

stellung des 3.5-Dinitrobenzoyl-aglucons beschrieben, durchgeführt. Zur Umkristallisation wurde die Substanz in wenig heißem Dioxan gelöst und tropfenweise mit einem Gemisch von Petroläther-Methanol (3:5) versetzt. Nach längerem Aufbewahren im Eisschrank konnte die Säure in Form feiner Kristalle vom Schmp. 167–168° und einer Ausbeute von 192.3 mg (54.3% d. Th.) erhalten werden.

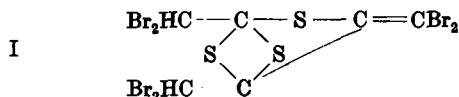
Extinktionsmessung: Die in den Abbild. 1, 2 und 3 angegebenen Extinktionswerte wurden nach der Methode von Vorsatz-Batzer¹⁷⁾ gemessen. Von den eluierten Fraktionen des Glucosidgemisches wurden je 1 cm, von denen des Aglucons 0.1 cm mit 1 cm 10-proz. Essigsäure und 1 cm 10-proz. Natriumnitritlösung versetzt, die Phasen gut durchgeschüttelt und 15 Min. stehengelassen. Nach Zugabe von 2 cm 2*n*NaOH und Durchschütteln wurde die Extinktion der wäßrigen Phase bei 405 mμ gemessen.

366. Reinhard Mecke und Hilmar Spiesecke: Über die Struktur des 2.4.6-Tris-dibrommethylen-1.3.5-trithians

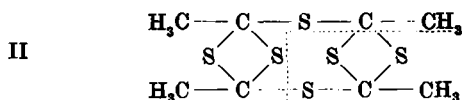
[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 7. Juli 1956)

Mit Hilfe des IR-Spektrums läßt sich zeigen, daß das sog. „Hexabromtrisulfid“ ($C_6Br_6S_3$) nach Fromm und Mangler Ringstruktur mit der Symmetrie C_{3v} oder D_{3h} hat. Das UV-Spektrum zeigt, daß in dieser ungesättigten Verbindung ein quasiaromatischer Elektronenausgleich durch Mesomeriebeitiligung der Schwefelatome stattfindet.

Bei dem Versuch, die Struktur des Tetramethyl-hexathia-adamantans ($C_8H_{12}S_6$) aufzuklären, erhielten E. Fromm und G. Mangler¹⁾ 1901 durch Einwirkung von Brom auf diese Substanz eine Verbindung, die sie auf Grund ihrer Analysenwerte „Hexabromtrisulfid“ nannten ($C_6H_2Br_6S_3$). Mit naszierendem Wasserstoff ließ sie sich nicht reduzieren. Ammoniak, Anilin und Silberoxyd wirkten bei höherer Temperatur ein, ergaben aber keine definierten Produkte. Nur mit Natriummethylat ließ sich eine kristalline Verbindung fassen. Die Analyse ergab, daß an die Stelle von zwei Bromatomen drei Methoxylgruppen getreten waren. Da die Autoren keinen „Kristallalkohol“ nachweisen konnten, ließ diese Tatsache sie eine C=C-Doppelbindung im Molekül vermuten. Den so erhaltenen Orthoester konnte man leicht zum normalen Ester und weiter zur freien Säure verseifen, die sie durch das Ammoniumsalz charakterisierten. Um das reaktive Verhalten der Verbindung verständlich zu machen, schlugen sie folgende Strukturformel vor:

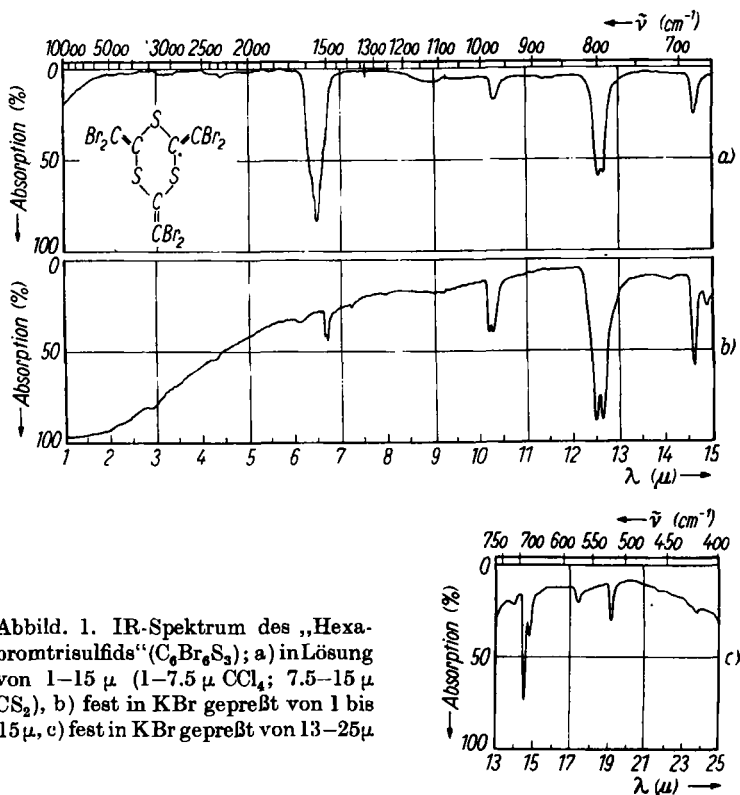


Sie leiteten sie aus der damaligen Formel für das Tetramethyl-hexathia-adamantan ($C_8H_{12}S_6$) ab:



¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 204 [1901].

Da die vorgeschlagene Struktur sehr unwahrscheinlich ist, haben wir versucht, genauere Aussagen über sie mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu machen, zumal das „Hexabromtrisulfid“ in der Literatur seither nicht mehr erwähnt worden ist. Wir kamen dabei zu dem Ergebnis der Abbild. 1 und Tafel 2.

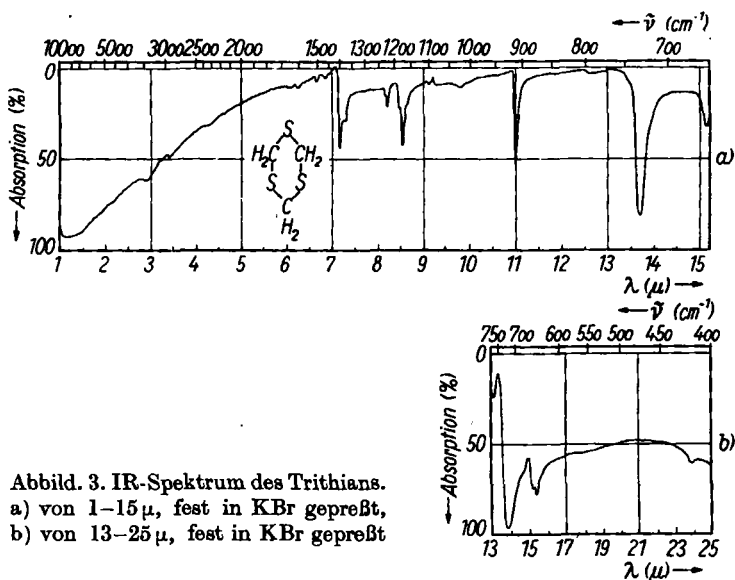
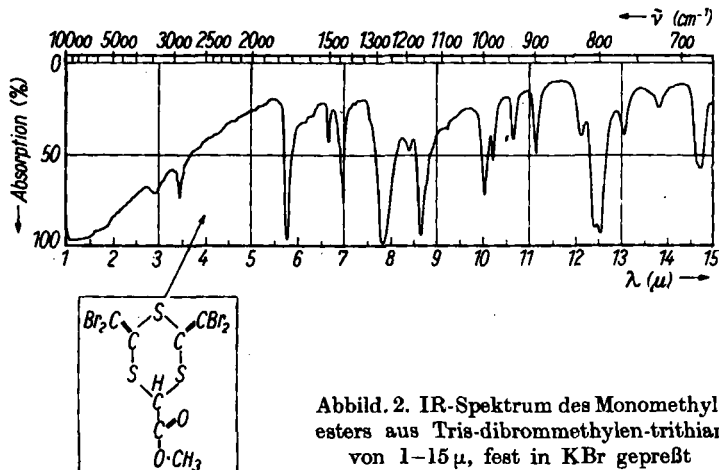


Abbild. 1. IR-Spektrum des „Hexabromtrisulfids“ ($C_6Br_6S_3$); a) in Lösung von 1–15 μ (1–7.5 μ CCl_4 ; 7.5–15 μ CS_2), b) fest in KBr gepreßt von 1 bis 15 μ , c) fest in KBr gepreßt von 13–25 μ .

Tafel 1. Frequenzen des Tris-dibrommethylen-trithians und seines Methyl-esters

$C_6Br_6S_3$					$C_7H_4O_2Br_4S_3$ (Krist.)				
Krist.		Lös.		Zuordnung	Ring		-CO ₂ CH ₃		Zuordnung
cm^{-1}	I	cm^{-1}	I		cm^{-1}	I	cm^{-1}	I	
519	2			ν CBr A ₁			725	1	
573	1			ν CBr E			767	3	
672	1			?					
685	5	685	4	ν CBr E	686	6	825	3	
792	10	791	8	ω Ring A ₁	797	10	898	5	
802	10	798	8	ω Ring E	805	9	939	3	
974	3	973	3	ω Ring E	978	5	1156	9	δ CH
982	3			?	996	7	1192	2	δ CH ₃
							1275	10	ν C-O-CH ₃
							1431	8	δ CH ₃
1490	2								
1501	2	1548	10	δ C=C	1497	3	1727	10	δ C=O

Wie man aus der Abbildung des Spektrums sofort sieht, enthält die Verbindung bestimmt keinen Wasserstoff, denn es fehlen die charakteristischen Banden für die C-H-Valenz- und Deformationschwingungen im Bereich um 3000 cm^{-1} und zwischen 1400 und 1000 cm^{-1} . Auch bei Aufnahmen mit großer Schichtdicke ließen sich keine CH-Banden feststellen. Der geringe Gehalt

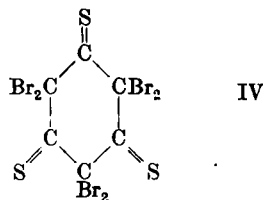
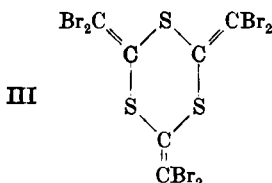


von 0.75 % Wasserstoff, den Fromm und Mangler fanden, ist deshalb mit größter Wahrscheinlichkeit auf irgendwelche Verunreinigungen zurückzuführen. Zum Vergleich seien in Abbildung 2 und 3 der Monomethylester dieser Verbindung und das Trithian (s. u.) gebracht. Obwohl ersterer nur vier

Wasserstoffatome enthält, treten die charakteristischen Banden der Methylgruppe sehr stark auf. Durch den Umstand, daß im IR-Spektrum bei den Frequenzen und ihren Intensitäten die Massen reziprok eingehen, macht sich ein geringer Wasserstoffgehalt der Verbindung auch dann noch sehr erheblich bemerkbar, wenn er – wie im vorliegenden Fall – innerhalb der Fehlergrenzen der Gewichtsanalyse liegt.

Aus der Lage der Banden im Spektrum kann man aber mit Sicherheit auf C=C-Doppelbindungen schließen, sowie auf das Vorhandensein von C–S- und C–Br-Gruppierungen. Die geringe Zahl starker Absorptionsbanden legt ferner eine hohe Symmetrie der Verbindung nahe, da nur in diesem Falle Eigenschwingungen im Spektrum verboten sind oder durch Entartung zusammenfallen.

Erinnern wir uns nun noch, daß das Ausgangsprodukt Tetramethyl-hexathia-adamantan ($C_8H_{12}S_6$) aus vier Sechsringen aufgebaut ist, und nehmen wir ferner das von Fromm und Mangler gefundene Mol.-Gewicht von 647 hinzu, so läßt sich nur die folgende Strukturformel aufstellen: $C_6Br_6S_3$, Mol.-Gew. 648.



Die Formel IV, die mit III isomer ist, können wir außer Betracht lassen, da eine Verbindung mit drei C=S-Doppelbindungen tief violett sein müßte (Thiobenzophenon mit nur einer C=S-Bindung ist z. B. schon violett) und die C=S-Frequenz im IR-Spektrum fehlt.

Für einen derartigen Sechsring sind prinzipiell drei Strukturen möglich, nämlich die Wannenform, die Sesselform und die ebene Anordnung der

Tafel 2. Auswahlregeln und Eigenfrequenzen des Tris-dibrommethylen-trithians bei Annahme von C_{3v} - und D_{3h} -Symmetrie

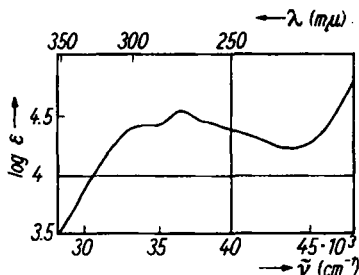
Symmetrieklasse						Ring			=C–Br ₂			n
C_{3v}	Ra	IR	D_{3h}	Ra	IR	ω	Δ	τ	ν	δ	γ	
A_1	p	a	{ A' ₁ A'' ₂	p	ia	791	?	—	519	?	—	5
				v	a	(1550)	—	?	—	—	?	3
A_2	v	ia	{ A' ₂ A'' ₁	v	ia	?	?	—	?	?	—	4
				v	ia	—	—	—	—	—	?	1
E	dp	a	{ E' E''	dp	a	798	?	—	573	?	—	9
				dp	ia	973	?	—	685	?	—	4
				dp	ia	1548	—	?	—	—	?	4
				dp	ia	—	—	?	—	—	?	4
n	21	21	n	18	12	6	4	4	4	4	4	26

Atome. Sie entsprechen den Symmetrieklassen C_s , C_{3v} und D_{3h} . Da die Wannenform unwahrscheinlich ist, führen wir hier nur für die beiden Klassen C_{3v} und D_{3h} die Schwingungsabzählung durch und kommen so zu der in Tafel 2 wiedergegebenen Aufteilung der Frequenzen.

Von den insgesamt $3n-6=39$ Eigenfrequenzen, die bei Vorliegen von C_s -Symmetrie sämtlich im IR beobachtbar sein sollten, dürften bei C_{3v} -Symmetrie nur die 21 Frequenzen der Klassen A_1 und E im IR auftreten, bei D_{3h} -Symmetrie nur die 12 Banden der Klassen A'_2 und E' . Da von diesen Frequenzen aber die Deformationsschwingungen des Ringes und der Brommethylengruppen infolge der großen Masse der Atome in einen Spektralbereich fallen, der unserer Beobachtung ($1-25\ \mu$) nicht zugänglich ist, so sind in Übereinstimmung mit der Beobachtung nur 8 bzw. 5 Banden im Spektrum zu erwarten. Die Frequenzlage der C=C-Doppelbindung entspricht den bei höher bromierten Olefinen gefundenen Werten (Tetrabromäthylen 1547 , Tribromäthylen 1547 und 1.1-Dibrom-äthylen 1593 cm^{-1}). Auch die C-Br-Frequenzen 519 und 685 cm^{-1} liegen im gleichen Bereich wie beim 1.1-Dibrom-äthylen (467 und 700 cm^{-1}). Bei den Ringfrequenzen 791 , 798 , 973 cm^{-1} sei auf die entsprechenden Werte beim Trithian hingewiesen: 651 , 729 und 908 cm^{-1} . Es scheint allerdings eine nicht unerhebliche Bindungsverfestigung eingetreten zu sein. Die Frage, ob der Ring eben (D_{3h}) oder gewellt (C_{3v}) ist, läßt sich ohne Raman-Spektrum nicht entscheiden. Die bisher vorliegenden Substanzmengen reichten wegen des hohen Molekulargewichtes der Verbindung leider nicht aus, um mit Erfolg ein Raman-Spektrum aufzunehmen. Aus gleichem Grunde konnte auch nicht das Dipolmoment bestimmt werden, das im Falle der ebenen Struktur null sein muß. Beide Messungen sollen nachgeholt werden. Da die in der Lösung sehr breite und intensive Bande der Doppelbindung im Kristall in zwei Komponenten aufspaltet (1490 , 1501 cm^{-1}) und auch die sehr starke Ringfrequenz bei 800 cm^{-1} doppelt gemessen wird, haben wir in Tafel 3 die Zuordnung wie beim Trithianring unter der Annahme einer C_{3v} -Symmetrie vorgenommen.

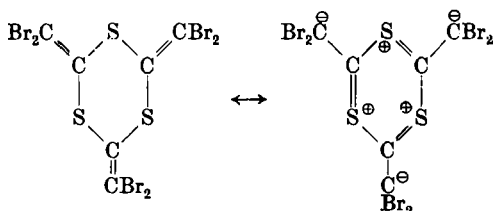
Die Bande bei 519 cm^{-1} kann auch eine Ringdeformationsschwingung sein. Die Aufspaltungen können durch Kristallfelder hervorgerufen werden, und so ist der letzte Entscheid dieser Frage noch nicht getroffen. Beachtenswert ist die starke Verschiebung der C=C-Frequenz im Kristall (1500 cm^{-1}) gegenüber dem Wert in Lösung (1548 cm^{-1}).

Wie Trithian ($C_3H_6S_3$), das strukturell verwandte Divinylsulfid ($H_2C:CH:S:CH:CH_2$) und Thiophen (C_4H_4S), zeigt auch das Tris-dibrommethylen-trithian ($C_6Br_6S_3$), wie diese Verbindung auf Grund des IR-Befundes jetzt genannt werden muß, eine nicht unerhebliche UV-Absorption mit zwei Maxima



Abbild. 4. UV-Spektrum des Tris-dibrommethylen-trithians in Cyclohexan

bei 304 und 275 μ (s. Abbild. 4)²⁾. Bei allen vier Verbindungen beobachtet man also zwei mehr oder weniger ausgeprägte Absorptionen, die auf eine Anregung der Elektronen im Schwefelatom zurückzuführen sind. Im Falle des Tris-dibrommethylen-trithians tritt dabei wie im Divinylsulfid und Thio-phen eine bedeutende Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen auf, was sich nur durch einen durch Mesomerie bedingten Bindungsausgleich erklären läßt. Es liegt somit ein „quasiaromatisches“ System vor, das man im Sinne mesomerer Grenzformen wie folgt formulieren könnte:



Für viele wertvolle Diskussionen sind wir Hrn. Prof. Dr. Lüttringhaus zu Dank verpflichtet; ferner haben wir zu danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung der Mittel.

Beschreibung der Versuche

Tris-dibrommethylen-trithian, der Orthoester und der normale Methylester wurden nach Fromm und Mangler¹⁾ dargestellt. Alle Verbindungen wurden mehrere Male aus Alkohol bzw. einem Gemisch aus Alkohol und Chloroform umkristallisiert. Erwähnt sei, daß beide Ester bei längerem Stehenlassen sehr leicht Brom abspalten.

$C_6Br_6S_3$ (647.7) Ber. C 11.13 Br 73.90 S 14.70.

Gef. C 11.50 Br 73.74 S 11.78 (H 0.99)

Die Elementaranalyse – von A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr – weicht bis auf den Wert für Schwefel, der schwieriger zu bestimmen ist, nicht von den bei Fromm und Mangler gefundenen Werten ab. Der Gehalt von 0.99% H dürfte auf einen geringen Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen sein.

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät Perkin Elmer, Mod. 21, mit NaCl- und KBr-Prisma aufgenommen. Die Frequenzwerte für das Trithian-Spektrum erscheinen demnächst in einer gesonderten Veröffentlichung. Zur Aufnahme der UV-Spektren diente der registrierende DK 2 der Firma Beckman.

²⁾ H. Mohler, Das Absorptionsspektrum der chem. Bindung, Jena 1943; H. Mohler u. J. Sorge, Helv. chim. Acta 23, 1200 [1940].