

entstandene Emulsion schied im Verlauf von 2 Stdn. Nadeln ab. Sie schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 127–128°. Ausb. 41% d. Theorie.

$C_{11}H_{16}N_2S$ (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74 N 13.45 S 15.39

Gef. C 63.41 H 7.72 N 13.41 S 15.25

p-Nitro-benzoesäure-diäthylamid: Eine Lösung von 1.2 g Diäthyl-*p*-nitrothiobenzamid in 500 ccm Methanol wurde bei Zimmertemperatur nach und nach mit gesätt. Permanganat-Lösung versetzt, bis die Permanganatfärbung bestehen blieb. Die Oxydation verlief unter Wärmeabgabe. Dann wurde vom ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure bis zur eben sauren Reaktion versetzt, auf etwa $\frac{1}{3}$ eingengt und nach Erkalten dreimal ausgeäthert. Der kristallisierende Ätherrückstand wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 64–66°. Ausb. 60% d. Theorie.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222.2) Ber. C 59.44 H 6.35 O 21.60 N 12.60

Gef. C 59.67 H 6.42 O 21.21 N 12.65

p-Nitro-benzylsulfonsäure-chlorid: In eine Suspension von 13.5 g *p,p'*-Dinitro-dibenzylsulfid und 10 ccm Propanol wurden 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff gegeben und trockenes Chlor eingeleitet. Das Ableitungsrohr trug eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage mit einem Silicagelrohr. Die Reaktion verlief unter mäßiger Erwärmung. Nachdem alles Disulfid gelöst war, filtrierte man die gelbbraune Lösung, beließ 3 Stdn. im Kühltank, saugte die abgeschiedenen Kristalle ab und kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff um. Schmp. 92.5–93.5°^{a)} (Schmp. 90°). Ausb. 45% d. Theorie.

$C_7H_6O_4NSCl$ (235.6) Ber. C 35.68 H 2.57 Cl 15.05 Gef. C 36.18 H 2.64 Cl 15.20

p-Nitro-benzylsulfonsäure-äthylamid: 3.3 g *p*-Nitro-benzylsulfochlorid wurden in 200 ccm Äther gelöst und unter Rühren soviel 10-proz. äther. Äthylamin-Lösung zugegeben, bis die Reaktionslösung deutlich nach Amin roch. Vom ausgeschiedenen Äthylamin-hydrochlorid wurde abgesaugt und dreimal mit Äther nachgewaschen. Vom Filtrat wurde der Äther im Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit Wasser digeriert und je einmal aus Benzin und Benzol umkristallisiert. Schmp. 114–115°. Ausb. 65% d. Theorie.

$C_9H_{12}O_4N_2S$ (244.3) Ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 Gef. C 44.47 H 5.08 N 11.09

290. Reinhard Mecke und Hilmar Spiesecke: Die Infrarot- und Raman-Spektren hochsymmetrischer Moleküle mit Urotropinstruktur

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1955)

Es werden die Infrarot- und Raman-Spektren des Urotropins, des Tetramethyl-hexathia-adamantans und des Adamantans diskutiert.

Im Rahmen der organischen Chemie nehmen die Verbindungen mit „Urotropinstruktur“ eine besondere Stellung bezüglich ihres chemischen und physikalischen Verhaltens ein. Sie zeichnen sich durch große Reaktions-trägheit, große Flüchtigkeit und hohen Schmelzpunkt aus. Man nennt sie daher auch „Adamantane“. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Eigenschaften mit ihrem molekularen Aufbau in Beziehung zu setzen. Es sei an dieser Stelle nur auf das Sammelreferat von H. Stetter¹⁾ hingewiesen.

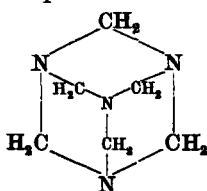
^{a)} C. K. Ingold, E. H. Ingold u. F. R. Shaw, J. chem. Soc. [London] 1927, 823.

¹⁾ Angew. Chem. 66, 217 [1954].

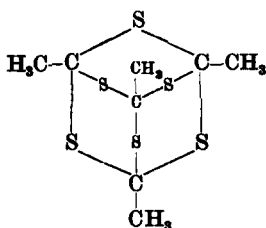
Für die Molekülspektroskopie werden diese Verbindungen durch ihre Symmetrie interessant. Sie bedingt, daß trotz der großen Atomzahl recht übersichtliche Spektren auftreten, da viele Schwingungen infolge der Symmetrieelemente im Molekül zusammenfallen oder nicht auftreten können. Man spricht dann von zwei- oder dreifach entarteten bzw. von „inaktiven“ oder „verbotenen“ Frequenzen.

Gelingt es also, jede Bande im Spektrum einer bestimmten Schwingung im Molekül zuzuordnen, so ist damit ein eindeutiger Strukturbeweis gegeben, da sich die genaue Anzahl und Art der Schwingungen nur bei Annahme einer bestimmten Symmetrie – also Struktur – des Moleküls voraussagen lassen.

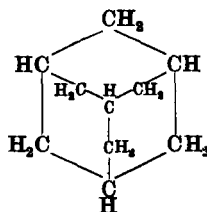
Im folgenden bringen wir die Schwingungsanalyse des Urotropins und des 1.3.5.7-Tetramethyl-2.4.6.8.9.10-hexathia-adamantans sowie die Zuordnung des IR-Spektrums des Adamantans.



Urotropin
($C_6H_{12}N_4$)



Tetramethyl-hexathia-adamantan
($C_8H_{12}S_6$)



Adamantan
($C_{10}H_{16}$)

Beim Urotropin ($C_6H_{12}N_4$, 1.3.5.7-Tetraaza-adamantan) bilden die C-Atome im Molekül ein reguläres Oktaeder, während sich die vier N-Atome in den Ecken eines Tetraeders befinden. Dieses ist so in das Oktaeder eingelagert, daß sich seine Ecken in den Flächenmitten gegenüberliegender Oktaederseiten befinden. Es entsteht so ein Gerüst von vier Sechsringen, die in der Sesselform starr miteinander verbunden sind*). H. Decker²⁾ nannte es die eigentliche Zelle des Diamanten.

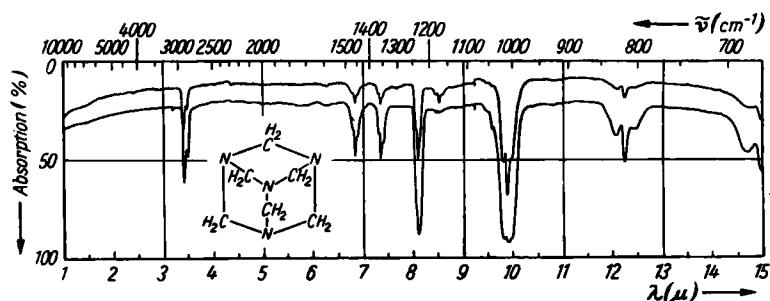
Diese Konstitution wurde durch zahlreiche physikalisch-chemische Untersuchungen immer bestätigt. Das Tetramethyl-hexathia-adamantan und das Adamantan selbst besitzen den gleichen räumlichen Bau, wie man beim Vergleich der Strukturformeln leicht sieht.

Beim Urotropin berechnet sich die Gesamtzahl der Schwingungen bei 22 Atomen zu $3 \times 22 - 6 = 60$. Die hohe Symmetrie (T_d) und die damit verbundene Entartung der Schwingungen reduziert ihre Zahl jedoch auf 25, von denen nur 9 im IR- und 18 im Raman-Spektrum auftreten dürfen. Die verbleibenden 7 Schwingungen lassen sich nur indirekt aus Kombinationsbanden erschließen oder modellmäßig abschätzen.

Das Raman-Spektrum des kristallisierten und gelösten Urotropins wurde wiederholt aufgenommen³⁾. Zur Diskussion der Raman-Linien sei daher auf diese Literatur verwiesen.

*) Durch die Projektion der Formel in die Ebene wird man leicht zur Annahme von nur drei Sechsringen verleitet. ²⁾ Z. angew. Chem. **37**, 795 [1924].

³⁾ L. Couture-Mathieu, J. P. Mathieu, J. Cremer u. H. Poulet, J. Chim. physique **48**, Nos 1–2 [1951] (daselbst weitere Literatur).



Abbild. 1. Urotropin-Gas, 220° C

Tafel I. Eigenfrequenzen des Urotropins ($C_6H_{12}N_4$)

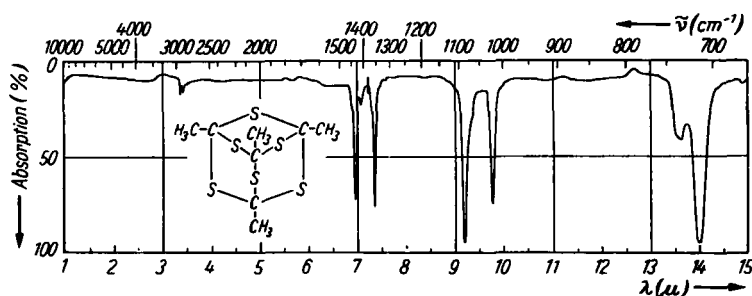
T_d	R _a IR	Ring		-CH ₂					n
		ω	Δ	ν	δ	κ	τ	ρ	
A ₁	p ia	1048	782	2933	(1428)	—	—	—	4
A ₂	v ia	—	—	—	—	—	(?)	—	1
E	dp ia	1350	460	2914	1455	—	1020	—	5
F ₁	v ia	1315	378	(?)	—	(?)	1078	925	6
F ₂	dp M	1009	511	2890	1462	1372	—	812	9
		1238	672	2967	—	—	—	—	
n	18 9	5	5	5	3	2	3	2	25

Da in der Symmetriegruppe T_d nur die Schwingungen der Klasse F_2 in Absorption erlaubt sind, waren im IR-Spektrum vier Ringschwingungen und fünf Schwingungen der CH_2 -Gruppen zu erwarten. Wie die Wiedergabe des Spektrums zeigt, wurde diese Annahme restlos bestätigt.

Die Ringdeformationsfrequenzen der Klasse F_2 liegen bei 511 und 672 cm^{-1} . Sie stimmen mit den berechneten Werten von Couture-Mathieu³⁾ überein. Eine IR-aktive C—N-Valenzschwingung liegt bei 1009 cm^{-1} . Größere Schwierigkeiten bereitete die Zuordnung der zweiten IR-aktiven Ringvalenzschwingung, da zwischen den beobachteten Werten 1238 und 1372 cm^{-1} nicht eindeutig entschieden werden konnte. Die Lösung brachte dann das IR-Spektrum des Adamantans. Beide Verbindungen unterscheiden sich nur durch den Austausch des Stickstoffs durch CH-Gruppen. Dabei gehen die C—N-Bindungen in C—C-Bindungen über, deren Kraftkonstante ungefähr eine Einheit kleiner ist. Dementsprechend muß im Adamantan die Ringvalenzschwingung einen merklich niedrigeren Wert haben, während sich die Werte für die CH_2 -Pendelschwingungen nicht wesentlich unterscheiden werden. Tatsächlich fanden wir im Adamantan bei 1357 cm^{-1} eine Bande, die sich nur um 15 Frequenzeinheiten gegenüber dem Urotropin erniedrigt hat. Eine zweite Bande ist dagegen um 137 cm^{-1} , von 1238 cm^{-1} im Hexamethylentetramin auf 1101 cm^{-1} im Adamantan gefallen, so daß wir mit Sicherheit die Ringvalenzschwingung der Bande bei 1238 cm^{-1} zuordnen können. Die Einordnung der vier restlichen Werte bereitet keinerlei Schwierigkeiten mehr. Sie sind eindeutig Valenz-, Kipp- und Spreizschwingungen der Methylengruppen.

Die ausführliche Diskussion des Spektrums und die Zuordnung der bei hoher Konzentration noch erhaltenen Kombinationsbanden erfolgt an anderer Stelle⁴⁾. Die Struktur des Gasspektrums (Abbild. 1) ist für einen Kugelkreisel – ein Molekül mit drei gleichen Trägheitsmomenten – charakteristisch. Es zeigt ferner, daß Urotropin bis 220° völlig stabil ist, da sich Zersetzungsprodukte sofort spektroskopisch hätten nachweisen lassen.

Die Struktur des Tetramethyl-hexathia-adamantans ($C_6H_{12}S_6$) war längere Zeit nicht sicher bekannt. Erst A. Fredga⁵⁾ hat durch seine chemischen Untersuchungen, sowie durch Vergleich des UV-Spektrums mit dem des Urotropins eine Adamantanstruktur wahrscheinlich gemacht. Wir haben jetzt das Raman- und IR-Spektrum aufgenommen und volle Übereinstimmung mit der „diamantoiden“ Struktur (T_d) gefunden (Tafel 2).



Abbild. 2. Tetramethyl-hexathia-adamantan, Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (1–7.5 μ), in Schwefelkohlenstoff (7.5–15 μ)

Tafel 2. Eigenfrequenzen des Tetramethyl-hexathia-adamantans ($C_6H_{12}S_6$)

T_d	Ra IR	Ring		–CH ₃				n
		ω	Δ	ν	δ	ρ	τ	
A_1	p ia	726 1090	437	2911	1370 ?	—	—	5
A_2	v ia	—	—	—	—	—	(?)	1
E	dp ia	623 491	473	2967	1449	910	—	6
F_1	v ia	(?) (?)	(?) (?)	(?)	(?)	(?)	(?)	7
F_2	dp M	714 735 1086	284 325 419	2950 2899 —	1431 1362 —	1027 — —	— — —	11
n	22 11	7	8	5	5	3	2	30

Trotz des Vorhandenseins von 26 Atomen, das 72 Eigenfrequenzen bedingt, sind nur 22 Schwingungen infrarot- bzw. Raman-aktiv. Sie verteilen sich auf 6 Valenz- und 6 Deformationsschwingungen des Ringes sowie auf 4 Valenz- und 6 Deformationsfrequenzen der vier Methylgruppen.

⁴⁾ Erscheint in Spectrochim. Acta [London] 1956.

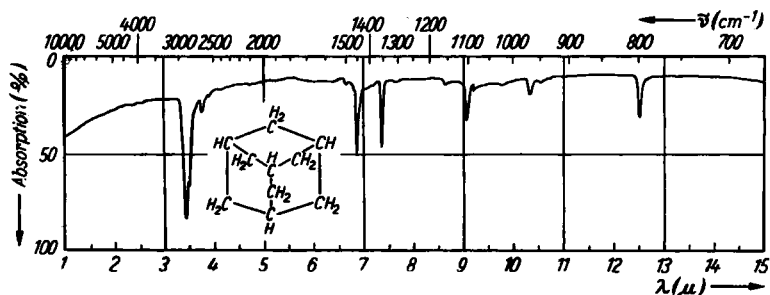
⁵⁾ Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 25, N: 08 [1948].

Die Banden bei 2950, 2899, 1431, 1362 und 1026 cm^{-1} entsprechen der asymmetrischen und der symmetrischen Valenzstreckschwingung der Methylgruppen, ihrer asymmetrischen und symmetrischen Deformations- sowie der Pendelschwingung (wagging). Im Raman-Spektrum treten zusätzlich noch weitere 5 Linien auf, deren Zuordnung aus der Übersichtstafel hervorgeht. Etwas unsicher ist der Wert 1370 cm^{-1} , da die totalsymmetrische Methyl-Deformationsschwingung der Symmetrieklasse A_1 gewöhnlich intensiver ist als sie bei uns gefunden wurde.

Die Ringfrequenzen liegen durchschnittlich tiefer als im Hexamethylen-tetramin. Der Grund dafür ist die doppelt so große Masse des Schwefels im Vergleich zum Stickstoff. Auffällig ist das nahe Zusammenliegen der Ring-valenzschwingungen. Die C-C-Valenzschwingungen der Klassen A₁ und F₂ z. B. unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Daß es sich aber trotzdem um zwei verschiedene Banden handelt, läßt sich aus ihren Intensitäten schließen, da eine F₂-Schwingung im Raman-Effekt niemals so stark wie beobachtet auftritt. Die beiden intensiven C-C-Schwingungen finden ihre Erklärung wohl in einer großen Polarität dieser Bindung, was durch die unmittelbare Nachbarschaft von jeweils 3 Schwefelatomen einleuchtet. Die Wirkung der 6 S-Atome tritt im Grundkörper dieser Reihe, dem Hexathia-adamantan, über das A. Fregda in Zürich berichtete, noch stärker hervor. Wie aus den uns freundlicherweise zur Verfügung gestellten Frequenzwerten ersichtlich ist, muß eine sehr starke innermolekulare Kopplung eintreten, da alle Werte beträchtlich nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Parallel damit gehen die geringe Flüchtigkeit und der hohe Schmelzpunkt. Wir werden demnächst über diese Zusammenhänge ausführlicher berichten.

Es schien uns nun wichtig, auch den Grundkörper dieser Klasse, das Adamantan ($C_{10}H_{16}$), zu untersuchen, um einen möglichst vollständigen Überblick über etwaige Gesetzmäßigkeiten zu erhalten. Bisher steht uns für eine Raman-Aufnahme jedoch noch nicht genügend Substanz zur Verfügung, so daß wir hier nur die F_2 -Schwingungen des IR-Spektrums diskutieren können (Tafel 3).

Tetramethyl-hexathia-adamantan und Adamantan besitzen gleiche Struktur und gleiche Atomzahl, 26, somit sollten die beiden Verbindungen Spektren gleichen Typus haben. Da im Adamantan die C-CH₃-Gruppen durch



Abbild. 3. Adamantan, fest in KBr

Tafel 3. Eigenschwingungen des Adamantans ($C_{10}H_{16}$)

T_d	Ra IR	Ring		-CH		-CH ₂					n
		ω	Δ	ν	δ	ν	δ	κ	τ	ρ	
A_1	p ia	?	?	?	—	?	?	—	—	—	5
A_2	v ia	—	—	—	—	—	—	—	?	—	1
E	dp ia	?	?	—	?	?	?	—	?	—	6
F_1	v ia	?	?	—	?	?	—	?	?	?	7
F_2	dp M	966	440	2907	1155	2857	1453	1357	—	799	11
		1101	476	—	—	(2933)	—	—	—	—	
n	22 11	5	5	2	3	5	3	2	3	2	30

CH-Gruppen ersetzt werden, müssen 5 Gerüstschwingungen in die entsprechenden Formen der CH-Gruppe übergehen. Wir erhalten so, wenn man von der ungenügenden Auflösung der CH-Valenzschwingungsbande absieht, die gleiche Schwingungsverteilung: Die CH-, CH₂-Valenzschwingungen bei 2907, 2933, 2857 cm⁻¹, bei 1453 und 1357 cm⁻¹ die Spreiz- und Pendelschwingung der Methylengruppe sowie bei 1155 cm⁻¹ die Deformationsfrequenz der CH-Gruppen. Die Kippschwingung der CH₂-Gruppen finden wir bei 799 cm⁻¹. Die restlichen Banden kommen den Gerüstschwingungen zu. Dabei entsprechen sich 966 und 714 cm⁻¹, 1101 und 735 cm⁻¹ im Adamantan und Tetramethyl-hexathia-adamantan.

Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrographen Perkin-Elmer Mod. 21 im Bereich 1–25 μ aufgenommen, die Festkörper nach der Einbettungsmethode in KBr als Preßlinge, die Lösungen in CCl₄ und CS₂, die Gase in einer Heizküvette bei Temperaturen über 200°, die Raman-Spektren in einer im Institut entwickelten Festkörperapparatur. Über die präparative Darstellung der Verbindungen und über die vollständige Zuordnung der Gesamtspektren wird später ausführlich berichtet werden.

Hrn. Prof. Dr. H. Stetter, München, danken wir für viele Diskussionen, Hrn. J. Marckmann vom hiesigen Institut für die Aufnahme des Raman-Spektrums. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Mitteln.