuje dvoma charakteristickými absorpčnými pásmi, z ktorých druhý môže mať aj oveľa nižší vlnočet. V blízkosti 1500 cm^{-1} sa obvykle vyskytuje tretie absorpčné maximum [1].

Zo série spomínaných absorpčných pásov najcharakteristickejší a najintenzívnejší je prvý pás s maximom 1640—1610 cm^{-1} . Porovnaním spektier aminoakridínov so spektrami príslušných izotiokyanátov sa zistilo, že pri aminoderivátoch dochádza k úplnému alebo čiastočnému maskovaniu tohto pásu absorpčným maximom deformačných vibrácií skupín NH_2 . K úplnému maskovaniu absorpčného maxima dochádza pri 2,8-diaminoakridíne a 9-amino-benz[a]akridíne a k čiastočnému maskovaniu absorpčného maxima pri všetkých ostatných aminoderivátoch (graf 1, 2a, 3a, 4a, 5a, 6a, 7a a 8a). Druhý a tretí absorpčný pás sa pri všetkých aminoakridínoch nachádza v blízkosti 1500 cm^{-1} (oblasť 1530—1480 cm^{-1}). 5-Aminoakridín má druhé maximum pri 1525 cm^{-1} takmer úplne maskované intenzívnym absorpčným pásmom o vlnočte

1570 cm^{-1} , ktorý podľa Karjakina a Šable patrí deformačným vibráciám skupiny $\ggg^{(+)}\text{N}=\text{H}$ heterocyklu [3].

Uvedení autori uvádzajú pre aminoakridíny ešte jedno absorpčné maximum pre vibráciu väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$ v oblasti 1450 cm^{-1} . Týmto maximum sa vyznačovali aj všetky sledované aminoakridíny a izotiokyanátoakridíny. V prípade 4-aminoakridínu je toto absorpčné maximum veľmi slabej intenzity (1439 cm^{-1}).

Na rozdiel od Karjakina a Šable sa zistilo, že sa pri aminoakridínoch a izotiokyanátoakridínoch prejavuje ďalšie absorpčné maximum v blízkosti 1570 cm^{-1} , ktoré pravdepodobne patrí vibráciám väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$ aromatického systému. Zatiaľ čo toto maximum je pri aminoderivátoch slabej až strednej intenzity, pri 4-aminoakridíne a izotiokyanátoakridínoch je veľmi výrazné. Chýba jedine pri 1-aminoakridíne, kde je maskované susednými absorpčnými maximami, a pri 5-aminoakridíne, kde je prekryvané absorpčným pásom zodpovedajúcim deformačným vibráciám skupín $\ggg^{(+)}\text{N}-\text{H}$. V oblasti 1660—1480 cm^{-1} sa teda pri skúmaných akridínových zlúčeninách vyskytujú štyri absorpčné pásy, ktoré patria vibráciám dvojitych väzieb aromatického systému.

Ďalej sa zistilo, že sa všetky aminoakridíny a aminobenzakridíny okrem 5-aminoakridínu vyznačujú absorpčným maximum strednej intenzity v blízkosti 1335 cm^{-1} , ktoré pravdepodobne patrí valenčným vibráciám skupín $\text{C}-\text{N}$ a je charakteristické pre primárne aromatické amíny, kde sa prejavuje v intervale 1340—1250 cm^{-1} [17].







Táto skutočnosť opäť upozorňuje na odlišnú štruktúru 5-aminoakridínu od ostatných aminoakridínov. Nízka koncentrácia chloroformového roztoku 2,8-diaminoakridínu zapríčiňuje, že sa niektoré jeho maximá neprejavujú.

Izotiokyanáty

Všetky izotiokyanáty akridínu podobne ako aminoakridíny sa vyznačujú štyrmi charakteristickými intenzívnymi absorpčnými pásmi v oblasti 1660 až 1480 cm^{-1} , ktoré patria deformačným vibráciám väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$ heterocyklu. Druhý absorpčný pás (blízko 1570 cm^{-1}) sa pri izotiokyanátoch na rozdiel od amínov prejavuje oveľa intenzívnejšie. Chýba jedine pri nitroizotiokyanátoakridínoch, kde je maskovaný nitroskupinou (graf 9 a 10). Prvý z absorpčných pásov je pri 5-izotiokyanátoakridíne, 1-nitro-5-izotiokyanátoakridíne a 10-izotiokyanátobenz[c]akridíne zdvojený (graf 5b, 7b a 9). Ďalšie maximum, ktoré patrí deformačným vibráciám väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$, majú izotiokyanátoakridíny podobne ako ich aminoderiváty v oblasti blízkej 1450 cm^{-1} .

V prípade nitroizotiokyanátov akridínu vystupujú do popredia dva intenzívne absorpčné pásy, ktoré patria asymetrickým a symetrickým vibráciám skupín NO₂. Všetky aromatické nitrozlučieniny sa totiž vyznačujú intenzívnym

Tabulka 2

Zlúčenina	NH ₂ (-) NH					NO ₂			NO ₂	NH ₂
1-aminoakridín*	1638	1605			1535		1489	1440		1342
2-aminoakridín	1652	1635 ⁺		1565	1529		1500	1467		1330
3-aminoakridín	1	1653	1630 ⁺	1570 1585°	1530		1495	1460		1335
	2	1640	1610		1530		1490	1450		
4-aminoakridín	1	1640	1630 ⁺	1575	1538		1480	1439		1335
	2	1640	1610	1560	1520		1460			
5-aminoakridín	1	1645	1608	1570	1525 ⁺		1495	1455		
	2	1650	1610	1570	1520		1490	1460		
2,8-diaminoakridín	1640			1570	1515		1480			1335
9-aminobenz[a]-akridín	1649			1570	1529		1490	1435		1335
10-aminobenz[c]-akridín	1650	1620 1630°		1579	1545		1505	1435		1330
2-ITK akridín		1639		1570	1525		1490	1450 1463°		
3-ITK akridín		1640		1582	1525		1485	1445		
4-ITK akridín		1630		1570	1530		1480	1430		
5-ITK akridín		1630 1620°		1565	1530		1490	1445		
1-nitro-5-ITK akridín		1630 1655°				1545	1498	1430	1362	
2-nitro-5-ITK akridín		1638			1525 ⁺	1550	1482	1430	1365	
2,8-di-ITK akridín		1630		1565	1515		1490	1460		
9-ITK benz[a]-akridín		1630		1570	1515		1480	1425		
10-ITK benz[c]-akridín		1620 1635°		1570	1540		1490	1440		

1 — hodnoty získané vlastným meraním

+ — čiastočne maskované absorpčné maximá

* — látka stanovená v CCl₄

ITK — izotiokyanát

2 — hodnoty udávané Karjakinom a Šablou

° — zdvojenie absorpčných maxím

všetky ostatné zlúčeniny sú stanovené v CHCl₃

absorpčným maximom asymetrických vibrácií skupiny NO_2 v oblasti 1560 až 1500 cm^{-1} a symetrických valenčných vibrácií skupiny NO_2 v oblasti 1350 až 1300 cm^{-1} [18]. Mohutnosť týchto dvoch absorpčných pásov pri nitroizotio- kyanátoch zapríčiňuje maskovanie susedných absorpčných maxim, ktoré patria deformačným vibráciám väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$. Pri 1-nitro-5-izotio- kyanátoakridíne, ktorého prvý z absorpčných pásov je zdvojený, sú tieto v porovnaní s 2-nitroderivátom oniečo posunuté k vyšším vlnovým dĺžkam (graf 9 a 10).

V tab. 2 je prehľad absorpčných maxim skúmaných derivátov v oblasti 1700—720 cm^{-1} . Pri 4-aminoakridíne, 3-aminoakridíne a 5-aminoakridíne sa uvádzajú aj hodnoty, ktoré stanovili Karjakin a Šabla [3]. Uvedení autori stanovili infračervené spektrá týchto derivátov pre oblasť 1700—720 cm^{-1} tak, že látky pripravili vo forme tenkých fólií (hrúbka 5—20 μ) získaných sublimáciou vo vákuu pri 180 °C podľa metódy, ktorú vypracoval V. A. Nikitin [19], čím odstránili akýkoľvek vplyv rozpúšťača.

Dakujem inž. dr. Š. Kováčovi, C. Sc., za vzornú prípravu infračervených spektier.

Súhrn

Práca sa zaoberá štúdiom infračervených absorpčných spektier aminode- rivátov a izotiokyanatých derivátov akridínu a benzakridínu v oblasti 3600—720 cm^{-1} .

Pri aminoakridínoch a aminobenzakridínoch sa v zhode s údajmi literatúry zistili charakteristické absorpčné pásy v oblasti základných a deformačných vibrácií skupín NH . Ďalej sa zistilo, že všetky aminoakridíny a aminobenz- akridíny okrem 5-aminoakridínu sa vyznačujú absorpčným maximom strednej intenzity blízko 1335 cm^{-1} , ktoré patrí vibráciám skupín $\text{C}-\text{N}$ primárnych aromatických amínov, čo opäť potvrdzuje odlišnú štruktúru 5-aminoakridínu od ostatných aminoakridínov.

Všetky izotiokyanáty bolo možné bezpečne identifikovať pomocou širokého výrazného absorpčného maxima v oblasti 2130—2030 cm^{-1} .

Skúmané deriváty, okrem 1-aminoakridínu a 5-aminoakridínu prejavovali v blízkosti 1570 cm^{-1} ďalšie absorpčné maximum, ktoré patrí vibrácii väzieb $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{N}$ heterocyklu. Zatiaľ čo toto maximum je v prípade aminoderivátov slabej až strednej intenzity, pri izotiokyanátoch je veľmi výrazné.

Zistilo sa, že pri 1-aminoakridíne dochádza k nepatrnému posunu absorpč- ných maxim k vyšším vlnovým dĺžkam nielen v oblasti základných, ale aj v oblasti deformačných vibrácií aminoskupiny.

ЭФИРЫ ИЗОТИОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ (IX) ИЗУЧЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ АМИНО- И ИЗОТИОЦИАНАТОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА И БЕНЗАКРИДИНА

ПАВОЛ КРИСТИАН

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Работа занимается изучением инфракрасных абсорбционных спектров amino и *изо*-тиоцианатовых производных акридина и бензакридина в области 3600—720 см⁻¹.

У aminoакридинов и aminoбензакридинов были найдены в согласии с данными из литературы характеристические абсорбционные полосы в области основных и деформационных колебаний NH групп. Дальше определилось, что все aminoакридины и aminoбензакридины кроме 5-aminoакридина характеризуются абсорбционным максимумом средней интенсивности вблизи 1335 см⁻¹, которые принадлежат колебаниям C—N групп первичных ароматических аминов, что опять подтверждает отдельное строение 5-aminoакридина от остальных aminoакридинов.

Все *изо*тиоцианаты возможно уверенно идентифицировать с помощью отчетливого абсорбционного максимума в области 2130—2030 см⁻¹.

Изучаемые производные кроме 1-amino- и 5-aminoакридина проявляются вблизи 1570 см⁻¹ дальнейшим абсорбционным максимумом, который принадлежит вибрации C=C и C=N связей гетероцикла. Пока что этот максимум у aminoпроизводных слабой и средней интенсивности у *изо*тиоцианатов этот проявляется очень отчетливо.

Определилось, что у 1-aminoакридина происходит незначительное смещение абсорбционных максимумов к длиноволновой части спектра не только в основных, но и в области деформационных колебаний aminoгруппы.

Поступило в редакцию 21. 2. 1961 г.

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (IX) STUDIUM DER INFRAROTSPEKTREN VON AMINO- UND ISOTHIOCYANSÄUREESTER-DERIVATEN DES ACRIDINS UND BENZACRIDINS

PAVOL KRISTIÁN

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Studium der Infrarotabsorptionsspektren von Amino- und *Isothiocyansäure*ester-Derivaten des Acridins und Benzacridins im Gebiet 3600—720 cm⁻¹.

Bei den Aminoacridinen und Aminobenzacridinen wurden in Übereinstimmung mit Angaben aus der Literatur charakteristische Absorptionsbanden im Gebiet der Grund- und Deformationsschwingungen der NH-Gruppen gefunden. Weiter wurde festgestellt, dass sich alle Aminoacridine und Aminobenzacridine, ausser dem 5-Aminoacridin, durch ein Absorptionsmaximum mittlerer Intensität nahe 1335 cm⁻¹ auszeichnen, welches zu

den Schwingungen der C—N-Gruppen der primären aromatischen Amine gehört, was wiederum die abweichende Struktur des 5-Aminoacridins von den übrigen Aminoacridinen bestätigt.

Alle Isothiocyansäureester konnten sicher mit Hilfe eines breiten ausgeprägten Absorptionsmaximum im Gebiet 2130—2030 cm^{-1} identifiziert werden.

Die untersuchten Derivate, ausser dem 1-Amino- und 5-Aminoacridin, brachten in der Nähe von 1570 cm^{-1} ein weiteres Absorptionsmaximum zum Ausdruck, welches der Schwingung C=C und C=N der Bindungen des Heterocyclus zugehört. Während dieses Maximum bei den Aminoderivaten von schwacher bis mittlerer Intensität ist, so ist es bei den Isothiocyansäureestern sehr ausgeprägt.

Es wurde festgestellt, dass es beim 1-Aminoacridin zu einer unbedeutenden Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen nicht nur im Gebiet der Grundschiwungen, sondern auch im Gebiet der Deformationsschiwungen der Aminogruppe kommt.

In die Redaktion eingelangt den 21. 2. 1961

LITERATÚRA

1. Cannon C. G., Sutherland G. B. B. M., *Spektrochim. Acta* 4, 373 (1951). —
2. Short L. N., *J. Chem. Soc.* 1952, 4584. — 3. Karjakin A. V., Šabla A. V., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 116, 969 (1957). — 4. Svátek E., Zahradník R., Kjaer A., *Acta Chem. Scand.* 13, 442 (1959). — 5. Lieber E., Rao C. N. R., Ramachandran J., *Spektrochim. Acta* 13, 296 (1959). — 6. Kristián P., *Izotiokyanáty (VI)*, *Chem. zvesti* 15, 333 (1961). — 7. Kristián P., *Izotiokyanáty (VII)*, *Chem. zvesti* 15, 641 (1961). — 8. Kristián P., Antošk K., Hulka A., Nemeč P., Drobnica L., *Izotiokyanáty (VIII)*, *Chem. zvesti* 15, 730 (1961). — 9. Bell F. K., *J. Am. Chem. Soc.* 47, 3039 (1925). — 10. Ellis J. W., *J. Am. Chem. Soc.* 49, 347 (1927).
11. Flett M. S. C., *Trans. Faraday Soc.* 44, 767 (1948). — 12. Richards R. E., *Trans. Faraday Soc.* 44, 40 (1948). — 13. Fox J. J., Martin A. E., *J. Chem. Soc.* 1939, 318. — 14. Sutherland G. B. B. M., *Discussions Faraday Soc.* 9, 274 (1950). — 15. Buswell A. M., Downing J. R., Rodebush W. H., *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3252 (1939). — 16. Kline Ch. M., Turkevitch J., *J. Chem. Phys.* 12, 300 (1944). — 17. Colthup N. B., *J. Opt. Soc. Am.* 40, 347 (1950). — 18. Francel R. J., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1265 (1952). — 19. Nikitin V. A., *Optika i spektroskopija* 1, 589 (1956).

Do redakcie došlo 21. 2. 1961

Adresa autora:

Inž. Pavol Kristián, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.