

*Umsetzung von Naphthaldehyd-(1) mit Triphenyl-phosphin-methylen:* Zu 50 ccm äthanol. Natriumäthylat-Lösung (aus 0.5 g Natrium) wurden 5 g *Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid*<sup>6)</sup> und 2.3 g *Naphthaldehyd-(1)*<sup>11)</sup> gegeben und die Lösung drei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und zur Befreiung von Natriumbromid mit warmem Wasser digeriert (Ausb. 2.5 g). Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert, farblose Nadeln vom Schmp. 221–222°. Die Verbindung löst sich farblos in konz. Schwefelsäure.

$C_{30}H_{25}OP$  (432.5) Ber. C 83.31 H 5.83 P 7.16 Gef. C 83.53 H 6.04 P 7.25

<sup>11)</sup> P. RUGGLI und R. PREUSS, *Helv. chim. Acta* **24**, 1350 [1941].

GÜNTER KRESZE und ARTUR MASCHKE

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, IV<sup>1)</sup>

## IR-Banden der NSO-Gruppe in Thionylanilinen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 26. August 1960)

Für die Thionylamine typisch sind IR-Banden bei 1150 und 1300/cm. Die Abhängigkeit der Lage und Intensität der ersten Bande von der Konstitution bei Thionylanilinen stimmt mit den Erwartungen überein, die aus der Struktur der NSO-Gruppe folgen.

In zwei vorangegangenen Mitteilungen<sup>1)</sup> haben wir aus physikalischen (Dipolmoment, UV-Spektrum) und chemischen Eigenschaften (Additionsfähigkeit) von Thionylanilinen  $Ar-N-S=O$  Rückschlüsse auf den Charakter der NS-Bindung und ihre Konjugationsmöglichkeiten mit substituierten aromatischen Systemen gezogen. Wir haben jetzt versucht, eine weitere Bestätigung für diese Annahmen zu finden, indem wir die IR-Spektren von Thionylanilinen aufnahmen und bei den für diese Verbindungsklasse typischen Banden Lage und Intensität bestimmten. Solche Analysenbanden für die NSO-Gruppe treten im Bereich 1100–1330/cm auf.

### 1. Lage der IR-Banden der Thionylaniline im Bereich 1100–1300/cm

Bei den untersuchten Spektren von *m*- und *p*-substituierten Derivaten in  $CS_2$ -Lösung war eine Konzentrationsabhängigkeit der Bandenlage im Konzentrationsbereich 0.01–0.1 Mol/l nicht festzustellen.

<sup>1)</sup> a) G. KRESZE und H. SMALLA, *Chem. Ber.* **92**, 1042 [1959]; b) III. Mitteil.: G. KRESZE und H.-P. PATZSCHKE, *Chem. Ber.* **93**, 380 [1960].

Es wurden folgende Ergebnisse \*) erzielt:

1.1. Im Bereich  $1130\text{--}1310/\text{cm}$  treten bei Thionylanilin und seinen *p*-substituierten Derivaten im allgemeinen 4 Banden auf:

unsere Bezeichnung	Lage bei $\text{ArNSO}$	Lage bei $\text{ArNH}_2$	versuchsweise Zuordnung
$\nu_1$	1137--1178	—	$\nu_s(\text{NSO})$
$\nu_2$	1170	1170	$\delta(\text{CH})_{\text{ar}}$
$\nu_3$	1274--1296	meist nur	$\nu_{\text{as}}(\text{NSO}) +$
$\nu_4$	1295--1311	eine Bande	„ $\nu(\text{CN})$ “

Die Bande  $\nu_1$  ist stets die intensivste Bande der Thionylaniline im genannten Bereich, ihr entspricht in den Anilinspektren keine analoge Absorption (vgl. Abbild. 1). Bei den *m*-substituierten Thionylanilinen verdeckt diese Bande eine Phenylabsorption, die bei den entsprechenden Anilinen und beim Anilin selbst als mittelstarke Bande auftritt, infolgedessen ist die  $\nu_1$ -Bande bei diesen Derivaten breit und z. T. unsymmetrisch. Im Bereich der  $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Bande, um  $1300/\text{cm}$ , finden sich bei den *m*-substituierten Anilinen mehrere (2--3) Banden, denen bei den entsprechenden Thionylanilinen, lageverschoben und mit geänderten Intensitätsverhältnissen, 3 wenig intensive Absorptionen entsprechen.

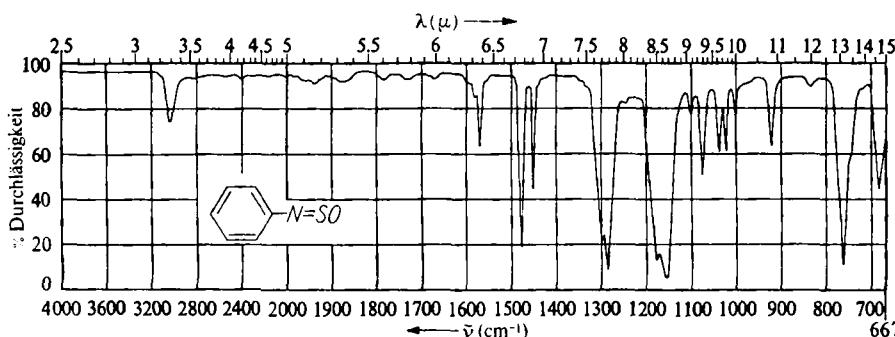


Abbildung 1. IR-Spektrum des Thionylanilins

1.2. *Voraussetzung für eine Zuordnung der gefundenen Banden* ist eine Untersuchung der Molekülspektren und Schwingungsformen einfacher Thionylamine. Hierüber soll später gesondert berichtet werden; die bisherigen Ergebnisse bei aliphatischen Thionylaminen stützen die Annahme, daß die NSO-Gruppe  $\text{SO}_2$ -analog, also gewinkelt gebaut ist. Auch die typischen Banden der Thionylaniline -- bei  $1300$  (?) und  $1150/\text{cm}$  -- sprechen für diese Annahme: sie liegen im gleichen Bereich wie die Valenzschwingungen des  $\text{SO}_2$ -Moleküls --  $\nu_{\text{as}} 1361$ ,  $\nu_s 1151/\text{cm}$  --, versuchsweise werden daher diese Zuordnungen auch für die Thionylaniline übernommen.

1.3. *Die Lage der  $\nu_1$ -Bande* zeigt nun eine deutliche Abhängigkeit von der Art des zweiten Substituenten: Donatorgruppen verschieben sie -- im Vergleich zu Thionylanilin ( $\nu_1^{\text{H}}$ ) -- zu niedrigeren, Acceptorgruppen zu höheren Wellenzahlen. Wie

\*) Bei *p*-substituierten Thionylanilinen haben A. FOFFANI, G. LEANDRI, I. ZANON und C. CARPANELLI Ähnliches beobachtet; vgl. den Vortrag auf dem IV. Internat. Meeting on Molecular Spectroscopy in Bologna, 1959.

Abbild. 2 zeigt, besteht eine eindeutige Beziehung zwischen den Hammettschen  $\sigma$ -Werten und der Wellenzahlendifferenz  $\nu_1^S - \nu_1^H = \Delta\nu_1$ . In Tab. 1 sind die beobachteten  $\nu_1^S$ -Werte denen gegenübergestellt, die nach der empirischen Gleichung  $\Delta\nu_1 = 25.1 \cdot \sigma - 3$  mit  $\nu_1^H = 1160/\text{cm}$  berechnet worden sind.

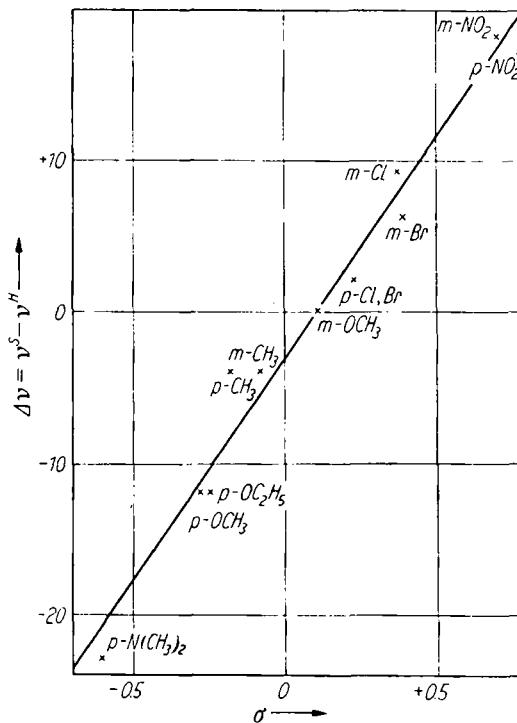
Tab. 1. Frequenzlagen und Maximumextinktionskoeffizienten der  $\nu_8(\text{NSO})$  der Thionylaniline

Substituent	$\nu_8(\text{NSO})$ beobachtet	$\nu_8(\text{NSO})$ ber.	$\nu(\text{CO})$ c, 2)	Konzentrations- bereich [Mol/l]	$\epsilon_{\max}^s$ [l/Mol · cm]	$\epsilon_{\max}^{c, 2)}$ [l/Mol · cm]
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1137	1142	1677 <sup>a)</sup>	—	—	597 <sup>a)</sup>
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	1148	1150	—	0.031—0.078	870	—
<i>p</i> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1148	1151	—	0.015—0.069	845	—
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1156	1153	1687	0.023—0.10	543	685
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	1156	1155	—	0.009—0.063	(181) <sup>b)</sup>	—
H	1160	(1160)	1691	0.05—0.11	(319) <sup>b)</sup>	650
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	1160	1160	—	—	—	—
<i>p</i> -Cl	1162	1163	1692	0.052—0.098	333	631
<i>p</i> -Br	1166	1163	1693	—	—	639
<i>m</i> -Cl	1169	1166	1696	0.032—0.098	(522) <sup>b)</sup>	616
<i>m</i> -Br	1166	1167	—	0.042—0.091	(396) <sup>b)</sup>	—
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1178	1175	1701	0.034—0.044	360	645
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1175	1177	1700	0.043—0.076	380	621

a) für die *p*-Aminoverbindung

b) überlappt

c) für die Acetophenone



Abbild. 2.  $\nu_8(\text{NSO})$  von Thionylanilinen

<sup>a)</sup> Nach R. N. JONES, W. F. FORBES und W. A. MUELLER, Canad. J. Chem. 35, 504 [1957].

1.4. Im Bereich um  $1300/\text{cm}$  sollten bei den Thionylanilinen im Prinzip 2 Banden auftreten: sowohl die antisymmetrische NSO-Valenzschwingung als auch (in Analogie zu den entsprechenden Anilinen) eine der „X-empfindlichen“ Schwingungen (Ar-N-Valenzschwingungen, „ $\nu(\text{CN})$ “<sup>3)</sup>. Nun finden sich im genannten Bereich zwar tatsächlich meist 2 Banden,  $\nu_3$  und  $\nu_4$ , es fehlt aber ein Kriterium, um mit Sicherheit zu entscheiden, welche von ihnen als  $\nu_{as}$  (NSO) und welche als „ $\nu(\text{CN})$ “ zuzuordnen ist — die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Bandenlage (untersucht in Triäthylamin, Cyclohexanon, Pyridin,  $\text{CCl}_4$ , Chlorbenzol, Nitromethan, Aceton, Benzol<sup>4)</sup>) lässt keine sichere Auswahl zu. Bei den *m*-substituierten Thionylanilinen ist die Auswertung wegen der größeren Bandenzahl im  $1300/\text{cm}$ -Bereich noch willkürlicher als bei den *p*-Derivaten. Daher sollen die Meßwerte in diesem Bereich in Tab. 2. ohne Diskussion angegeben werden.

Tab. 2. Frequenzlagen und Maximumextinktionskoeffizienten der  $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Bande bei Thionylanilinen

Substituent	$\nu_3$	$\nu_4$	$\epsilon_{4 \text{ max}}^s$	$\epsilon_{3 \text{ max}}^s$ [ $\text{l}/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ ]
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1292; 1272	1309	—	—
<i>p</i> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1297	1311	200	148
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	1296	1311	211	146
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1286	1300	77	153
H	1288	1303	83	211
<i>p</i> -Cl	1277	1300	165	113
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1293	1303	247	622
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	—	1281	124	76
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	1324	1293	1303	—
<i>m</i> -Cl	1313	1291	1302	85
<i>m</i> -Br	1312	1289	1302	83
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1316	1275	1303	104

### 2. Intensitäten der IR-Banden der Thionylaniline im Bereich $1100-1300/\text{cm}$

Die Messungen wurden bei den im Versuchsteil geschilderten Bedingungen, ohne Kompensation, im allgemeinen bei 2 verschiedenen Schichtdicken mit je 4–5 Konzentrationen (*E*-Werte zwischen 0.2 und 0.75) durchgeführt. Bei jedem Meßwert wurden Schichtdicke (durch Interferenzmessung), Null- und 100%-Linie sowie die Extinktion des Lösungsmittels neu bestimmt. Die Halbwertsbreite  $\Delta\nu_{1/2}$  betrug bei allen untersuchten Verbindungen für die  $\nu_s(\text{NSO})$  6–8/cm, während die Maximumextinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{max}}$  zwischen 870 und 181 [ $\text{l}/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ ] variierten. Da die theoretisch sinnvollen integralen Absorptionen mit den  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werten durch die Gleichung

$$A = k \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\nu_{1/2}$$

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. S. CALIFANO und R. MOCCIA, Gazz. chim. ital. **87**, 805 [1957].

<sup>4)</sup> Vgl. L. J. BELLAMY, H. E. HALLAM und R. L. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. **54**, 1120 [1958].

<sup>5)</sup> Vgl. D. A. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 [1952]. Auch bei anderer Bandenform als der dort zugrundegelegten gilt diese Beziehung bei Anpassung des *k*-Wertes; vgl. l. c.<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> Spectrochim. Acta [London] **14**, 145 [1959].

verknüpft sind<sup>5)</sup> ( $k$  = Konstante), können bei Vergleichen auch die  $\epsilon_{\max}$ -Werte benutzt werden, falls — wie im vorliegenden Fall — die Bandenform analog und die Halbwertsbreiten der zu vergleichenden Banden angenähert gleich groß sind. Der  $\epsilon_{\max}$ -Wert hängt nun von der verwendeten Spaltbreite ab, der Grenzwert wird nach H. W. THOMPSON<sup>6)</sup> bei einem Verhältnis  $\Delta\nu_{1/2}$ : spektrale Spaltbreite  $s \geq 5$  erreicht. Dies war bei unseren Versuchen erfüllt. Es wurden daher die bequemer zugänglichen scheinbaren maximalen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}^s$  anstelle der  $A$ -Werte verglichen. In allen Fällen — auch dort, wo partielle Überlappung auftrat — war das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt, die Einzelwerte von  $\epsilon_{\max}^s$  zeigten Schwankungen von  $\pm 3\%$ .

2.1. *Die  $\epsilon_{\max}^s$ -Werte für die  $\nu_s$ (NSO) sind in Tab. 1 mit aufgeführt; danach besteht zwischen ihnen und den  $\sigma$ -Konstanten der Substituenten keine analoge einfache Beziehung wie für die Lage; auch eine Parallelität zu den Intensitäten der Valenzschwingungsbanden der entsprechenden  $\text{ArCOCH}_3$ -Verbindungen (die im übrigen ebenfalls keine Beziehung zu den  $\sigma$ -Werten zeigen) kann nicht beobachtet werden. Berücksichtigt man, daß bei den  $m$ -substituierten Thionylanilinen und beim Thionylanilin selbst die  $\nu_s$ (NSO) eine Phenylkernschwingung überdeckt, die Extinktionskoeffizienten also überhöht sein können, so ergibt sich: Alle  $p$ -ständigen polaren Gruppen erhöhen den Maximaextinktionskoeffizienten für die  $\nu_s$ (NSO); dabei ist die Wirkung von Donatorgruppen stark ausgeprägt, die Wirkung von Acceptorgruppen wenig deutlich. Über den Einfluß  $m$ -ständiger Substituenten kann wegen der Überlappung nichts Sichereres ausgesagt werden.*

2.2. *Bei den  $\nu_3$ - und  $\nu_4$ -Banden (Werte für  $\epsilon_{\max}^s$  vgl. Tab. 2) ist wieder wegen des Fehlens einer Zuordnung eine Auswertung nicht möglich. Empirisch wird gefunden, daß die Summe der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{3\max}^s + \epsilon_{4\max}^s$  wie bei der  $\nu_1$ -Bande größere Werte zeigt bei den Thionylanilinen, deren Zweitsubstituenten mesomere Effekte ausüben, als in den übrigen Fällen; hier ist besonders deutlich die Wirkung der  $p$ -Nitrogruppe.*

### 3. Diskussion

Gesichertes Ergebnis der vorstehenden Untersuchung ist, daß die Thionylaniline bei  $1150/\text{cm}$  eine starke IR-Absorption zeigen, die typisch für die Verbindungsclasse ist. Diese  $\nu_1$ -Bande ist sehr wahrscheinlich einer Valenzschwingung der NSO-Gruppierung zuzuordnen; eine Zuordnung anderer NSO-Schwingungen in den komplexen Spektren gelang nicht mit Sicherheit.

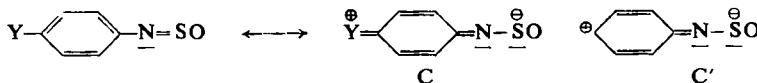
3.1. *Der Auswertung der Konstitutionsabhängigkeit der  $\nu_1$ -Bande liegt die Annahme zugrunde, daß (bei den ungefähr gleichen Massen der Arylreste) Verschiebungen der Valenzschwingungsbanden des NSO-Systems in erster Linie auf Änderungen der  $\text{N}=\text{S}$ - und  $\text{S}=\text{O}$ -Bindungskraftkonstanten zurückzuführen sind. Diese Kraftkonstanten hängen ihrerseits von der Bindungsordnung der entsprechenden Bindungen ab, so daß ceteris paribus bei Vierelektronenbindungen eine Frequenzerhöhung der Valenzschwingungsbanden auf einen größeren, eine Frequenzerniedrigung auf einen kleineren „Doppelbindungscharakter“ der Bindungen zurückgeführt werden kann. Im vorliegenden Fall kann nun durch Substituenten am Benzolkern direkt die NS-*

Bindung beeinflußt werden, wir hatten hierfür früher<sup>1a)</sup> folgende Konjugationsmöglichkeiten diskutiert:

a) mit Acceptorgruppen:



b) mit Donatorgruppen:



Danach sollten die Bindungsordnungen (infolge der Teilnahme der Grenzformel C an der Mesomerie) und mit ihnen die Absorptionsfrequenzen *fallen* mit steigendem *Donatorcharakter* des Substituenten. Da auch bei dem unsubstituierten Thionyl-anilin nach dem Dipolmoment eine Mesomerie  $A \leftrightarrow C'$  auftritt, sollten andererseits *Acceptorgruppen* (infolge der durch sie bewirkten Verringerung des Anteils der Grenzformel C' an der Mesomerie) die Valenzschwingungen der NSO-Gruppe im Vergleich zu ihrer Lage bei Thionylanilin selbst *erhöhen*. Diese Voraussagen werden durch das Experiment (Abschnitt 1.3) voll bestätigt, die Frequenzverschiebung besitzt dabei ungefähr die gleiche Größe wie im „klassischen“ Fall einer CO-Doppelbindung (vgl. Tab. 1). Aus den Bandenlagen bei dem *m*- und *p*-Nitroderivat kann man überdies vielleicht noch ablesen, daß der  $-I$ -Effekt der  $\text{NO}_2$ -Gruppe stärkere Bedeutung für die Bandenlage besitzt (Verhinderung der Mesomerie  $(A \leftrightarrow C')$  als die eigene spezifische Wechselwirkung, also die Teilnahme der Grenzformel B an der Mesomerie.

3.2. Die integralen Intensitäten einer IR-Bande sind proportional zu dem Quadrat der Ableitung  $d\mu/dQ_k$  des Dipolmoments  $\mu$  des schwingenden Systems nach der Normalkoordinate  $Q_k$  der Schwingung. Ohne eine gesicherte Zuordnung und eine Modellrechnung, die über Größe und Richtung von  $d\mu/dQ_k$  Auskunft gibt, sind daher ins einzelne gehende Folgerungen aus Intensitätswerten auf die Ladungsverteilung nicht möglich, dies gilt auch im vorliegenden Fall.

Andererseits ist bei Valenzschwingungen  $d\mu/dQ_k$  und damit auch die Bandenintensität oft um so größer, je höher das statische Dipolmoment der Gruppe – je polarer also sie selbst ist. Trifft dies auch bei den Thionylanilinen zu, so sprechen die hohen  $\epsilon_{\max}^s$ -Werte der  $\nu_1$ -Banden bei den ArNSO-Verbindungen mit  $p$ -ständigen, polaren Substituenten für eine erhöhte Polarität der NSO-Gruppe in diesen Fällen, wie sie zwangsläufig durch Annahme der Mesomerie  $A \leftrightarrow B$  bzw.  $A \leftrightarrow C$  erklärt werden kann. Der besonders große Effekt von Donatorsubstituenten läßt dann vermuten, daß gerade die Teilnahme polarer Grenzformeln unter Einschluß der NS-Bindung (C) an der Mesomerie im NSO-System begünstigt ist.

Allgemein bestätigt und präzisiert also die Untersuchung der IR-Spektren der Thionylaniline die bisherigen Vorstellungen über den Aufbau der NSO-Gruppe und ihrer Konjugationsfähigkeit und -art mit aromatischen Systemen.

Wir danken Herrn Doz. Dr. LÜTTKE, Freiburg/Breisgau, für eine anregende Diskussion, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT danken wir für finanzielle Hilfe bei dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Messung benutzt wurde ein Leitz-Spektrometer mit NaCl-Prisma, Wellenzahlbereich gespreizt, Spaltbreite 0.175 mm, Geschwindigkeit 1.2; bei jeder Messung wurden gleichzeitig als Eichbanden die Polystyrolbanden bei 1154 und 1028/cm mitgeschrieben; die Reproduzierbarkeit der Wellenzahlen der Absorptionsmaxima wurde durch mehrfache Messung mit jeweils neuen Proben überprüft, sie war besser als  $\pm 1/\text{cm}$ . Die Spektren wurden mit denen der Aniline (als Flüssigkeit oder in  $\text{CCl}_4$ ) verglichen.

Die Thionylamine wurden in üblicher Art<sup>1)</sup> dargestellt und jeweils kurz vor der Messung nochmals unter  $\text{N}_2$  destilliert bzw. aus Petroläther (50–80°) umkristallisiert. Ihre Reinheit (Freiheit von Anilin) wurde durch Aufnahme der IR-Spektren im NH-Bereich in dicker Schicht überprüft.

#### Daten der Verbindungen

Substituent	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Sdp./°Torr	80/12	55/2	58/2	94/2	98/2	96/2
Schmp. °	—	—	—	26	—	37
Substituent	<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Br	<i>m</i> -Br	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>
Sdp./°Torr	115/2	66/2	107/12	—	81/2	—
Schmp. °	72	36	22	60–61	32	71
						63

KURT ALDER †, RUDOLF BRADEN und FRANZ HEINZ FLOCK

### Über die Darstellung von 6,6-disubstituierten 1-Methylen-cyclohexadienen-(2,4)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 29. Juli 1960)

Die Cyclopentadien-Addukte der 6,6-disubstituierten Cyclohexadien-(2,4)-one-(I) (XI) werden durch Grignard-Addition und anschließende Dehydratisierung in die Methylen-Verbindungen XIII abgewandelt; diese zerfallen thermisch in Cyclopentadien und die Methylen-cyclohexadiene III. Die Pyrolyse ist von einer Aromatisierung begleitet, deren Reaktionsprodukte festgelegt werden. — Die Addukte der Methylen-cyclohexadiene III an Acetylen-dicarbonsäureester zerfallen in der Hitze in Allene und Phthalester.

Schon vor langer Zeit haben K. v. AUWERS und K. ZIEGLER<sup>1)</sup> eine Anzahl *para*-disubstituierter „Semibenzoole“ (entspr. II) dargestellt und ihre durch Säuren katalysierte Umlagerung näher untersucht. Ausgehend von den bei der Reimer-Tiemannschen Synthese als Nebenprodukte anfallenden ungesättigten Ketonen (entspr. I),

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 425, 217 [1921].