

Paul Rademacher, Winfried Wiegräbe\*) und Wolfgang Lüttke

## Die Infrarot-Spektren einiger *p*-Toluolsulfonyl-Verbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. Oktober 1966)

Die Schwingungsspektren von *p*-Toluolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, *p*-Toluolsulfonamid, *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid und von *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid werden, z. T. unter Zuhilfenahme der Frequenzverschiebungen isotop-substituierter Moleküle, zugeordnet.

Im Rahmen unserer spektroskopischen Untersuchungen an Phosphiniminen<sup>1)</sup> und an Dimethylamin-Derivaten<sup>2)</sup> wurden auch <sup>15</sup>N-markiertes *p*-Toluolsulfonamid und die in der Dimethylaminogruppe mit <sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C oder <sup>15</sup>N markierten Isotopisomeren des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamids dargestellt. *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid und die am N-Atom deuterierten Derivate des *p*-Toluolsulfonamids und des *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamids sowie *p*-Toluolsulfochlorid und *p*-Toluolsulfonsäure-methylester vervollständigen das Untersuchungsmaterial soweit, daß eine Zuordnung der auftretenden Banden getroffen werden kann. Dies gilt auch für eine Reihe bisher strittiger Absorptionen, die aufgrund der isotopiebedingten Frequenzverschiebungen im Infrarot-Spektrum jetzt charakterisiert werden können.

Die Schwingungen der Moleküle *p*-H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–SO<sub>2</sub>R (mit R = Cl, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub> oder N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) lassen sich in Schwingungen des *para*-disubstituierten Benzolrings und solche der Substituenten CH<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>R unterteilen.

Für die hier im allgemeinen nicht zu diskutierenden Frequenzen des Benzolkerns und der ringständigen Methylgruppe darf man erwarten, daß sie sich nur geringfügig mit der Gruppe R ändern und dementsprechend auch nur verschwindend kleine Verschiebungen erleiden, wenn in R ein Atom durch sein schwereres Isotop ersetzt wird. Für die Schwingungen des aromatischen Kerns, die sich unter der Annahme von C<sub>2v</sub>-Symmetrie auf die Klassen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> verteilen, haben wir die gleiche Bezeichnungswiese wie Schmid, Brandmüller und Nonnenmacher<sup>3)</sup> gewählt. Danach kennzeichnen ν(CH), δ(CH) und γ(CH) die CH-Valenzschwingungen und die ebenen bzw. nicht-ebenen CH-Deformationsschwingungen. Mit ω, δ und Γ werden ebene Ring-, ebene Deformations- und nicht-ebene Ringschwingungen bezeichnet. ω<sub>x</sub>,

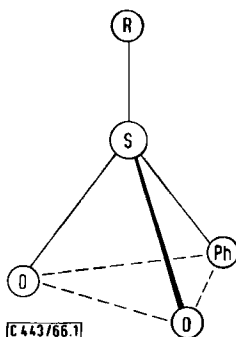
\*) Jetzige Anschrift: Badische Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rh., Hauptlabor.

1) W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttke, Chem. Ber. 99, 3737 (1966).

2) P. Rademacher und W. Lüttke, unveröffentlicht.

3) <sup>3a)</sup> E. W. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 940 (1960); <sup>3b)</sup> G. Nonnenmacher, Dissertat., Univ. Freiburg/Brsg. 1961.

$\delta_X$  und  $\Gamma_X$  sind Schwingungen mit starker Beteiligung der Substituenten. Die Valenz-, Deformations- und Pendelschwingungen der ringständigen Methylgruppe bezeichnen wir als  $\nu$ ,  $\delta$  bzw.  $\rho$  ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ ).



Abbild. 1. Fünfmassenmodell  $\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{R}$

Um die für das verbleibende  $\text{Y}-\text{SO}_2-\text{R}$ -Gerüst zu erwartenden Schwingungen ungefähr abzuschätzen, sei zunächst das Teilstück  $\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{R}$  betrachtet (Abbild. 1), in dem die aromatische Gruppe vereinfachend als starr, d. h. als „quasi-Massenpunkt“, angesehen wird. Gemäß seiner Symmetrieklasse  $\text{C}_s$  sind neun Schwingungen zu erwarten, und zwar sechs in der Klasse  $\text{A}'$  und drei in der Klasse  $\text{A}''$ . Folgt man den Schwingungsformen für das tetraedrische Fünfmassenmodell  $\text{AB}_2\text{C}_2$ <sup>4)</sup> (Symmetrieklasse  $\text{C}_{2v}$ ), so lassen sich folgende ungekoppelte Normalschwingungen erwarten:

$\text{A}'$ :	$\nu_1$ :	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\text{A}''$ :	$\nu_7$ :	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
	$\nu_2$ :	$\nu_s(\text{Ph}-\text{S}-\text{R}) = \nu(\text{Ph}-\text{S})$		$\nu_8$ :	$\rho(\text{SO}_2)$
	$\nu_3$ :	$\nu_{as}(\text{Ph}-\text{S}-\text{R}) = \nu(\text{S}-\text{R})$		$\nu_9$ :	$\tau(\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{R})$
	$\nu_4$ :	$\delta(\text{SO}_2)$			
	$\nu_5$ :	$\delta(\text{Ph}-\text{S}-\text{R})$			
	$\nu_6$ :	$\rho(\text{Ph}-\text{S}-\text{R})$			

Die Abkürzungen stehen wie üblich für:

$\nu$ : Valenz-(Streck-)Schwingung

$\delta$ : Deformationsschwingung in der Ebene („bending“)

$\rho$ : Pendelschwingung („rocking“)

$\tau$ : Drill-(Torsions-)Schwingung („twisting“)

Eine einzelne, scharf lokalisierte Phenyl-Substituent-Valenzschwingung ( $\nu_2 = \nu(\text{Ph}-\text{S})$ ) kann es bei Aromaten nicht geben. Vielmehr muß man nach den vorhandenen Analysen<sup>3)</sup> bei unsymmetrisch *para*-substituierten Benzolderivaten infolge von Schwingungskopplung mehrere substituentenabhängige Frequenzen erwarten. Es sind dies in der Klasse  $\text{A}_1$  fünf  $\omega_X$ , in der Klasse  $\text{B}_1$  zwei  $\delta_X$  und in der Klasse  $\text{B}_2$  zwei  $\Gamma_X$ .

<sup>4)</sup> J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B 45, 69 (1939).

Die symmetrischen und die antisymmetrischen  $\text{SO}_2$ -Valenzschwingungen,  $\nu_s(\text{SO}_2)$  und  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ , lassen sich sehr einfach als die intensivsten Banden der Bereiche 1140 bis 1180 und 1300 bis 1380/cm identifizieren<sup>5)</sup>. Die Lage der  $\text{SO}_2$ -Deformationsschwingung,  $\delta(\text{SO}_2)$ , ist vom Schwefeldioxid<sup>6)</sup> bekannt (524.5/cm). Eine entsprechende Bande findet sich auch in den Spektren der Sulfonylderivate, so bei verschiedenen Verbindungen  $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$  zwischen 540 und 610/cm<sup>7)</sup>. Die Pendelschwingung,  $\rho(\text{SO}_2)$ , der  $\text{SO}_2$ -Gruppe gegenüber dem Restmolekül liegt beim Sulfonylfluorid bei 539/cm<sup>8)</sup>, beim Sulfonylchlorid bei 577/cm<sup>9)</sup> und beim Methansulfonsäureester bei 530/cm<sup>10)</sup>, also jeweils etwas unterhalb der  $\text{SO}_2$ -Deformationsschwingung. Wir ordnen daher von den beiden zwischen 520 und 575/cm beobachteten stets etwa gleich intensiven Banden die kürzerwellige der  $\delta(\text{SO}_2)$ - und die längerwellige der  $\rho(\text{SO}_2)$ -Schwingung zu, ähnlich den Angaben von *Weigmann* und *Malewski*<sup>11)</sup> für aromatische Sulfochloride.

Über die Zuordnung von  $\nu_5$ ,  $\nu_6$  und  $\nu_9$  herrscht selbst bei einfachen Sulfonylverbindungen noch keine endgültige Klarheit, so daß genaue Erwartungsbereiche für diese Schwingungen nicht angegeben werden können. Sie dürften aber bei den hier untersuchten Substanzen unterhalb von 400/cm liegen und damit nicht mehr in den für uns IR-spektroskopisch zugänglichen Bereich fallen. Als Schwingungen der  $\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppen bleiben somit nur noch die jeweilige S—R-Valenzschwingung und die inneren Schwingungen von R, soweit es sich bei R um ein mehratomiges Gebilde handelt, zu diskutieren. Diese sollen im folgenden zusammen mit den bei den einzelnen Substanzen beobachteten Besonderheiten erörtert werden.

## 1) *p*-Toluolsulfochlorid

Abbild. 2 zeigt das IR-Spektrum von *p*-Toluolsulfochlorid im Bereich von 400 bis 4000/cm. Ein Raman-Spektrum wurde von *Ham* und *Hambly*<sup>12)</sup> mitgeteilt. Die Schwingungsbanden sind zusammen mit den getroffenen Zuordnungen in Tab. I aufgeführt. Da die S—Cl-Valenzschwingung bei 373/cm liegt<sup>12)</sup>, treten oberhalb von 400/cm, abgesehen von Kombinations- und Obertönen, nur die Frequenzen des Tosylrestes auf, ein Umstand, der für die Analyse der Schwingungsspektren bei den folgenden Substanzen sehr von Nutzen war.

5) *L. J. Bellamy*, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, S. 357, Methuen, London 1960; *R. N. Jones* und *C. Sandorfy* in *W. West*, *Chemical Applications of Spectroscopy*, S. 549, Interscience Publ. Inc., New York 1956; *N. B. Colthup*, *L. H. Daly* und *S. E. Wiberley*, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 309, Academic Press, New York 1964; s. auch: *E. Merian*, *Helv. chim. Acta* **43**, 1122 (1960); *E. A. Robinson*, *Canad. J. Chem.* **39**, 247 (1961); *H. Dorn*, *G. Hilgetag* und *A. Rieche*, *Angew. Chem.* **73**, 567 (1961).

6) *G. Herzberg*, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, S. 285, Bd. II, van Nostrand, New York 1960.

7) *N. S. Ham*, *A. N. Hambly* und *R. H. Laby*, *Austral. J. Chem.* **13**, 443 (1960); *G. Kresze*, *U. Uhlich*, *E. Ropte* und *B. Schrader*, *Z. analyt. Chem.* **197**, 283 (1963).

8) *G. R. Hunt* und *M. K. Wilson*, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 570 (1960).

9) *D. E. Martz* und *R. T. Lagemann*, *J. chem. Physics* **22**, 1193 (1954).

10) *A. Simon*, *H. Kriegsmann* und *H. Dutz*, *Chem. Ber.* **89**, 2378 (1956).

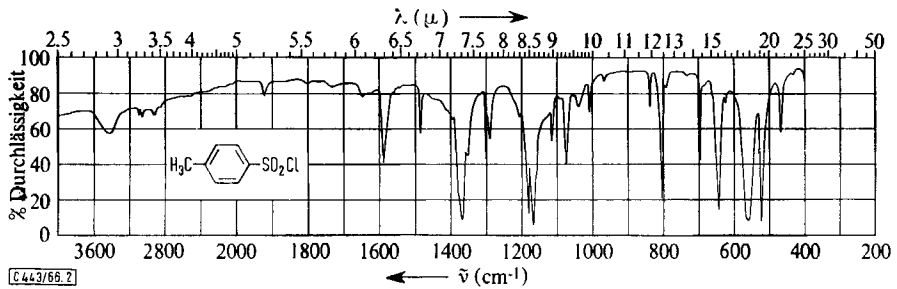
11) *H.-J. Weigmann* und *G. Malewski*, *Spectrochim. Acta* [London] **22**, 1045 (1966).

12) *N. S. Ham* und *A. N. Hambly*, *Austral. J. Chem.* **6**, 135 (1953).

Tab. 1. Schwingungsspektrum von *p*-Toluolsulfochlorid (*I* geschätzte Intensität)

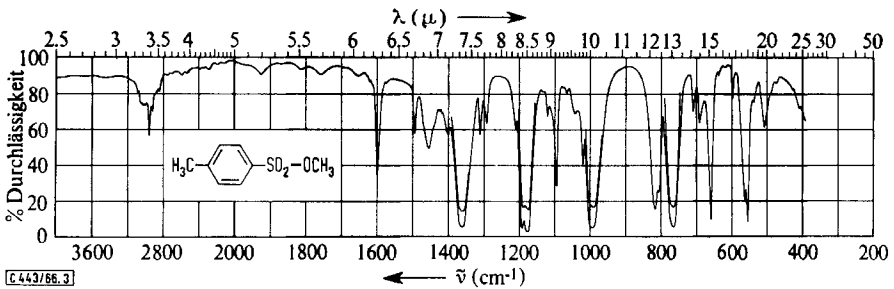
Infrarot		Lösung <sup>+)</sup>		Raman *)		Lösung <sup>++)</sup>		Zuordnung	
fest in KBr	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>		
				85	s				
				219	w	$\delta_X$		B <sub>1</sub>	
				280	s	$\omega_X$		A <sub>1</sub>	
				350	vw	$\Gamma'_X$		B <sub>2</sub>	
				373	vs	$\nu(\text{SCl})$			
440	0					$\delta_X$		B <sub>1</sub>	
478	4	480	2	480	m	$\Gamma$		B <sub>2</sub>	
530	8	539	7	526	m	$\rho(\text{SO}_2)$			
567	10	570	9	573	s	$\delta(\text{SO}_2)$			
632	2			627	m	$\omega$		B <sub>1</sub>	
652	8	652	7	650	w	$\omega_X$		A <sub>1</sub>	
703	4	698	3			$\Gamma$		B <sub>2</sub>	
741	1					2 · 373 = 746			
796	2	794	1			$\omega_X$		A <sub>1</sub>	
811	7	810	6	805	vw	$\gamma(\text{CH})$		B <sub>2</sub>	
843	2					$\gamma(\text{CH})$		A <sub>2</sub>	
969	1					$\gamma(\text{CH})$		A <sub>2</sub>	
1015	2	1016	3			$\delta(\text{CH})$		A <sub>1</sub>	
1044	2	1040	2			$\rho(\text{CH}_3)$			
1079	5	1081	7	1081	s	$\omega_X$		A <sub>1</sub>	
1099	1					530 + 567 = 1097			
1121	3	1119	2			$\delta(\text{CH})$		B <sub>1</sub>	
1135	sh					2 · 567 = 1134 od. 478 + 652 = 1130			
1150	sh	1151	3	1153	vs				
1164	sh					530 + 632 = 1162			
1174	8	1172	10	1172	vs	$\nu_s(\text{SO}_2)$			
1186	7	1188	7			$\delta(\text{CH})$		A <sub>1</sub>	
1195	sh					567 + 632 = 1199			
1210	2	1210	2	1212	w	$\omega_X$		A <sub>1</sub>	
1219	sh	1223	1			567 + 652 = 1219			
1293	4	1291	3			$\omega$		B <sub>1</sub>	
1304	4	1307	4			$\delta(\text{CH})$		B <sub>1</sub>	
				1338	w				
1354	4	1358	sh			652 + 703 = 1355 od. 567 + 796 = 1363			
1372	8	1369	9	1379	m	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$			
1380	sh	1380	sh			$\delta_s(\text{CH}_3)$			
1398	1	1397	sh			$\omega$		B <sub>1</sub>	
1410	0					$\delta_{as}(\text{CH}_3)$			
1448	0	1442	2	1439	w				
1487	4	1489	3			$\omega$		A <sub>1</sub>	
1590	6	1595	7	1595	vs	$\omega$		B <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	
1650	1	1637	1			530 + 1121 = 1651 o. a.			
1729	0	1730	0			567 + 1174 = 1741 o. a.			
1804	1	1796	1			843 + 969 = 1812			
1925	2	1918	2			2 · 969 = 1938			
2850	0	2860	1			$\nu(\text{CH}_3)$			
2920	2	2922	2						
3035	sh	3035	sh						
3055	2	3055	2						
3060	sh	3068	2	3075	m	$\nu(\text{CH})$			
3087	2								

\*) Raman-Werte von Ham und Hamblly<sup>12)</sup>.+) In CDCl<sub>3</sub> (4000 bis 1000/cm) bzw. in CS<sub>2</sub> (1000 bis 400/cm). ++) In Aceton.

Abbild. 2. IR-Spektrum von *p*-Toluolsulfochlorid, in KBr

## 2) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester

Von dieser Substanz wurde außer den IR-Spektren der reinen Flüssigkeit (Abbild. 3) und der Lösungen in Schwefelkohlenstoff bzw. Tetrachloräthylen im Bereich 400 bis 4000/cm auch ein Raman-Spektrum mit Depolarisationsmessungen aufgenommen. Die Schwingungsbanden und deren Zuordnung sind in Tab. 2 aufgeführt.

Abbild. 3. IR-Spektrum von *p*-Toluolsulfonsäure-methylester, rein flüssig

Neben den Frequenzen des Tosylrestes, die sich in Analogie zum *p*-Toluolsulfochlorid zwanglos auffinden lassen, treten im IR-Spektrum zwei sehr starke Banden bei 766 und 991/cm und schwächere in der Gegend um 1450/cm sowie zwischen 2840 und 3000/cm auf. Die beiden ersteren sind zweifellos der S—O- und der C—O-Valenzschwingung zuzuordnen; die entsprechenden Banden des Methansulfonsäure-methylesters befinden sich bei 727 und 1001/cm<sup>10</sup>. Die anderen Absorptionen sind ihrer Lage nach Methyl-Deformations- und Valenzschwingungen.

Im Lösungsspektrum erscheint die ν(C—O)-Bande um 11/cm kurzweilig verschoben bei 1002/cm. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß jetzt auch eine im Spektrum der reinen Substanz verdeckte, schwächere Absorption bei 982/cm zu erkennen ist, die sich einer Pendelschwingung der O-Methylgruppe zuordnen läßt.

Von denjenigen Banden unterhalb von 550/cm, die sich nicht dem aromatischen Ring zuschreiben lassen, können zwei (538 und 327/cm) als Kombinationstöne gedeutet werden. Die depolarisierte Raman-Bande bei 395/cm ordnen wir versuchsweise der Torsionsschwingung  $\nu_9 = \tau(\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{O})$ , die Banden bei 507 und 265/cm der Deformationsschwingung  $\nu_5 = \delta(\text{Ph}-\text{S}-\text{O})$  bzw. der Pendelschwingung  $\nu_6 = \rho(\text{Ph}-\text{S}-\text{O})$  zu.

Tab. 2. Schwingungsspektrum von *p*-Toluolsulfonsäure-methylester  
 (*I* geschätzte Intensität,  $\rho$  Depolarisationsgrad)

rein flüssig		Infrarot		Raman			Zuordnung	
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	Lösung *)		rein flüssig		$\rho$		
		$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>			
				173	1	0.45	$\Gamma_X$	B <sub>2</sub>
				214	1	0.65	$\delta_X$	B <sub>1</sub>
				265	1	0.45	$\rho(\text{Ph}-\text{S}-\text{O})$	?
				291	4	0.3	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
				327	0	—	991 - 660 =	331
				364	1	0.85	$\Gamma_X$	B <sub>2</sub>
403	2			395	1	0.85	$\tau(\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{O})$	
472	0			474	1	0.8	$\Gamma'$	B <sub>2</sub>
507	3	503	3	506	0	0.55	$\delta(\text{Ph}-\text{S}-\text{O})$	
538	1	534	2				214 + 327 =	541
554	7	556	7	556	1	0.85	$\rho(\text{SO}_2)$	
565	5	562	5	568	1		$\delta(\text{SO}_2)$	
598	2	596	2				265 + 327 =	592
636	1			635	4	0.9	$\omega$	B <sub>1</sub>
660	7	660	6	661	1	0.5	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
688	3	687	3	688	0	0.45	291 + 395 =	686
707	2	704	2	706	0	0.45	$\Gamma$	B <sub>2</sub>
766	9	761	10	770	5	0.1	$\nu(\text{S}-\text{OCH}_3)$	
805	5	802	4	807	1	dp?	$\gamma(\text{CH})$	B <sub>2</sub>
818	6	815	6	820	2	0.15	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
838	sh	835	sh				$\gamma(\text{CH})$	A <sub>2</sub>
		982	6				$\rho(\text{O}-\text{CH}_3)$	
991	10	1002	9	995	1	0.5	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$	
1019	4	1020	4	1020	0	—	$\delta(\text{CH})$	A <sub>1</sub>
1039	2	1036	sh	1046	0	p	$\rho(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)$	
1068	0	1066	0				507 + 565 =	1072
1097	5	1098	4	1096	4	0.2	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
1105	sh	1104	sh				2 · 554 =	1108
1121	2	1119	2				$\delta(\text{CH})$	B <sub>1</sub>
1177	10	1178	10	1172	10	0.1	$\nu_s(\text{SO}_2)$	
1189	8	1189	9	1190	3	p	$\delta(\text{CH})$	A <sub>1</sub>
1210	3	1209	3	1212	1	0.1	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
1217	sh	1216	sh				554 + 660 =	1214
1291	3	1290	3	1295	0	—	$\omega$	B <sub>1</sub>
1308	3	1306	3	1309	1	dp	$\delta(\text{CH})$	B <sub>1</sub>
1346	sh	1352	6				$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	
1359	10	1375	8	1361	1	dp	$\delta_s(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)$	
1380	sh			1383	2	0.5	$\omega$	B <sub>1</sub>
1399	3	1393	3				$\delta_{as}(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)$	
1440	sh	1436	sh				}	$\delta(\text{O}-\text{CH}_3)$
1454	4	1448	3					
1459	sh	1456	3	1457	1	0.85		
1495	3	1491	2	1496	0	(dp)	$\omega$	A <sub>1</sub>
1599	5	1597	5	1599	10	0.8	$\omega$	B <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )
1655	1	1646	1				538 + 1121 =	1659 o. a.
1757	1	1757	1					
1811	0	1800	1					
1923	1	1913	2					
2587	1			2742	1	p		

Tab. 2 (Fortsetzung)

rein flüssig $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	Infrarot Lösung *)		Raman rein flüssig		$\rho$	Zuordnung
		$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>		
2841	2	2840	2	2845	2	p	$\nu_s(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)$
2895	sh	2893	2				
2923	3	2922	3	2927	6	p	$\nu_{as}(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)$
2957	4	2953	4	2958	5	p	
2980	sh	2982	sh	2983	2	—	
		2998	2				$\nu_{as}(\text{O}-\text{CH}_3)$
3010	3	3006	sh	3012	1	—	$\nu(\text{CH})$
3035	3	3030	2	3040	2	—	
3065	3	3065	1	3069	8	p	
3090	2	3085	sh				
				3151	0	(dp)	
				3192	0	p	

\*) In C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (4000 bis 1360/cm) bzw. in CS<sub>2</sub> (1360 bis 400/cm).

### 3) *p*-Toluolsulfonamid

Neben den Frequenzen des Tosylrestes, die sich auch hier meist ohne Schwierigkeit identifizieren lassen, gilt es, beim *p*-Toluolsulfonamid die S—N-Valenzschwingung und die Schwingungen der Aminogruppe zu lokalisieren. Letztere lassen sich als symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung,  $\nu_s(\text{NH}_2)$  bzw.  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ , als ebene Deformationsschwingung,  $\delta(\text{NH}_2)$ , als Pendelschwingung,  $\rho(\text{NH}_2)$ , als nicht-ebene Deformationsschwingung,  $\gamma(\text{NH}_2)$ , und als Drillschwingung (twisting),  $\tau(\text{NH}_2)$ , charakterisieren.

Über die Lage von S—N-Valenzschwingungen herrscht noch keine Klarheit. Erst kürzlich fanden *Tanaka* und *Tanaka*<sup>13)</sup> für eine Reihe aromatischer Sulfonamide charakteristische Absorptionen zwischen 830 und 950/cm, die sie als  $\nu(\text{S}-\text{N})$ -Frequenzen deuteten. Um über diese Absorptionen sowie über die NH<sub>2</sub>-Frequenzen eindeutigen Aufschluß zu erhalten, haben wir außer dem gewöhnlichen auch das <sup>15</sup>N- und das in der Aminogruppe deuterierte Tosylamid untersucht, denn bekanntlich erfahren bei der Isotopen Substitution nur solche Schwingungen nennenswerte Frequenzverschiebungen, bei denen sich die betreffenden Atome wesentlich mitbewegen<sup>14)</sup>.

Abbild. 4 zeigt die IR-Spektren des unmarkierten und des <sup>15</sup>N-substituierten Tosylamids. Man erkennt, daß unterhalb von 1000/cm nur die mittelstarke Bande bei 907/cm deutlich bei der <sup>15</sup>N-Markierung verschoben wird (um 12/cm). Sie läßt sich daher eindeutig als S—N-Valenzschwingung ansprechen. Daß sie auch bei der Deuterierung eine starke Frequenzerniedrigung (47/cm) erfährt, bestätigt diese Zuordnung.

<sup>13)</sup> *Y. Tanaka* und *Y. Tanaka*, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **13**, 1374 (1965); dort Hinweise für frühere Untersuchungen.

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> *R. Kübler*, *W. Lüttke* und *S. Weckherlin*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 650 (1960); <sup>14b)</sup> *S. Weckherlin* und *W. Lüttke*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1228 (1960).

Tab. 3. IR-Spektren von *p*-Toluolsulfonamid und von *N,N*-Dideutero-*p*-toluolsulfonamid  
 ( $\nu$  Frequenz,  $I$  geschätzte Intensität,  $\Delta\nu$  Frequenzverschiebung bei  $^{15}\text{N}$ -Markierung)

<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Suspension*) Lösung <sup>+</sup> )			<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> ND <sub>2</sub> Suspension*) Lösung <sup>+</sup> )			Zuordnung	
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I$	$\Delta\nu$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I$	$\Delta\nu$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I$
459	1	0				452	3
470	1	1				470	sh
						480	0
533	8	3	542	7	3	530	5
557	7	1	557	7	2	560	7
						587	s. b.
634**)						640	sh
669	6	2	663	6	3	670	9
~680	s. b.		~680	s. b.			
705	6	1	707	4	1	705	2
796	2	1	800	sh	0	798	sh
810	8	1	815	4	0	808	7
843	1	1				843	2
907	6	12	894	6	11	860	8
914	sh						
954	1					955	1
966	1	0				966	1
1016	3	0	1018	2	0	1016	2
1041	1	0	1041	1	0	1039	1
1094	7	1	1095	4	0	1089	7
1120	3	0	1119	2	0	1120	3
1152	10	1				1149	10
1172	8	0	1165	10	1	1160	9
1184	6	0	1187	3	0	1182	4
						1191	8
1210	1	2	1210	1	2	1209	sh
1287	4	0	1290	2	0	1292	4
1303	6	0	1306	3	0	1303	7
1312	sh	0				1311	sh
1325	10	0	1348	10	0	1321	10
1368	0					1372	1
1400	2	0	1400	2	0	1400	2
1415	0		1410	sh		1415	2
			1443	1	0		
1495	2	0	1497	3	0	1492	2
1573	5	6	1545	5	7	1443	1
1595	4	0	1600	4	0	1494	2
1647	1	0	1646	0		1597	4
1801	1	0	1801	1	2	1642	1
1914	1	0	1914	1	1	1640	0
						1801	1
						1795	0
						1915	1
						2323	6
						2344	sh
						2403	7
						2437	3
						2430	sh
						2447	4
						2492	8
						2503	2
						2570	3
2850	0		2860	1	0	2850	0
2920	1	0	2920	2	0	2860	1
						2918	1
						2920	2



Tab. 3. (Fortsetzung)

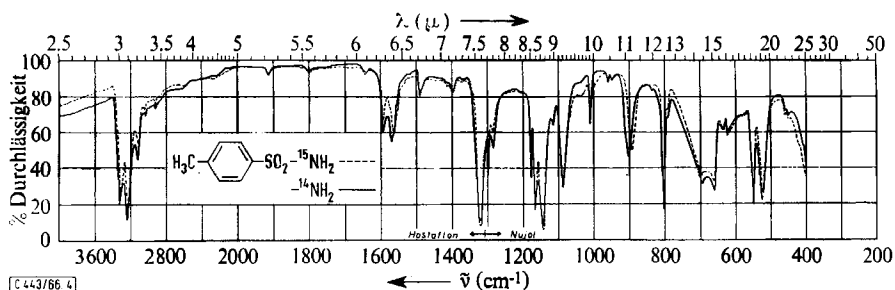
<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>				<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> ND <sub>2</sub>				Zuordnung
Suspension *)		Lösung <sup>+</sup> )		Suspension *)		Lösung <sup>++</sup> )		
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\nu$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\nu$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	
3030	1		3030	1		3029	1	v(CH)
3043	1		3045	0		3043	0	
3060	0		3060	1		3060	0	
			3085	sh			sh	2 · 1573 = 3146
3120	6	8				3239	0	
3238	10	8				3283	1	v(NH <sub>2</sub> ) bzw. v(NHD)
			3280	4	2	3324	0	
3325	9	7						
			3346	6	4			
			3444	6	4			

\*) In Hostaflonöl (4000 bis 1310/cm) bzw. in Nujol (1310 bis 400/cm).

+) In CDCl<sub>3</sub> (4000 bis 970/cm) bzw. in Essigsäure-äthylester (970 bis 400/cm).

++) In CDCl<sub>3</sub>.

\*\*) Negative Bande, vgl. Erläuterungen im Text.



Abbild. 4. IR-Spektren von *p*-Toluolsulfonamid und von [<sup>15</sup>N]-*p*-Toluolsulfonamid, in Nujol/Hostaflon

Im Bereich der NH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen treten drei Banden auf (in Hostaflonöl-Suspension: 3120, 3238 und 3325/cm), die sämtlich einen <sup>15</sup>N-Isotopieeffekt von 7 bis 8/cm aufweisen und bei der deuterierten Substanz bei 2323, 2403 und 2492/cm erscheinen. In den Lösungsspektren erscheinen ebenfalls jeweils drei Banden, doch sind diese gegenüber den festen Substanzen um mehr als 100/cm nach höheren Frequenzen verschoben. Für die Festkörper kann man die jeweils längstwellige Bande auf einen Oberton der NH<sub>2</sub>- bzw. der ND<sub>2</sub>-Deformationsschwingung (2 · δ(NH<sub>2</sub>) bzw. 2 · δ(ND<sub>2</sub>)) zurückführen; in Lösung gehören alle drei Banden zu Schwingungen von über Wasserstoff-Brücken assoziierten bzw. nicht assoziierten Molekülen (vgl. hierzu z. B. Baxter et al.<sup>15)</sup>).

Die ebene NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung, δ(NH<sub>2</sub>), des Tosylamids liegt bei 1573/cm (in Hostaflonöl-Suspension). Man erkennt sie an ihrer <sup>15</sup>N-Verschiebung um 6/cm. Bei der deuterierten Substanz fehlt diese Bande, dafür tritt eine neue, δ(ND<sub>2</sub>), bei 1191/cm auf.

<sup>15)</sup> J. N. Baxter, J. Cymerman-Craig und J. B. Willis, J. chem. Soc. [London] 1955, 669.

$\gamma(\text{NH}_2)$ -Frequenzen sind beispielsweise für Formamid<sup>16)</sup> (ca. 750/cm), für Acetamid<sup>17)</sup> (ca. 700/cm), für Benzamid<sup>14b)</sup> (656/cm) und für Sulfamid<sup>18)</sup> (720/cm) bekannt. Die betreffenden Banden zeichnen sich durch ungewöhnlich große Halbwertsbreiten (oft mehr als 100/cm) aus. Bei Tosylamid macht sich die entsprechende Bande als sehr breite Absorption im Untergrund des Bereichs 570 bis 780/cm mit einem Maximum bei etwa 680/cm bemerkbar, der eine ähnliche Bande bei 587/cm des *N,N*-Di-deutero-tosylamids entspricht.

Die  $\text{NH}_2$ -Pendelschwingung,  $\rho(\text{NH}_2)$ , sollte in Analogie zu anderen  $\text{NH}_2$ -Verbindungen<sup>14b, 16–18)</sup> etwa zwischen 1000 und 1200/cm zu suchen sein. Für das Tosylamid läßt sich jedoch weder durch die <sup>15</sup>N-Markierung noch mit Hilfe der Deuterierung eine entsprechende Bande auffinden. Wahrscheinlich ist die fragliche Bande sehr intensitätsschwach, so daß sie neben den anderen starken Absorptionen dieses Bereichs nicht zu erkennen ist. Auch für die  $\tau(\text{NH}_2)$ -Schwingung, die Torsion um die Winkelhalbierende der HNH-Gruppe, konnte keine Bande aufgefunden werden.

In der Nachbarschaft der sehr breiten  $\gamma(\text{NH}_2)$ -Bande tritt bei 634/cm eine relativ scharfe „negative“ Bande auf, deren Maximum also wie bei einer Emissionsbande nach „oben“ zeigt. Ähnliches beobachtet man auch bei anderen Substanzen (vgl. *Nonnenmacher*<sup>3b)</sup>). *Evans* und *Wright*<sup>19)</sup> führen diesen Effekt auf Resonanzabstoßung einer scharfen und einer unscharfen Bande, die ursprünglich zusammenfallen, zurück, wobei die scharfe in der unscharfen Bande eine Lücke hinterläßt. Die scharfe Bande dürfte in unserem Falle von einer Ringschwingung des Benzolkerns herrühren.

#### 4) *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid

*Hadži*<sup>20)</sup> konnte aufgrund von Deuterierungsversuchen für *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid die ebene Deformationsschwingung der NH-Gruppe sowie die C—N- und die S—N-Valenzschwingung identifizieren:  $\delta(\text{NH}) = 1410/\text{cm}$ ,  $\nu(\text{C—N}) = 1060/\text{cm}$  und  $\nu(\text{S—N}) = 839/\text{cm}$ . Für *N*-Methyl-*N*-deutero-*p*-toluolsulfonamid fanden wir die entsprechenden Banden bei 1217/cm ( $\delta(\text{ND})$ ), 916/cm ( $\nu(\text{C—N})$ ) und 789/cm ( $\nu(\text{S—N})$ ).

Die nicht-ebene Deformationsschwingung,  $\gamma(\text{NH})$ , ist in Analogie zu sekundären Amid<sup>21)</sup> als breite Bande mittlerer Intensität zwischen 650 und 800/cm zu erwarten. Hierzu paßt eine breite Bande, deren Maximum sich als Schulter bei etwa 670/cm lokalisieren läßt und die bei der Deuterierung verschwindet (Abbild. 5). Allerdings kann eine entsprechende Absorption für die deuterierte Substanz nicht gefunden werden.

16) *I. Suzuki*, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1359 (1960).

17) *I. Suzuki*, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1279 (1962).

18) *I. W. Herrick* und *E. L. Wagner*, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1569 (1965); vgl. auch *H. Spiesecke*, Dissertat., Univ. Freiburg/Brsg. 1958.

19) *J. C. Evans* und *N. Wright*, Spectrochim. Acta [London] **16**, 352 (1960).

20) *D. Hadži*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 847.

21) *T. Miyazawa*, *T. Shimanouchi* und *S. I. Mizushima*, J. chem. Physics **24**, 408 (1956).

Tab. 4. IR-Spektren von *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid und von *N*-Methyl-*N*-deutero-*p*-toluolsulfonamid (*I* geschätzte Intensität)

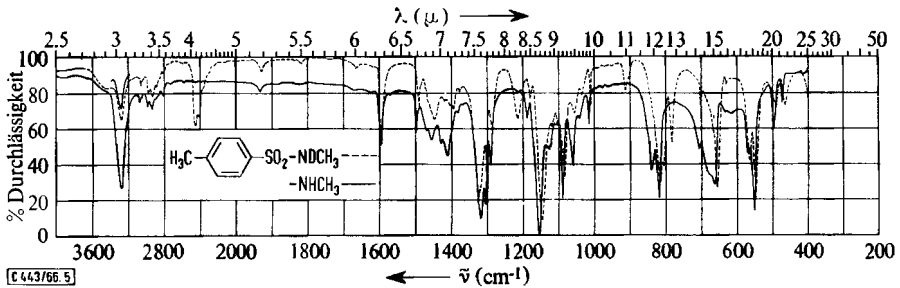
<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> fest in KBr		Lösung *)		<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> NDCH <sub>3</sub> fest in KBr		Lösung *)		Zuordnung	
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>		
471	1	472	1	469	2	463	1	$\delta_X$	B <sub>1</sub>
495	2	490	1	495	2	495	1	$\Gamma$	B <sub>2</sub>
550	8	550	8	553	8	550	8	$\rho$ (SO <sub>2</sub> )	
565	3	569	4	568	6	564	5	$\delta$ (SO <sub>2</sub> )	
634	1			634	1			$\omega$	B <sub>1</sub>
663	6	666	6	663	7	659	7	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
670	s. b.	670	s. b.					$\gamma$ (NH)	
707	3	705	2	705	2	704	2	$\Gamma$	B <sub>2</sub>
				789	5	780	4	$\nu$ (SN)	
810	sh	789	2	811	6	812	5	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
821	7	822	7	822	7	822	7	$\gamma$ (CH)	B <sub>2</sub>
				825	sh				
838	5	829	5					$\nu$ (SN)	
848	sh	840	sh	845	sh			$\gamma$ (CH)	A <sub>2</sub>
				916	2	900	2	$\nu$ (N-CH <sub>3</sub> )	
957	1	950	0	957	1			$\gamma$ (CH)	B <sub>2</sub>
974	1			974	1			$\gamma$ (CH)	A <sub>2</sub>
1018	2	1018	2	1018	2	1019	2	$\delta$ (CH)	A <sub>1</sub>
1042	2	1042	sh	1042	2	1037	1	$\rho$ (H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
1062	5	1069	3					$\nu$ (N-CH <sub>3</sub> )	
1067	sh							$\rho$ (H <sub>3</sub> C-N)	
1090	7	1093	5	1090	7	1093	4	$\omega_X$	A <sub>1</sub>
				1104	sh	1106	3	$\rho$ (H <sub>3</sub> C-N)	
1121	1	1116	1	1123	3	1117	sh	$\delta$ (CH)	B <sub>1</sub>
1128	2	1135	sh					$\rho$ (H <sub>3</sub> C-N)	
1156	10	1163	10	1154	10	1160	10	$\nu_s$ (SO <sub>2</sub> )	
1187	2	1183	2	1186	2	1182	2	$\delta$ (CH)	B <sub>1</sub>
1213	1	1210	1					$\omega_X$	A <sub>1</sub>
				1217	4	1221	4	$\delta$ (ND)	
1290	5	1288	2	1290	5	1287	2	$\omega$	B <sub>1</sub>
1308	7	1304	3	1307	7	1304	3	$\delta$ (CH)	B <sub>1</sub>
1316	8	1331	9	1327	9	1335	9	$\nu_{as}$ (SO <sub>2</sub> )	
						1353	7		
1380	1	1381	sh	1377	1			$\delta_s$ (H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
1400	sh			1393	2			$\omega$	B <sub>1</sub>
1409	4	1392	5					$\delta$ (NH)	
1426	3	1422	sh	1420	2			}	$\delta$ (CH <sub>3</sub> )
1450	sh	1448	2	1448	3				
1453	3	1456	sh	1453	sh				
1468	2			1465	sh				
1495	2	1493	2	1495	2	1493	2	$\omega$	A <sub>1</sub>
1596	3	1597	3	1596	3	1597	3	$\omega$	B <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )
1665	0			1665	1			821 + 848 = 1669	
				2355	sh			974 + 1393 = 2367	
				2410	3			1121 + 1290 = 2411	
				2447	4	2510	2	$\nu$ (ND)	

Tab. 4 (Fortsetzung)

$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NHCH}_3$ fest in KBr		Lösung*)		$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NDCH}_3$ fest in KBr		Lösung*)		Zuordnung
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	
2815	1	2815	1	2810	1	2810	1	} $\nu(\text{CH}_3)$
2860	sh	2860	sh	2860	sh	2858	sh	
2870	2	2890	1	2890	1	2880	1	
2898	1							
2930	3	2920	3	2923	3	2915	1	
2945	sh			2947	sh	2932	1	
2980	3	2970	3	2975	3	2967	2	} $\nu(\text{CH})$
3050	1			3045	sh	3040	1	
3067	2			3060	2	3059	1	
3085	1			3080	0			
3280	10	3286	5	3275	3			
		3382	2					

\*) In CS<sub>2</sub> (4000 bis 2600/cm; 1370 bis 400/cm) bzw. in CDCl<sub>3</sub> (2600 bis 1370/cm).

Im Bereich der NH-Valenzschwingungen findet man für den Kaliumbromid-Preßling eine Bande mit relativ großer Halbwertsbreite bei 3280/cm, die zu assoziierten NH-Gruppen gehört. In Lösung tritt zusätzlich bei 3382/cm die Bande der nicht mehr assoziierten, „freien“ Moleküle auf. Die entsprechenden Banden des Deuterioamids werden bei 2447 und 2510/cm beobachtet.



Abbild. 5. IR-Spektren von *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid und von *N*-Methyl-*N*-deutero-*p*-toluolsulfonamid, in KBr

Gegenüber dem unsubstituierten Tosylamid treten zusätzlich einige weitere Banden auf, die als innere Schwingungen der *N*-Methylgruppe anzusehen sind. Es sind dies für den KBr-Preßling: 2980 und 2870/cm ( $\nu(\text{CH}_3)$ ), 1468, 1453 und 1426/cm ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) sowie 1128 und 1067/cm ( $\rho(\text{CH}_3)$ ).

Eine Aufstellung der für *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid und für *N*-Methyl-*N*-deutero-*p*-toluolsulfonamid beobachteten Banden sowie deren Zuordnung gibt Tab. 4.

### 5) *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid

Um bei dieser Substanz die Schwingungen der Dimethylaminogruppe neben denen des Tosylrestes mit Sicherheit aufzufinden und zu charakterisieren, untersuchten wir die folgenden Isotopisomeren:

Ts-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	A	Ts-N <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>12</sup> CH <sub>3</sub>	C
Ts- <sup>15</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B	Ts-N(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	D

Tab. 5. IR-Spektren von *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid und von *N,N*-Bis-trideutero-methyl-*p*-toluolsulfonamid(ν Frequenz, *I* geschätzte Intensität, Δν<sup>15</sup>N Frequenzverschiebung bei <sup>15</sup>N-Markierung, Δν<sup>13</sup>C Frequenzverschiebung bei <sup>13</sup>C-Markierung der Dimethylaminogruppe)

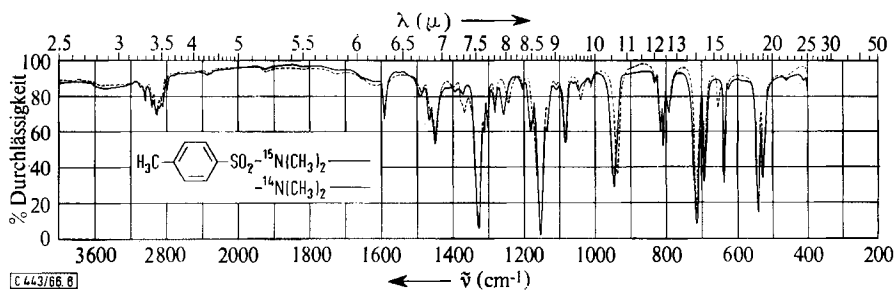
<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> fest in KBr Lösung *)				<i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> N(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> fest in KBr Lösung *)				Zuordnung				
ν [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	Δν <sup>15</sup> N	Δν <sup>13</sup> C	ν [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	Δν <sup>15</sup> N	ν [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>				
474	1	1	1	471	1	2	463	1	460	1	δ <sub>X</sub>	B <sub>1</sub>
535	4	3	0	534	5	3	522	4	520	4	ρ(SO <sub>2</sub> )	
538	4	3	0				526	4				
549	8	0	0	549	8	0	549	8	549	8	δ(SO <sub>2</sub> )	
636	1	0	0	646	6	1	636	sh			ω	B <sub>1</sub>
648	6	0	0				639	5	636	5	ω <sub>X</sub>	A <sub>1</sub>
703	6	1	1	700	6	1	693	9	688	9	Γ <sup>1</sup>	B <sub>2</sub>
725	9	1	2	720	9	1	715	8	711	7		
802	2	0	0	800	2	0	802	2	800	2	ω <sub>X</sub>	A <sub>1</sub>
817	4	0	0	814	5	0	816	4	814	6	γ(CH)	B <sub>2</sub>
826	3	0	0				826	5	823	5		
841	1	0	0				846	1			γ(CH)	A <sub>2</sub>
							914	2	915	2		
957	7	10	5	955	7	10					ν(S-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	
1018	1	0	0	1019	1	0	1018	1	1019	1	δ(CH)	A <sub>1</sub>
1024	1	0	0				1024	1				
1040	sh			1040	sh		1040	sh	1048	sh	ρ(H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
							1049	sh			δ <sub>s</sub> (CD <sub>3</sub> )	
1053	2	4	4	1053	2	4					N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1092	3	0	0	1092	3	0	1055	3	1055	2	δ <sub>as</sub> (CD <sub>3</sub> )	
							1084	3	1082	2	ω <sub>X</sub>	A <sub>1</sub>
							1110	3	1108	2	δ <sub>as</sub> (CD <sub>3</sub> )	
1120	1	2	0	1115	1	0					δ(CH)	B <sub>1</sub>
1143	3	4	2	1144	2	4					N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
							1156	6	1155	6	N(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1161	10	0	1	1165	10	0	1179	10	1178	10	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )	
1183	sh	1	0	1183	2	0			1183	sh	δ(CH)	A <sub>1</sub>
1188	3	>9	5	1192	2	9					N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1211	1	0	0	1211	1	0	1211	1	1211	1	ω <sub>X</sub>	A <sub>1</sub>
1264	3	15	4	1264	3	13					N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1287	2	0	0	1288	1	0	1287	2	1287	1	ω	B <sub>1</sub>
1307	3	0	0	1304	3	0	1307	3	1304	3	δ(CH)	B <sub>1</sub>
1310	2	0	0				1310	2				
1321	2	1	0	1337	sh		1324	3	1338	sh		
1335	9	0	0	1352	9	0	1338	9	1355	9	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )	
1381	1	0	0	1376	1	0	1381	1	1376	1	δ <sub>s</sub> (H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
1400	1	0	0	1400	sh	0	1398	1	1396	1	ω	B <sub>1</sub>
1448	sh	0	0	1453	sh	0	1448	1	1450	2	δ <sub>as</sub> (H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	
1455	3	0	1	1460	3	0					δ <sub>as</sub> (H <sub>3</sub> C-N)	
1471	2	3	1	1472	2	3						
1494	2	0	0	1495	2	0	1495	2	1494	2	ω	A <sub>1</sub>
1595	3	0	0	1599	3	0	1595	2	1599	2	ω	B <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )
							2062	3	2063	3	ν <sub>s</sub> (CD <sub>3</sub> )	
							2116	1	2123	1	ν <sub>as</sub> (CD <sub>3</sub> )	
							2206	2	2207	2	ν <sub>as</sub> (CD <sub>3</sub> )	
2792	1	0	0	2795	1	0					ν <sub>s</sub> (H <sub>3</sub> C-N)	
2805	1	0	0									
2840	2	0	0	2835	2	0	2845	1	2855	1	ν <sub>s</sub> (H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	

Tab. 5 (Fortsetzung)

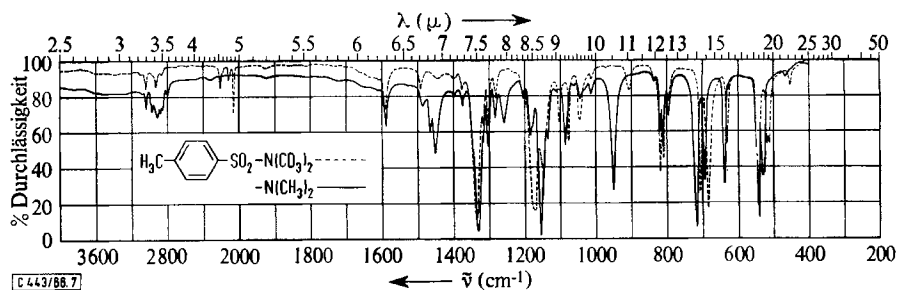
$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$				$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}(\text{CD}_3)_2$				Zuordnung	
fest in KBr		Lösung <sup>*)</sup>		fest in KBr		Lösung <sup>*)</sup>			
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\nu^{15\text{N}}$	$\Delta\nu^{13\text{C}}$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	$\Delta\nu^{15\text{N}}$	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<i>I</i>	
2870	3	0	5	2870	2	0	2918	2	$\nu_{\text{as}}(\text{H}_3\text{C}-\text{N})$ $\nu_{\text{as}}(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4)$ $\nu_{\text{as}}(\text{H}_3\text{C}-\text{N})$
2915	2	0	0	2920	2	0	2918	2	
2960	3	2	2	2960	3	1			
3030	2			3030	0		3030	2	} $\nu(\text{CH})$
3040	sh			3040	0		3040	sh	
3055	sh			3060	0		3055	sh	
3080	1			3075	0		3080	1	

<sup>\*)</sup> In  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (4000 bis 1380/cm) bzw. in  $\text{CS}_2$  (1380 bis 400/cm).

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die IR-Spektren von A, B und D; in Tab. 5 ist das spektroskopische Untersuchungsmaterial zusammengestellt.



Abbild. 6. IR-Spektren von *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid (A) und von *N,N*-Dimethyl-<sup>15</sup>N-*p*-toluolsulfonamid (B), in KBr



Abbild. 7. IR-Spektren von *N,N*-Dimethyl-*p*-toluolsulfonamid (A) und von *N,N*-Bis-tri-deuteriomethyl-*p*-toluolsulfonamid (D), in KBr

Die Banden der Valenz- und der Deformationsschwingungen der beiden *N*-Methylgruppen lassen sich in den für sie charakteristischen Bereichen auffinden (Zuordnung siehe Tab. 5). Mit Hilfe der deuterierten Verbindung D lassen sie sich sogar von den entsprechenden Absorptionen der ringständigen Methylgruppe unterscheiden, da letztere auch im Spektrum von D auftreten (siehe Abbild. 7). Zu den Valenzschwingungen der Deuteromethylgruppen gehören die Banden bei 2206, 2116 und 2062/cm; den  $\text{CD}_3$ -Deformationsschwingungen lassen sich die Absorptionen bei 1110, 1055 und 1049/cm (sämtlich in KBr) zuordnen.

Mit ihren relativ großen  $^{15}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Isotopieverschiebungen (siehe Tab. 5) weisen sich auch die Banden bei 1264, 1188, 1143 und 1053/cm als innere Schwingungen der Dimethylaminogruppe aus: Sie sind auf die symmetrische und die antisymmetrische  $\text{NC}_2$ -Valenz- sowie auf die  $\text{CH}_3$ -Pendelschwingungen zurückzuführen, die erfahrungsgemäß sehr stark miteinander koppeln und daher hier nicht näher klassifiziert werden können. Ähnlichen Ursprungs dürfte bei der deuterierten Substanz die Bande bei 1156/cm sein.

Die Bande bei 957/cm weist eine  $^{15}\text{N}$ -Verschiebung von 10/cm auf. Sie ist daher, wie auch aufgrund ihrer Form, Intensität und Frequenzlage der S—N-Valenzschwingung zuzuordnen. Daß an dieser Schwingung aber auch die C-Atome der Methylgruppen wesentlich mitbeteiligt sind, erkennt man an ihrer  $^{13}\text{C}$ -Verschiebung um 5/cm, was besagt, daß die  $\nu(\text{SN})$ -Schwingung mit einer  $\nu(\text{NC}_2)$ -Schwingung gekoppelt ist.

In der deuterierten Substanz findet man die entsprechende Bande bei 826/cm (in KBr) bzw. bei 823/cm (in Lösung). Sie ist im Spektrum des KBr-Preßlings zwar frequenzgleich mit einer schwächeren Absorption der einfachen Substanz A, doch zeigen die Lösungsaufnahmen eindeutig, daß letztere von einer Kristallfeldaufspaltung der  $\gamma(\text{CH})$ -Schwingung herrührt. Denn anstelle des Bandenpaares bei 817 und 826/cm der KBr-Preßlinge von A, B und C zeigen die Lösungsaufnahmen dieser Substanzen nur eine Bande erhöhter Intensität bei 814/cm. Eine ähnliche Aufspaltung zeigen auch die Banden der  $\rho(\text{SO}_2)$ - bei 534/cm sowie der  $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen bei 1019 und 1304/cm (sämtlich in Lösung).

Schwierigkeiten bereitet die Zuordnung der Banden im Bereich 750 bis 600/cm. In Analogie zu den bereits behandelten Tosylderivaten sind hier drei Aromaten-Absorptionen zu erwarten, nämlich eine ebene Ringschwingung  $\omega$  der Klasse  $\text{B}_1$ , eine substituentenempfindliche Ringschwingung  $\omega_X$  der Klasse  $\text{A}_1$  sowie eine nicht-ebene Ringschwingung  $\Gamma$  der Klasse  $\text{B}_2$ . Beobachtet werden jedoch vier Banden. Die Vermutung, eine dieser Banden sei einer inneren Schwingung der Dimethylaminogruppe zuzuschreiben, wird dadurch gegenstandslos, daß keine dieser Banden einen nennenswerten  $^{15}\text{N}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -Effekt aufweist. Selbst bei der Deuterierung werden sie nur um maximal 12/cm verschoben.

Daß die sehr schwache Bande bei 636/cm tatsächlich zu einer Grundschiwingung gehört und keinen Ober- oder Kombinationston darstellt, folgt zwangsläufig daraus, daß bei den anderen Tosylderivaten an dieser Stelle mit einer Variationsbreite von nur 4/cm ebenfalls eine schwache IR-Absorption auftritt, der — wie orientierende Messungen zeigten — stets eine depolarisierte Raman-Bande mittlerer Intensität entspricht. Ihre Zuordnung als ebene Ringschwingung der Klasse  $\text{B}_1$  ist damit gesichert.

Wie der Vergleich mit den Spektren der anderen Tosylderivate zeigt, gehört die Bande bei 703/cm zur nicht-ebenen Ringschwingung  $\Gamma$  ( $\text{B}_2$ ), während der substituentenempfindlichen Ringschwingung  $\omega_X$  ( $\text{A}_1$ ) am ehesten die Bande bei 648/cm entsprechen dürfte.

Damit bleibt die vierte Bande dieses Bereichs, die sehr starke Absorption bei 725/cm, unzugeordnet. Es scheint möglich, daß sie ihre Existenz einer „Ortho-CH-Störung“<sup>(22)</sup>

22) W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 668, 184 (1963).

verdankt, einem Effekt, der als Erklärung für die unerwartete Vermehrung der Banden bestimmter Monoderivate des Benzols angegeben worden war, bei denen der Substituent die coplanare Einstellung von Phenylring und Substituent stört.

Die Banden im Spektrum des *N,N*-Dimethyl-[<sup>15</sup>N]-*p*-toluolsulfonamids (Abbild. 6) bei 663 und 1372/cm sind auf Verunreinigungen zurückzuführen, die sich auch durch nochmaliges Umkristallisieren nicht entfernen ließen. Erwähnenswert ist noch, daß die  $\nu(\text{SO}_2)$ -Schwingungen des *N,N*-Bis-trideuteromethyl-*p*-toluolsulfonamids um 18 ( $\nu_s$ ) bzw. um 3/cm ( $\nu_{as}$ ) kürzerwellig liegen als in der „leichten“ Verbindung.

Zum Schluß sei noch in Tab. 6 eine Übersicht über die von der Substituentenmasse abhängigen Ringschwingungen  $\omega_X$  sowie über die inneren Schwingungen der  $\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppen gegeben.

Tab. 6. Substituentenempfindliche Ringschwingungen  $\omega_X$  und innere Schwingungen der  $\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppen der Verbindungen  $p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{R}$

$\nu \backslash \text{R}$	Cl	$\text{OCH}_3$	$\text{NH}_2$	$\text{NHCH}_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
$\omega_X$	280 <sup>*)</sup>	291 <sup>**)</sup>	286 <sup>**)</sup>	289 <sup>**)</sup>	291 <sup>**)</sup>
$\omega_X$	652	660	669	663	648
$\omega_X$	796	818	796	810	802
$\omega_X$	1079	1097	1094	1090	1092
$\omega_X$	1210	1210	1210	1213	1211
$\nu_s(\text{SO}_2)$	1174	1177	1165	1156	1161
$\nu(\text{SR})$	373 <sup>*)</sup>	766	907	838	957
$\delta(\text{SO}_2)$	567	565	557	565	549
$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1372	1359	1325	1316	1335
$\rho(\text{SO}_2)$	530	554	533	550	534

<sup>\*)</sup> Raman-Banden von *Ham* und *Hambly*<sup>12)</sup>.

<sup>\*\*)</sup> Raman-Messungen von *E. Ziegler*.

Wir danken Herrn Dr. *E. Ziegler* (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) sehr herzlich für die sorgfältige Ausführung der Raman-Messungen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, sind wir für die Förderung dieser Arbeiten durch Sachbeihilfen zu besonderem Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Gitterspektrometer, Modell 125, aufgenommen. Für die Raman-Messungen diente ein Cary-Spektrometer, Modell 81.

Die unmarkierten Substanzen waren Handelsprodukte, oder sie wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

Die Identität der markierten Substanzen wurde durch wiederholte Erprobung des Syntheseweges mit unmarkierter Substanz sichergestellt.

[<sup>15</sup>N]-*p*-Toluolsulfonamid kann man auf einem von *Heath* und *Dutton*<sup>23)</sup> angegebenen Weg gewinnen. Für kleinere Ansätze erwies sich folgendes Verfahren als zweckmäßig: 600 mg

<sup>23)</sup> *D. F. Heath* und *A. Dutton*, *Biochem. J.* **70**, 619 (1958).



(3.15 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid, 88 mg (1.61 mMol) [<sup>15</sup>N]Ammoniumchlorid (95 Atom-% <sup>15</sup>N, Isomet Corporation, Palisades Park, N. Y./USA) und 800 mg *KHCO*<sub>3</sub> wurden in 10 ccm Wasser langsam auf 60° erwärmt. Unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung begann die Reaktion, ohne daß zunächst das Säurechlorid schmolz. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde langsam auf etwa 125° Badtemperatur geheizt und das Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Hydrolyse des Sulfochlorids unter Rückfluß gekocht (etwa 2 Std.). Man ließ über Nacht stehen, saugte das in langen Nadeln anfallende Amid ab, wusch mit einigen Tropfen kalten Wassers und trocknete i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ausb. 176 mg (64 %, bez. auf [<sup>15</sup>N]Ammoniumchlorid). Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Wasser.

*N,N*-Dimethyl-[<sup>15</sup>N]-*p*-toluolsulfonamid: Aus 700 mg (4.06 mMol) [<sup>15</sup>N]-*p*-Toluolsulfonamid wurden durch Methylieren mit Dimethylsulfat nach Heath und Dutton<sup>23</sup>) 710 mg *N,N*-Dimethyl-[<sup>15</sup>N]-*p*-toluolsulfonamid (88 %) erhalten. Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Petroläther (85–100°).

*N*-Methyl-*N*-[<sup>13</sup>C-methyl]-*p*-toluolsulfonamid: 600 mg (4.21 mMol) [<sup>13</sup>C]Methyljodid (53.4 Atom-% <sup>13</sup>C, Merck, Sharp & Dohme of Canada Ltd., Montreal/Canada), 800 mg (4.32 mMol) *N*-Methyl-*p*-toluolsulfonamid, 270 mg *KOH* und 10 ccm 70-proz. wäbr. Äthanol wurden in einer Bombe aus Pyrexglas 7 Std. im Tetrachlorkohlenstoffbad auf 76° erhitzt. Nach dem Abkühlen spülte man das Gemisch mit etwas wäbr. Äthanol in ein Kölbchen und engte dann so weit ein, daß die Lösung kaum noch Äthanol enthielt. Den Rückstand versetzte man mit 25 ccm 3*n* NaOH und extrahierte mit 40 ccm Benzol. Von der benzolischen Lösung wurde nach Waschen mit 10 ccm 3*n* NaOH und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das Benzol abdestilliert. Ausb. 760 mg (92 %, bez. auf [<sup>13</sup>C]Methyljodid). Die Reinigung der Substanz erfolgte durch Umkristallisieren aus Petroläther (85–100°).

*N,N*-Bis-trideuteromethyl-*p*-toluolsulfonamid: 1.342 g (9.25 mMol) Trideuteromethyljodid (99.5 Atom-% Deuterium, Merck, Sharp & Dohme of Canada Ltd., Montreal/Canada) und eine Lösung von 720 mg (4.20 mMol) *p*-Toluolsulfonamid und 650 mg *KOH* in 7 ccm 70-proz. wäbr. Äthanol wurden in einer Bombe aus Pyrexglas 48 Std. auf 100° erhitzt. Aus dem mit 50 ccm 2*n* NaOH verdünnten Reaktionsgemisch wurde das Produkt mit Benzol extrahiert und nach Abdampfen des Solvens aus Petroläther (85–100°) umkristallisiert. Rohausb. 549 mg (59 %, bez. auf Trideuteromethyljodid).

*N,N*-Dideutero-*p*-toluolsulfonamid und *N*-Methyl-*N*-deutero-*p*-toluolsulfonamid wurden durch dreimaliges Umkristallisieren der „leichten“ Verbindungen aus D<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O/Dioxan und anschließendem Trocknen i. Hochvak. gewonnen.

[443/66]