

O NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH. XXXV. WIDMA ABSORPCJI W PODCZERWIENI AMINONITROZWIĄZKÓW POCHODNYCH NITROPARAFIN

Tadeusz URBAŃSKI

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Analiza widma absorpcji w podczerwieni kilku aminonitrozwiązków pochodnych 1- i 2-nitropropanu potwierdziła hipotezę o istnieniu wiązania wodorowego między grupą aminową a nitrową. Również w przypadku związków z pierścieniem tetrahydro-1,3-oksazyny lub 1-oksa-3-azacyklo-oktanu stwierdzono obecność pasma charakteryzującego wiązanie C—O—C w eterach cyklicznych.

Инфра-красные спектры поглощения нескольких производных 1- и 2-нитропропана подтвердили прежде высказанную гипотезу о существовании водородной связи между амино — и нитро-группой. В тех случаях, где изучались спектры соединений с тетрагидро-1,3-оксазиновым или 1-окса-3-азациклооктановым кольцами, констатировано существование полосы характерной для связи C—O—C в циклических эфирах.

Infra-red absorption spectra of a few aminonitroderivatives of 1- and 2-nitropropane have been examined. They confirmed the former hypothesis of the presence of hydrogen bonds between amino and nitro groups. A presence of a band corresponding to the C—O—C bond in cyclic ethers confirms the structure of tetrahydro-1,3-oxazine and 1-oxa-3-azacyclo-octane derivatives.

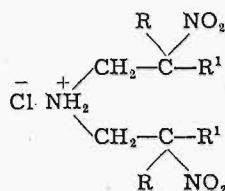
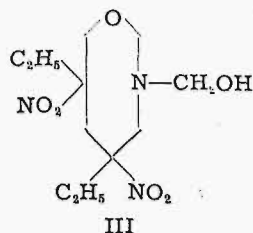
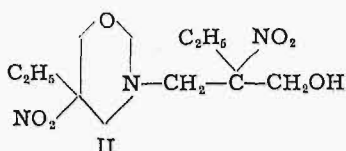
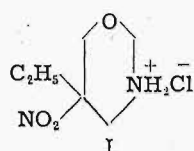
Dotychczasowa analiza widm absorpcji w podczerwieni alkoholi, pochodnych nitroparafina¹⁾ potwierdziła wysuniętą poprzednio hipotezę²⁾ o istnieniu wiązania wodorowego między grupą nitrową a alkoholową lub alkoholowymi, oraz między grupą nitrową (lub grupami nitrowymi) a grupą aminową pierwszo- lub drugorzędową.

W pracy niniejszej autor postawił sobie za zadanie zanalizowanie widm absorpcji w podczerwieni kilku pochodnych 1- i 2-nitropropanu zawierających obok grupy nitrowej również grupę aminową drugo- lub trzeciorzędową i ustalenie, czy w badanych związkach występują wiązania wodorowe między grupą nitrową a grupami wodorotlenowymi lub aminową.

Niektóre z tych związków, pochodne 1-nitropropanu zawierają pierścień heterocykliczny z atomem tlenu i azotu: tetrahydro-1,3-oksazyny (I i II) i 1-oksa-3-azacyklooktanu (III)³⁾.

Jednym z celów opisanej tutaj analizy widmowej było również potwierdzenie istnienia wspomnianych pierścieni heterocyklicznych.

Związek (IV) otrzymuje się ze związku (II) przez otwarcie pierścienia oksazynowego w drodze odszczepienia cząsteczki formaldehydu i przyłączenia cząsteczki wody. Związek (V) o budowie zbliżonej do (IV) otrzymano z 2-nitropropanu, formaldehydu i amoniaku⁴⁾. Charakteryzuje go brak grup wodorotlenowych.



IV R = C₂H₅; R¹ = CH₂OH

V R = R¹ = CH₃



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary widma absorpcji w podczerwieni wykonano za pomocą spektrofotometru Hilgera H-668, jednozwiązkowego, z optyką z soli kuchennej, w zakresie od 1 do 10 μ . Substancje krystaliczne były zawieszone w oleju parafinowym w stosunku wagowym 1 : 8. Grubość warstwy wynosiła 0,1 mm lub 0,02 mm.

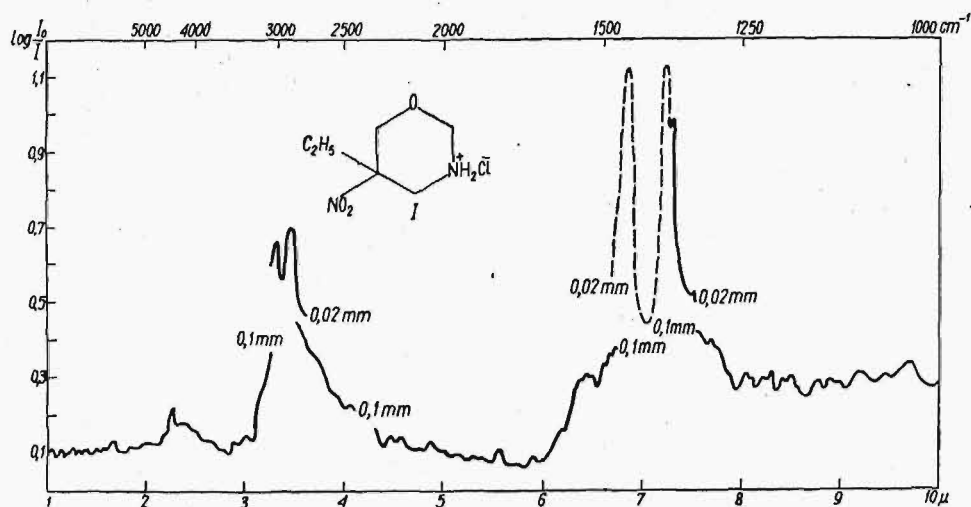
Wyniki doświadczeń podają tablice 1 i 2 oraz rys. 1—5.

Prócz tego zbadano do celów porównawczych widmo absorpcji morfoliny (VI) (w stanie ciekłym, warstwy grubości 0,01 i 0,02 mm).

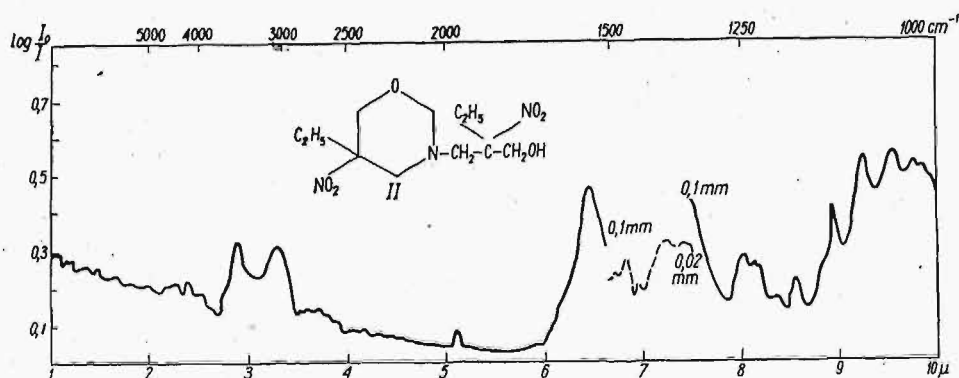
Silne pasma 1481—1460 cm^{-1} oraz 1395—1374 cm^{-1} , zaznaczone na wykresach linią przerywaną powodowane są grupami CH₂ i CH₃ występującymi zarówno w badanych substancjach, jak i w oleju parafinowym. Nie są one wobec tego odnotowane na tablicach 1 i 2.

DYSKUSJA

Proponuje się następujące przypisanie grup odpowiadających pasmom przytoczonych widm. Omawiane są tylko grupy najbardziej charakte-



Rys. 1



Rys. 2

rystyczne dla danego typu związków, a więc aminowe, wodorotlenowe, nitrowe i wiązanie pierścieniowe eterowe.

1. Grupy aminowe

We wszystkich badanych związkach występują silne pasma w pobliżu 3 μ . Odpowiadają one drganiom rozciągającym grupy aminowej.

W chlorowodoru drugorzędowej aminy (I) występują trzy pasma, które są prawdopodobnie wywoływane przez grupę aminową. Pasma wyższej częstości 3509 i 3333 cm^{-1} mogą odpowiadać drganiom wolnej grupy NH (w postaci chlorowodoru). Natomiast bardzo silne pasmo 3030 cm^{-1} wydaje się odpowiadać drganiom tejże grupy związanej międzycząsteczkowy-

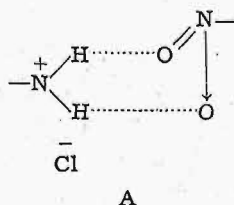
mi wiązaniami wodorowymi, które mogą istnieć w badanych substancjach i których istnienie jest jedną z cech charakteryzujących postać stałą związków.

Tablica 1

Związek i wykres Compound and figure	Długość fal μ (s) — silne, (m) — średnie, (sh) — przegięcie Wave lengths μ (s) — strong, (m) — medium, (sh) — shoulder
(I) fig. 1	1,05 — 1,10 — 1,22 — 1,35 — 1,47 — 1,55 — 1,65 — 1,80 — 1,95 — 2,15 — 2,25(m) — 2,40 — 2,50 — 2,75 — 2,85 — 3,00 — 3,30(s) — 3,45(s) — 4,05 — 4,45 — 4,55 — 4,85 — 5,00 — 5,15 — 5,30 — 5,42 — 5,57(m) — 5,92 — 6,20 — 6,42(m) — 7,53(m) — 8,20 — 8,27(m) — 8,42(m) — 8,48 — 8,80(m) 9,00 — 9,20(m) — 9,70(m)
(II) fig. 2	1,05 — 1,15 — 1,25 — 1,32 — 1,45 — 1,65 — 1,80 — 1,95 — 2,00 — 2,15 — 2,30 — 2,40 — 2,60 — 2,75 — 2,90(s) — 3,25(s) — 3,50 — 3,70 — 4,07 — 4,30 — 4,55 — 5,12(m) — 5,37 — 5,95 — 6,48(s) — 6,61 — 7,42(s) — 8,05(s) — 8,18 — 8,37 — 8,50 — 8,58(m) — 9,0(m) — 9,30(m) — 9,65(m) — 9,85(m) — 9,95
(III) fig. 3	1,05 — 1,17 — 1,25 — 1,35 — 1,40 — 1,65 — 1,85 — 1,95 — 2,25 — 2,35 — 2,55 — 2,85(s) — 3,08 — 3,30(s) — 3,40(s) — 3,95 — 4,45 — 4,90 — 5,17 — 5,31 — 5,67 — 6,46(s) — 7,45(m) — 8,02(s) — 8,17(m) — 8,37 — 8,60(m) — 9,0(m) — 9,32(m) — 9,65(m) — 9,85(m)
(IV) fig. 4	1,05 — 1,10 — 1,15 — 1,22 — 1,30 — 1,41 — 1,47 — 1,67 — 1,80 — 1,95 — 2,08 — 2,25(s) — 3,15(sh) — 3,25(s) — 3,40(s) — 4,00 — 4,40 — 4,80 — 5,25 — 6,17(m) — 6,40(s) — 6,75(s) — 7,45(m) — 8,00(m) — 8,22 — 8,40 — 8,50 — 8,75 — 9,30(m) — 9,55(m) — 9,85(m)
(V) fig. 5	1,05 — 1,10 — 1,15 — 1,25 — 1,37 — 1,65(m) — 2,07 — 2,27(m) — 3,27(s) — 3,40(s) — 3,70(s) — 4,15 — 4,67 — 4,82 — 5,32 — 5,62 — 5,88 — 6,38(s) — 7,38(m) — 8,23(s) — 8,45(s) — 9,45(m) — 9,60(m)

Należy zwrócić uwagę na to, że w związku (I) jest mało prawdopodobne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między grupą nitrową a grupą aminową, z powodu zbyt dużej odległości między tymi grupami.

Dlatego w związku tym możemy prawdopodobnie mieć do czynienia tylko z wiązaniem wodorowym między grupą aminową, a grupą nitrową innej cząsteczki według schematu (A):



Tablica 2

Związek i wykres Compound and figure	Częstości pasm cm^{-1} (s) — silne, (m) — średnie, (sh) — przegięcie Absorption frequencies cm^{-1} (s) — strong, (m) — medium, (sh) — shoulder
(I) fig. 1	9524, 9091, 8197, 7407, 6803, 6452, 6061, 5556, 5128, 4651, 4444(m), 4167, 4000, 3636, 3509, 3333, 3030(s), 2899(s), 2469, 2247, 2198, 2062, 2000, 1942, 1887, 1845, 1795(m), 1689, 1613, 1558(m), 1328(m), 1220, 1209(m), 1188(m), 1179, 1136(m), 1111, 1087(m), 1031(m)
(II) fig. 2	9524, 8696, 8000, 7576, 6897, 6061, 5556, 5128, 5000, 4651, 4348, 4167, 3846, 3636, 3448(s), 3077(s), 2857, 2703, 2457, 2326, 2198, 1953(m), 1862, 1681, 1543(s), 1511, 1348(m), 1242(s), 1222, 1195, 1176, 1166(m), 1111(m), 1075(m), 1036(m), 1015(m), 1005
(III) fig. 3	9524, 8547, 8000, 7407, 7143, 6061, 5405, 5128, 4444, 4255, 3922, 3509(s), 3247, 3030(s), 2941(s), 2532, 2247, 2041, 1934, 1880, 1764, 1546(s), 1342(m), 1247(s), 1224(m), 1195, 1163(m), 1111(m), 1073(m), 1036(m), 1015(m)
(IV) fig. 4	9524, 9091, 8696, 8197, 7692, 7092, 6803, 5988, 5556, 5128, 4878, 4444(s), 3175(sh), 3077(s), 2941(s), 2500, 2273, 2083, 1905, 1621(m), 1563(s), 1481(s), 1342(m), 1250(m), 1217, 1190, 1176, 1143, 1075(m), 1047(m), 1015(m)
(V) fig. 5	9524, 9091, 8696, 8000, 7299, 6061(m), 4831, 4405(m), 3058(s), 2941(s), 2703(s), 2410, 2141, 2075, 1880, 1779, 1701, 1567(s), 1355(m), 1215(s), 1183(s), 1058(m), 1042(m)

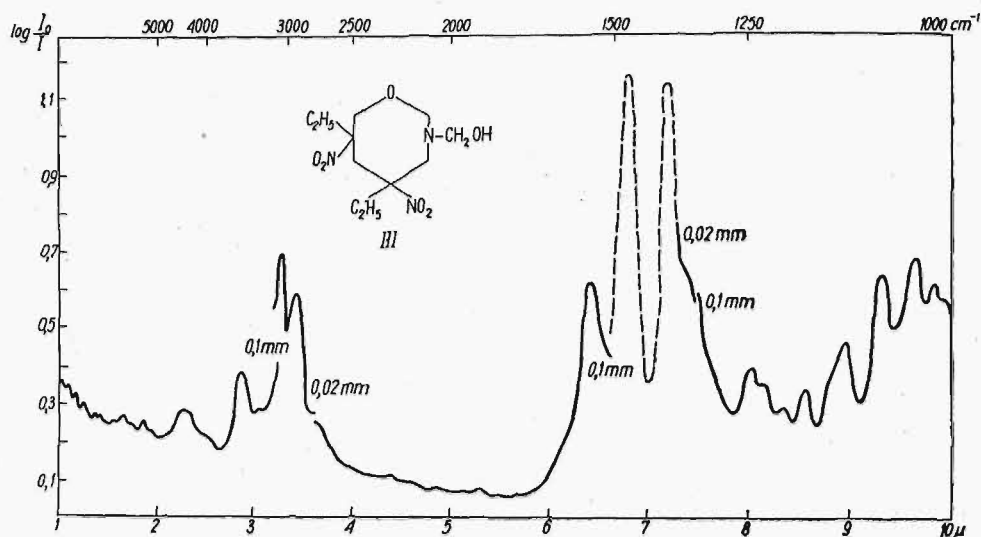
Można przypuścić, że część cząsteczek nie jest związana wiązaniem typu (A) i że istnieje równowaga między cząsteczkami związanymi a nie związanymi przesunięta ku cząsteczkom związanym. Cząsteczki nie związane dawałyby słabe pasma wyższej częstości (3509 i 3333 cm^{-1}). Będzie to przedmiotem osobnych badań substancji w roztworach.

W pozostałych dwóch chlorowodorkach amin drugorzędowych (IV) i (V) występują tylko pasma grup aminowych związanych wiązaniem wodorowym. Mają one częstość 3077 względnie 3058 cm^{-1} . Obok wiązania typu (A) istnieje w tych związkach również wiązanie wewnątrzcząsteczkowe, między grupą aminową a nitrową, o czym była mowa w pracach poprzednich^{1,2)}.

Trzeciorzędowe aminy (II) i (III) wykazują bardzo silne pasma o częstości 3077 cm^{-1} i 3030 cm^{-1} . Możliwe, że pasma te są wywołane trzeciorzędową grupą aminową. Brak podstaw teoretycznych do uzasadnienia tego przypuszczenia⁵⁾.

W obszarze drgań deformacyjnych grupy aminowej, w pobliżu 6μ występują w widmie chlorowodorku (I) pasma o częstości 1689 i 1613 cm^{-1} . Pierwsze z tych pasm odpowiada prawdopodobnie wolnej grupie aminowej,

natomiast drugie — tejsze grupie związanej wiązaniem międzycząsteczkowym typu (A). Związek (II) z tym samym pierścieniem tetrahydro-1,3-oksazyny lecz z trzeciorzędowym azotem w pierścieniu wykazuje tylko jedno pasmo o częstotliwości 1681 cm^{-1} , a więc niemal identycznej z częstotliwością



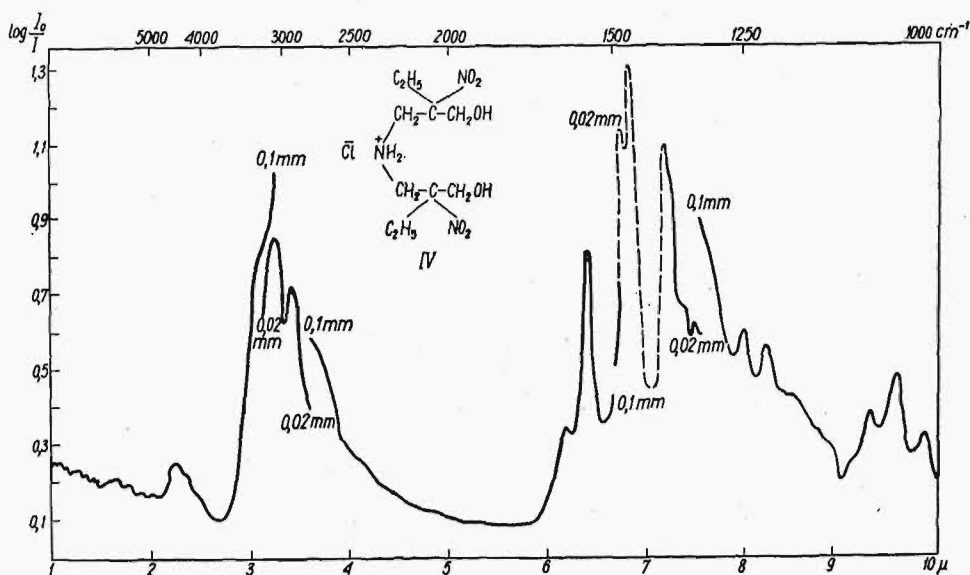
Rys. 3

pasma grupy aminowej w związku (I). W przypadku widma związku (III) z ośmioczłonowym pierścieniem 1-oksa-3-aza-cyklooktanu występuje pasmo o większej częstotliwości 1764 cm^{-1} . Możliwe, że jest ono wywołane również układem C—N—C w pierścieniu.

W chlorowodoru drugorzędowej aminy (IV) pasmo niskiej częstotliwości 1621 cm^{-1} pochodzi prawdopodobnie z grupy aminowej związanej wiązaniem wodorowym wewnątrzcząsteczkowym (i międzycząsteczkowym) z grupą nitrową. W przypadku chlorowodoru (V) obecność pasma odpowiadającego drganiom deformacyjnym grupy aminowej nie jest wyraźnie zaznaczona. Nie jest wykluczone, że drganiom tym odpowiada pasmo o częstotliwości dość dużej — 1701 cm^{-1} .

Dla drgań rozciągających wiązania C—N między węglem a azotem grupy aminowej autor proponuje przyjąć szereg pasm w pobliżu długości fal $8,2\text{ }\mu$ i $9,6\text{ }\mu$, a mianowicie:

I	1220,	1209,	1031	cm^{-1}
II	1222,	1195,	1036	cm^{-1}
III	1224,	1195,	1036	cm^{-1}
IV	1217,	1190,	1047	cm^{-1}
V	1215,	1183,	1042	cm^{-1}



Rys. 4

2. Grupy hydroksylowe

Jak wiadomo, wyznaczenie pasm grup hydroksylowych w widmie podczerwieni związków zawierających grupy amonowe jest dość skomplikowane, gdyż pasma drgań rozciągających obydwóch tych rodzajów grup związanych wiązaniem wodorowym pokrywają się częściowo.

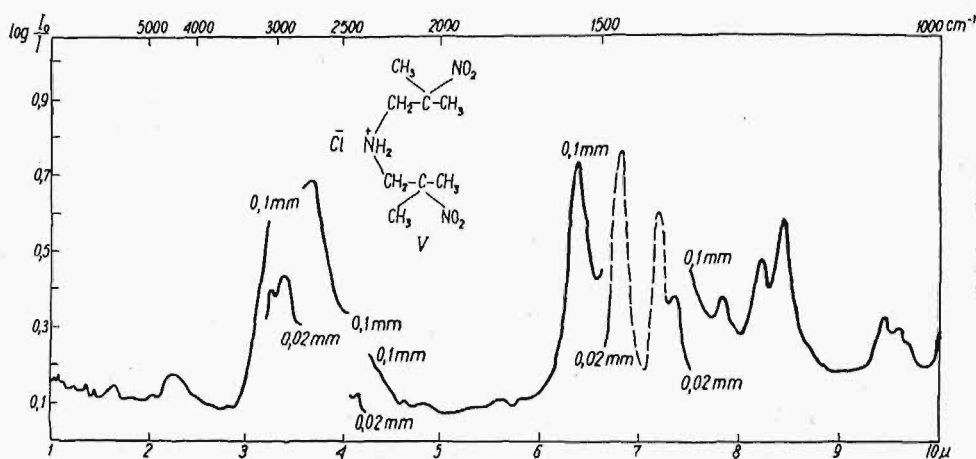
Na podstawie prac poprzednich¹⁾ i podanego wyżej wyznaczenia grup aminowych autor proponuje przypisać silne pasma 3448 i 3509 cm^{-1} w widmach związków (II) i (III) grupom hydroksylowym. W związku (II) grupa hydroksylowa jest związana z grupą nitrową wiązaniem wodorowym głównie wewnątrzcząsteczkowym. Zarówno niska częstość (3448 cm^{-1}) jak i kształt krzywej tego pasma (szerokie pasmo o słabo zaznaczonym maksimum) świadczyłoby, że istotnie grupa OH jest tutaj związana wiązaniem wodorowym.

Ta zgodność z przewidywaniem jest tym większa, że w związku (III), w którym wiązanie wodorowe wewnątrzcząsteczkowe nie może występować, częstość omawianego pasma jest wyraźnie wyższa (3509 cm^{-1}).

W widmie chlorowodoru (IV) pasmo o częstości 3175 cm^{-1} może odpowiadać grupie wodorotlenowej związanej wiązaniem wodorowym. Potwierdzeniem tego przypuszczenia byłoby to, że pasmo takie nie występuje w widmie chlorowodoru (V), podobnego pod względem budowy do chlorowodoru (IV), lecz różniącego się od niego brakiem grup hydroksylowych.

W obszarze nadtonów grupę hydroksylową charakteryzują prawdopodobnie pasma 6897 cm^{-1} (związek II), 7143 cm^{-1} (związek III) i 6803 cm^{-1} (związek IV). Najwyższą częstość wykazuje zatem związek (III), w którym grupa wodorotlenowa nie jest związana wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.

Drganiami rozciągającym wiązania C—O między węglem a grupą hydroksylową prawdopodobnie odpowiada pasmo o częstości 1015 cm^{-1} . Występuje ono we wszystkich związkach zawierających grupę hydroksylową (II, III i IV).



Rys. 5

3. Wiązania cykliczne eterowe

Według danych literatury⁵⁾ częstość drgań rozciągających wiązań C—O—C tworzących część większego pierścienia wynosi $1140\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$.

Istotnie w zbadanych związkach cyklicznych (I), (II), i (III) znajdujemy pasma o częstości 1111 cm^{-1} . Ponadto w tych samych związkach występują pasma: 1942 lub 1953 , lub 1934 cm^{-1} . Są one nieobecne w związkach niecyklicznych (IV) i (V). W związku z tym autor proponuje przyjąć je jako charakteryzujące wiązanie cykliczne C—O—C.

Słabe pasma o częstości 4000 , 3846 i 3922 cm^{-1} , występują również w widmach związków (I), wzgl. (II), wzgl. (III). Możliwe, że są one wywołane nadtonami drgań wiązania eterowego cyklicznego.

Chcąc sprawdzić liczby uzyskane dla takiego wiązania z liczbami, jakie dawałaby substancja wzorcowa o podobnej budowie, zbadano widmo absorpcji morfoliny (VI). W widmie tym występują następujące słabe pasma:

2,5 μ czyli 4000 cm^{-1}
2,15 μ „ 1942 cm^{-1}
9,1 μ „ 1099 cm^{-1} i silne pasmo

Istnieje więc zupełna zgodność z obserwacją poczynioną dla tetrahydro-1,3-oksazyn.

4. Grupy nitrowe

W okolicy $6,4\text{ }\mu$ ustalono obecność następujących silnych pasm wywołanych przez asymetryczne drgania rozciągające grupy nitrowej: 1558 cm^{-1} (w związku I), 1543 i 1511 cm^{-1} (II), 1546 cm^{-1} (III), 1563 cm^{-1} (IV), 1567 cm^{-1} (V).

Tak więc w związkach (I-III) mamy do czynienia z częstościami wyraźnie obniżonymi wskutek wiązań wodorowych. W związkach (I) i (III) występują prawdopodobnie wiązania międzycząsteczkowe typu (A).

W związku (II) jedna z grup nitrowych może być związana wiązaniem wodorowym wewnątrzcząsteczkowym z grupą wodorotlenową. Dawałaby ona pasmo niskiej częstości (1511 cm^{-1}). Druga grupa nitrowa byłaby „wolna”, bądź związana wiązaniem międzycząsteczkowym i dawała pasmo większej częstości (1543 cm^{-1}). W ten sposób można by wytłumaczyć obecność w widmie tego związku dwóch pasm, prawdopodobnie należących do grupy nitrowej.

W przypadku związków (IV) i (V) mogą występować zarówno wiązania wewnątrz- jak i międzycząsteczkowe, jednakże nie wywierają one wyraźnego wpływu na częstość omawianych pasm.

W obszarze $7,0\text{--}7,5\text{ }\mu$ ustalono obecność następujących umiarkowanie silnych pasm, wywołanych przez symetryczne rozciągające drgania grupy nitrowej: 1328 cm^{-1} (w związku I), 1348 cm^{-1} (II), 1342 cm^{-1} (III) i (IV), 1355 cm^{-1} (V). Częstości te w przypadku związków (I) — (IV) są dosyć niskie. Obniżenie takie jest prawdopodobnie spowodowane wiązaniami wodorowymi międzycząsteczkowymi we wszystkich omawianych związkach i wewnątrzcząsteczkowymi w niektórych z nich. Takie wiązanie wewnątrzcząsteczkowe może istnieć między grupą nitrową a grupami: hydroksylową w związku (II), hydroksylową i aminową w związku (IV).

Poza jednym przypadkiem związku (V) obniżenie częstości obu pasm pod wpływem wiązania wodorowego jest więc tego rzędu, co opisane w pracach poprzednich¹⁾.

W przypadku związku (V) częstość drgań symetrycznych odpowiada liczbie jaką podaje nowsza literatura⁶⁾ dla nitroparafiny (a więc związków, w których nie występuje wiązanie wodorowe). Według tych danych drugo-

rzędowe nitroparafiny dają pasmo o częstości ok. 1357 cm^{-1} . Ponieważ związek (V) nie zawiera grup hydroksylowych można by przypisać względnie wysoką częstość właśnie nieobecności tych grup przy jednoczesnej budowie łańcuchowej. Wprawdzie związek (I) również nie zawiera grup hydroksylowych, jednakże występuje tutaj pierścień, a więc układ usztywniony, który może mieć wpływ steryczny na grupę nitrową.

Według danych literatury nitrozwiązki dają również bardzo słabe pasma w obszarze $4,00\text{--}4,17\text{ }\mu$. Substancje opisane w pracy niniejszej dają następujące pasma prawdopodobnie wywoływane przez grupy nitrowe: 2469 cm^{-1} (I), 2457 cm^{-1} (II), 2532 cm^{-1} (III), 2500 cm^{-1} (IV), 2410 cm^{-1} (V).

Drgania rozciągające wiązania C—N między węglem a azotem grupy nitrowej odpowiadają prawdopodobnie pasmom 1087 cm^{-1} (I), 1075 cm^{-1} (II i IV), 1073 cm^{-1} (III), 1058 cm^{-1} (IV), zgodnie z wyznaczeniem dokonanym w pracy poprzedniej¹⁾.

Autor składa podziękowanie mgr T. Kraczkiewicz i mgr B. Kontnik z Instytutu Chemii Ogólnej za wykonanie pomiarów widma absorpcji w podczerwieni, mgr U. S ch e s t o k a t - D a b r o w s k i e j za zbadanie widma absorpcji w podczerwieni morfoliny w Katedrze Fizyki Politechniki Warszawskiej, a prof. dr W. Szymanowskiemu, kierownikowi Katedry, za umożliwienie wykonania doświadczeń.

Autor dziękuje serdecznie doc. J. Świątosławskiej za przedyskutowanie eksperymentalnych wyników oraz ich interpretacji.

Otrzymano 3.IV.1957.

LITERATURA CYTOWANA.

1. Urbański T., *Bull. Acad. Pol. Sci., cl. III*, 4, 87, 381 (1956); *Roczniki Chem.*, 31, 37 (1957).
2. Urbański T., *Bull. Acad. Pol. Sci., cl. III*, 1, 239 (1953); Urbański T., Ciecierska D., *Roczniki Chem.*, 29, 11 (1955); Urbański T., *Roczniki Chem.*, 29, 375 (1955).
3. Hirst E. L., Jones J. K. N., Minahan S., Ochyński F. W., Thomas A. T., Urbański T., *J. Chem. Soc.*, 1947, 924.
4. Jones J. K. N., Urbański T., *J. Chem. Soc.*, 1949, 1766.
5. Bellamy L. J., *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London 1956.
6. Kornblum N., Ungnade H. E., Smiley R. A., *J. Org. Chem.*, 21, 377 (1956).

ON ALIPHATIC NITROCOMPOUNDS. XXXV. ON INFRA-RED
ABSORPTION SPECTRA OF AMINONITROCOMPOUNDS
DERIVING FROM NITROPARAFFINS

by T. URBĄŃSKI

Institute of Organic Synthesis, Polish Academy of Science, Warszawa

The author formerly examined infra-red absorption spectra of nitroalcohols, obtained by aldolic addition of formaldehyde to nitroparaffins¹). This led to the confirmation of the hypothesis previously postulated, that hydrogen bonds may exist between alcoholic and nitro groups. To extend these experiments infra-red absorption spectra of five compounds deriving from 1- and 2-nitropropane and containing secondary or tertiary amino-groups were now investigated. Some of the compounds contain also an alcoholic group (or groups) and some of them a tetrahydro-1,3-oxazine ring. The formulae of the compounds are given below (I-V).

The infra-red absorption spectra were measured with a Hilger H-668 single beam spectrophotometer, using optics of sodium chloride for the range 1 μ to 10 μ .

Solid specimens were used as mulls in paraffin oil, the ratio of the substance to the oil being 1 : 8. The thickness of the layer was 0.1 mm or 0.02 mm.

The results obtained are summarised in tables 1 and 2, and the curves are reproduced in fig. 1—5.

For comparison morpholine (i.e. tetrahydro-1,4-oxazine) was also examined. Strong bands 1481—1460 cm^{-1} and 1395—1374 cm^{-1} (shown on the diagrams with dotted lines) belong to CH_2 and CH_3 vibrations, mainly in the paraffin oil.

The following assignments are suggested.

1. Amino groups

Strong bands in the 3 μ region of the amine group stretching vibrations exist in all examined compounds, both: hydrochlorides of secondary amines (I, IV, V) and free tertiary ring bases (II, III).

In the hydrochloride (I) three bands are probably produced by the aminogroup: 3509 and 3333 cm^{-1} (free NH group vibrations) and a very strong band 3030 cm^{-1} . The latter seems to correspond to NH groups bonded with intermolecular hydrogen bonds, existing in the solid state.

The same strong bands 3077 and 3058 cm^{-1} probably characterising NH groups bridged with inter- and intramolecular hydrogen bonds exist in the

spectra of two other hydrochlorides of secondary amines: (IV) and (V) respectively. There is not free NH group band in the spectrum of the compounds (IV) and (V). This corresponds to the previously expressed hypothesis on existence of hydrogen bonds between NH and NO₂ groups.

The spectra of tertiary amines (II) and (III) contain very strong bands 3077 and 3030 cm⁻¹ respectively, which are difficult to assign.

In the region of deformation vibrations of amino groups near 6 μ the following bands are present: 1689 and 1613 cm⁻¹ in the compound (I). The latter probably corresponds to the amino group attached to intermolecular hydrogen bonds. In the compounds (II), (III), (IV) and (V) the frequencies are 1681, 1764, 1621 and 1701 cm⁻¹ respectively. The six member 1,3-oxazine ring compounds (I) and (II) show much the same frequencies: 1689 and 1681 cm⁻¹. The eight member ring of the 1-oxa-3-azacyclooctane compound (III) gives a higher frequency band 1764 cm⁻¹ which seems to be also produced by the ring nitrogen. A low value (1621 cm⁻¹) in the compound (IV) is presumably produced by intermolecular hydrogen bonds between amino and nitrogroups.

C—N stretching vibrations give a number of bands. They seem to be placed in the region of frequencies 1224—1215 cm⁻¹ (all compounds), 1209—1190 cm⁻¹ (compounds I, II and IV), 1047—1031 cm⁻¹ (all compounds).

2. Hydroxyl groups

The assignment of hydroxyl groups is rather complicated because of overlapping between the stretching frequencies of hydrogen-bonded hydroxyl groups and those of free and bonded amino groups.

The author suggests to assign strong bands 3448 and 3509 cm⁻¹ in the compounds (II) and (III) to hydroxyl groups. In the compound (II) the hydroxyl group is bonded with the nitro group. The shape of the band and its frequency is in good agreement with formerly described spectra of nitroalcohols¹⁾.

Frequency in the compounds (III) is higher due to the lack of internal bond between the hydroxyl and nitro group.

A weak band with frequency 3175 cm⁻¹ would correspond to a bonded hydroxyl group in the spectrum of the compound (IV). This band cannot obviously exist in the spectrum of the amine (V) similar to (IV) from the point of view of the structure, but differentiated by a lack of the hydroxyl group.

In the overtone region hydroxyl frequencies are 6897, 7143 and 6803 cm⁻¹ in the spectra of compounds (II), (III) and (IV) respectively. The highest frequency is in the compound (III), where no internal hydrogen bonds are present.

In the C—O stretching or O—H deformation region, near $10\ \mu$, a frequency 1015 cm^{-1} in the spectra of all hydroxyl containing compounds (II, III and IV) is present.

3. Cyclic C—O—C bond

It is known, that the C—O—C stretching frequency in cyclic ethers with larger rings is $1140\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ ⁴.

In the spectra of cyclic compounds (I), (II) and (III) the corresponding frequency is 1111 cm^{-1} . In addition, a band with a frequency 1942, 1953 and 1934 cm^{-1} respectively should also be assigned to the ether bond. It does not exist in open chain compounds (IV) and (V).

The same observation applies to bands 4000, 3846 and 3922 cm^{-1} respectively, which can probably be assigned as overtone frequencies of the same group C—O—C.

To check these figures, the infra-red absorption spectrum of morpholine was also examined. The following bands, which could be assigned to the cyclic ether C—O—C, bond have been found: 1099, 1942 and 4000 cm^{-1} . They all are in agreement with those observed in the absorption spectrum of the compounds (I) — (III).

4. Nitro group

In the region of $6,4\ \mu$ corresponding to the asymmetric stretching valence vibrations of the nitro group, the following are strong bands recorded in the examined absorption spectra: 1558 cm^{-1} (I), 1543 cm^{-1} (II), 1546 cm^{-1} (III), 1563 cm^{-1} (IV), 1567 cm^{-1} (V). Their frequencies correspond to the free nitro group or a nitro group bonded through a hydrogen bridge with only one hydroxyl group and one amino group (compound (IV)). The frequency is not very much affected by hydrogen bonds and this is in agreement with the facts previously observed for nitroalcohols¹.

Only in the instance of the compound (II) the spectrum shows the existence of a weak band of low frequency 1511 cm^{-1} which may be assigned to one of the nitro groups, which is bonded with a hydroxyl group.

In the region of $7\text{--}7.5\ \mu$ corresponding to symmetric stretching valence vibrations of the nitro group, moderately strong bands were recorded: 1328 cm^{-1} (I), 1348 cm^{-1} (II), 1342 cm^{-1} (III) and (IV), 1355 cm^{-1} (V). Relatively low frequencies in the instance of the compounds (I-III) may be due to a steric influence on the nitro group of rings. The frequency in the compound (IV) is probably lowered by hydrogen bonds between the hydroxyl and amino groups and the nitro group. One amino group (without hydroxyl groups) in the compound (V) did not lower the frequency. The latter corresponds to the one described in the literature⁵.

No definite influence of hydrogen bonds on the frequency of these bands could be detected.

Kornblum et al.⁵⁾ confirmed the existence of very weak nitro group bands in the 4.00—4.17 μ region, which, however, cannot serve for diagnostic purposes. It seems, that such bands are present in the spectra of all our compounds (I-V). They are: 2469, 2457, 2532, 2500 and 2410 cm^{-1} respectively.

The stretching vibrations of the C—N, bond between carbon and nitrogen of the nitro group should probably be assigned to the frequencies: 1087 cm^{-1} (I), 1075 cm^{-1} (II and IV), 1073 cm^{-1} (III), 1058 cm^{-1} (IV). This would be in agreement with the former assignment of this band¹⁾.