

IR-Untersuchung von Konformationsisomeren des Hexahydrophenthiazins durch Messung der dichroitischen Verhältnisse an Kristallfilmen

Von

F. Grass und K. Wiltschke

Aus dem Analytischen und dem Anorganisch-Physikalisch-Chemischen
Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1960)

Durch Untersuchung der „dichroitischen Verhältnisse“ an zwei Modifikationen des Hexahydrophenthiazins konnte die Konformation der Verbindung I (Schmp. 100—101°) als ee-Form erkannt werden. Der Verbindung II (Schmp. 107—110°) kommt die ae- oder die ea-Form zu.

Aus den vorangegangenen Arbeiten¹⁻³ war die Existenz zweier Isomere des Hexahydrophenthiazins bekannt. Im folgenden wird die Verbindung vom Schmp. 100—101° kurz als I, die Verbindung vom Schmp. 107—110° als II bezeichnet. Durch Lösungsaufnahmen von I und II (Abb. 1 und 2) konnte Polymorphie als Ursache für die Verschiedenheit der Festkörperspektren ausgeschlossen werden. Nach den Überlegungen in¹ bleibt also nur ein Unterschied in der Konformation beider Isomere übrig. Im Rahmen einer ausführlicheren Arbeit⁴ wurden auch die Spektren teilorientierter Kristallfilme^{5,6} von I und II analog einem

¹ O. Hromatka, J. Augl und W. Grünsteidl, Mh. Chem. **90**, 914 (1959).

² O. Hromatka, J. Augl, M. Vaculny und H. Petrousek, Mh. Chem. **89**, 517 (1958).

³ O. Hromatka, M. Vaculny, H. Petrousek und F. Grass, Mh. Chem. **88**, 307 (1957); O. Hromatka, H. Petrousek und K. Wiltschke, Mh. Chem. **90**, 584 (1959).

⁴ K. Wiltschke, Diss., phil. Fakultät der Univ. Wien (1959).

⁵ D. A. Crooks, Nature [London] **160**, 17 (1947); J. Mann und H. W. Thompson, Nature [London] **160**, 17 (1947).

⁶ F. Halverson und R. J. Francel, J. Chem. Phys. **17**, 694 (1949).

von *Mecke* und *Greinacher*⁷ angegebenen Verfahren mit polarisiertem IR-Licht untersucht. Hierbei ergaben sich starke dichroitische Effekte (Abb. 3 und 4). Betrachtet man den Dichroismus von I (Abb. 3), so

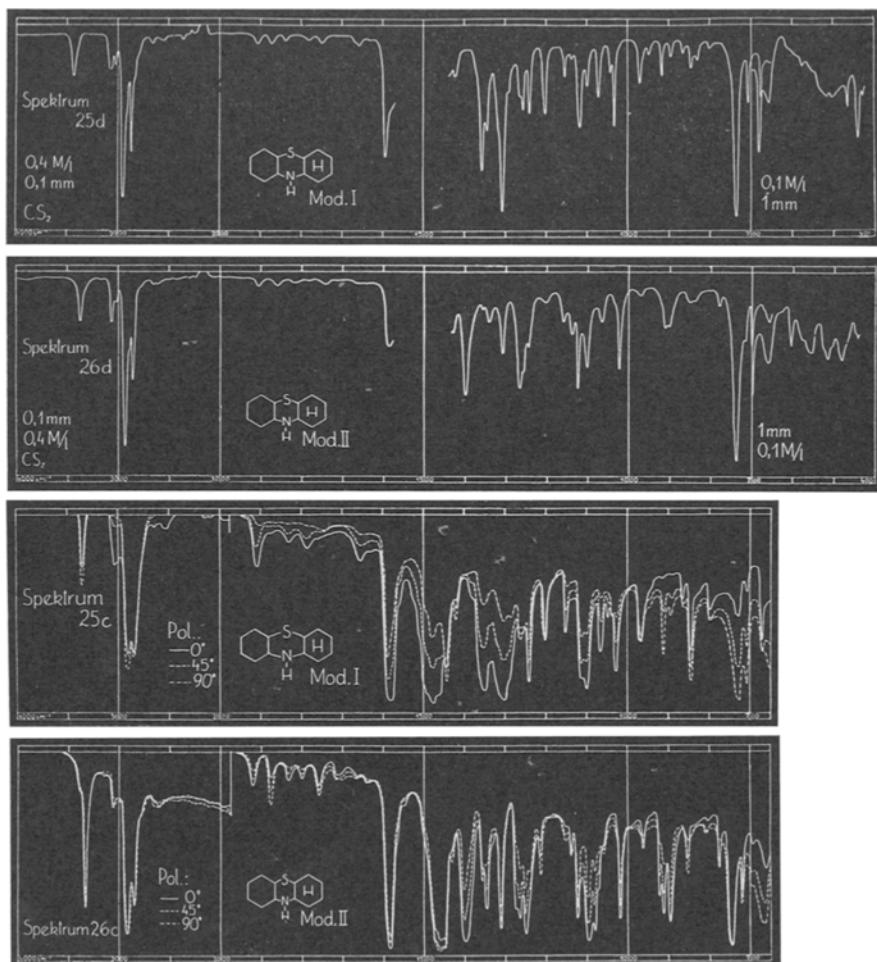


Abb. 1—4

erkennt man einige gleichdichroitische Bandengruppen sowohl im 5—6 μ -Bereich als auch im 10—14 μ -Gebiet. Dabei ist auffällig, daß Banden mit dem Dichroismus der stärksten γ -Schwingung unter 1000 cm^{-1} wesentlich häufiger auftreten und nur gelegentlich im Bereich über

⁷ R. Mecke und E. Greinacher, Z. Elektrochem. **61**, 530 (1957).

1000 cm⁻¹ aufscheinen. Ordnet man die γ -Schwingungen nach Whiffen⁸ zu, so lassen sich deren Kombinations- und Obertöne (im folgenden kurz Obertöne) aus den Kombinationen der Grundschwingungen einwandfrei identifizieren, wobei diese Obertöne den entgegengesetzten Dichroismus der Grundschwingungen zeigen. Wir haben daher nach einer Punktgruppe zu suchen, die gleichrassige γ -Schwingungen besitzt und deren Obertöne einer anderen Rasse angehören. Faßt man in erster Näherung das Hexahydro-phenthiazin als o-disubstituiertes Benzol auf mit einheitlichen Substituenten, die in der Ringebene liegen, so entspricht dem Molekül eine C_{2v}-Symmetrie. Die zweizählige Achse C₂ ist dabei ein Benzol-

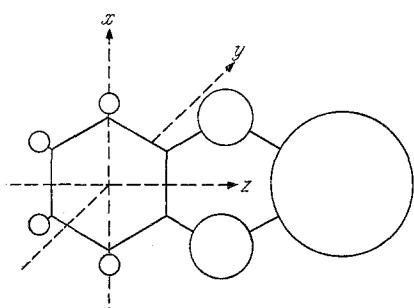


Abb. 5

durchmesser, der die Strecke zwischen den beiden Substituenten halbiert (in der Abb. 5 die z -Achse), die Ebene σ_v (xz) ist die Benzol-ebene. Aus der Abb. 3 ist ersichtlich, daß nur zwei verschieden-dichroitische Bandengruppen auftreten. An diesem Ergebnis änderte auch eine Verdrehung der Probe um 30° um eine zur Richtung des Strahlenbündels senkrecht stehende Achse nichts. Aus dieser Tatsache und aus der bereits oben dis-

kutierten Verteilung der beiden Bandengruppen im Spektrum geht hervor, daß bei der Aufnahme nur die Symmetrieverhältnisse bezüglich der σ_v (xz)-Ebene unterschieden werden. Daraus ergibt sich, daß hier eine C_s -Pseudosymmetrie vorliegt.

Die γ -Schwingungen und ihre Obertöne müssen zueinander senkrechte Übergangsmomente besitzen, wie aus ihren irreduziblen Repräsentationen hervorgeht⁹. Definitionsgemäß ist die Schwingungsrichtung der γ -Schwingungen senkrecht zum Benzolring, die Übergangsmomente ihrer Obertöne liegen daher in der Ringebene. Durch die Übereinstimmung des gefundenen mit dem so zu erwartendem Dichroismus gewinnen wir ein molekülfestes Bezugssystem. γ -Schwingungen und ν -NH-Bande haben den gleichen Dichroismus. Man kann daher auch die NH-Schwingung als Bezugsbande verwenden.

Die möglichen Konformationen des Hexahydrophenthiazins wurden bereits in¹ diskutiert. Wie dort ausgeführt wurde, sind bei der Annahme der Sesselform für den Cyclohexanring prinzipiell drei Formen des Moleküls möglich, und zwar: äquatorial-äquatorial (ee), axial-äquatorial (ae).

⁸ D. H. Whiffen, Spektrochim. Acta 7, 253 (1955).

⁹ G. Herzberg, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, D. van Nostrand Co., New York (1949).

und äquatorial-axial (ea). Hierbei wird der Substituent mit der größeren Masse, in diesem Falle der Schwefel, zuerst genannt. Die Form axial-axial (aa) kann aus räumlichen Gründen ausgeschlossen werden. Aus der Bandenlage¹⁰ sowie aus der absoluten integralen Intensität⁴ der ν -NH-Schwingung kann man auf das Vorliegen eines angenähert sp^3 -hybridisierten Stoffes schließen. Daher muß jede der drei oben angeführten Formen zumindest als Festkörper zwei weitere Isomeriemöglichkeiten bieten, da der Stickstoff überwiegend sp^3 -Hybridcharakter besitzt, das heißt also tetraedrisch vorliegt, und die Lage des Wasserstoffes fixiert ist. Letzteres muß man annehmen, wenn im Festkörper Wasserstoffbrücken auftreten. Dies ist offenbar in beiden Modifikationen der Fall, da bei der Modifikation I die ν -NH-Bande bei der Aufnahme des Feststoffes gegenüber der in Lösung um etwa 60 cm^{-1} zu längeren Wellen verschoben ist, bei der Modifikation II um etwa 30 cm^{-1} . Die Abbildungen der entsprechenden *Stuart*-Modelle wurden ebenfalls in¹ gebracht. Bei den in Abb. 2 dieser Arbeit links stehenden Formen *a* liegt die Bindung vom Stickstoff zum Wasserstoff angenähert in der Ebene des Benzolkerns, bei den rechts stehenden Formen *b* angenähert senkrecht dazu. Es ist möglich, ein Schema aufzustellen, worin die Lagen der Übergangsmomente charakteristischer Schwingungen zueinander bei den verschiedenen Modifikationen an Hand der Modelle festgelegt werden. Das Schema gilt in dieser Form nur für die Modifikation I, bei der es sich um eine C_s -Pseudosymmetrie handelt, d. h. das der Dichroismus der Pseudosymmetrie C_{2v} nur in bezug auf die Ebene σ_v (xz) feststellbar ist, und die Benzolebene diese Symmetrieebene darstellt. Es gehen daher die Rassen A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2 der ursprünglich angenommenen C_{2v} -Pseudosymmetrie in die Rassen A' bzw. A'' der Pseudosymmetrie C_s über.

Für die Modifikation I verhält sich der Dichroismus tatsächlich der Konformation (ee) *b* entsprechend.

Bei der Modifikation II sind die Verhältnisse komplizierter. Der hier auftretende Dichroismus läßt nur die Symmetrieverhältnisse bezüglich der Ebene σ_v (yz) erkennen, und es ist daher nicht möglich, aus Modellbetrachtungen eindeutig zu bestimmen, welcher Dichroismus den ν -CH₂-Schwingungen zugeteilt werden muß und damit die Konformation des Cyclohexanringes festzulegen. Da bei den Aufnahmen der Modifikation II auf Grund des Paralleldichroismus der ν -NH-Bande für diese Schwingung nur die Rasse A_1 oder B_2 möglich ist, die Rasse A_1 aber wegen der Asymmetrie dieser Schwingung in bezug auf die zweizählige Achse C_2 nicht in Frage kommt, ist mit der Rasse B_2 gleichzeitig anzunehmen, daß der Stickstoff auch bei dieser Modifikation annähernd tetraedrisch ist. Dies geht auch aus der Frequenz bzw. aus der integralen

¹⁰ W. J. Orville-Thomas, Chem. Reviews **57**, 1179 (1957).

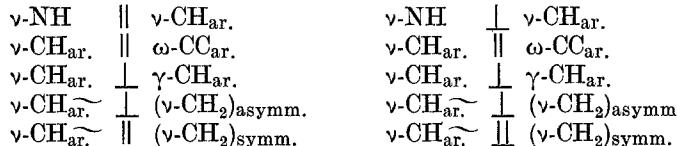
Intensität hervor. Das Übergangsmoment der ν —NH-Schwingung ist daher ungefähr senkrecht zur Benzolebene orientiert. Mit dieser Annahme fallen also die drei Möglichkeiten mit in der Ebene liegendem Übergangs-

Schema relativer Lagen der Übergangsmomente zueinander für die Modifikation I unter Annahme eines tetraedrischen Stickstoffes*

Konformation (ee)



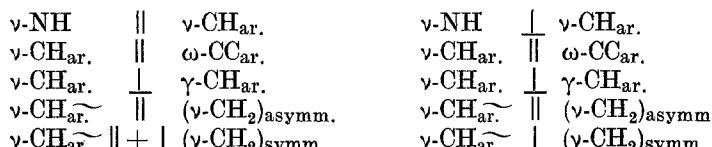
Molekül nahezu eben



Konformation (ea)



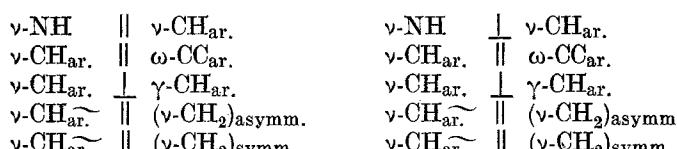
Molekül gestreckt, aber verdrillt



Konformation (ae)

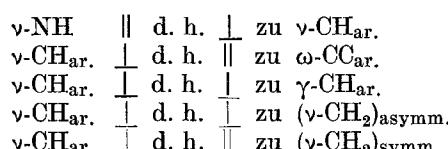


Molekül stark gewinkelt



Modifikation I

(I = A'; II = A'')



* Bei der relativen Orientierung des Übergangsmomentes der aliphatischen $\nu\text{-CH}_2$ -Schwingungen des Cyclohexanringes kann es sich dabei nur um näherungsweise Angaben handeln, da diese Schwingungen in bezug auf die Benzolebene nicht mehr exakt parallel bzw. senkrecht orientiert sind.

moment der NH-Valenzschwingung weg, und es bleiben für die Modifikation II nur die beiden Formen (ea) *b* und (ae) *b* übrig, da die Form (ee) *b* schon der Modifikation I zugeteilt wurde. Zwischen diesen beiden Formen mit einiger Sicherheit entscheiden zu können, erscheint nach den hier angeführten Kriterien nicht möglich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka* für die Überlassung der analysenreinen Substanzen und Herrn Dr. *J. Derkosch* für seine Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Aufnahmen von 4000—650 cm^{-1} wurden mit Kochsalzoptik mit einem IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21, mit Programm 927 erhalten, die Aufnahmen im Bereich von 700—400 cm^{-1} mit einem Gerät Modell 12C/112 („double pass“) der gleichen Firma mit einem KBr-Prisma ausgeführt. Im KBr-Bereich erfolgte die Auswertung mit Hilfe eines Nomogramms¹¹.

Für die Aufnahmen im polarisierten IR wurde das gleiche Spaltprogramm verwendet. Die Präparation gerichteter Proben wurde nach⁷ unter Verwendung eines Heiztisches nach *Kofler* ausgeführt. Beide Proben zeigten eine faserige Struktur. Das orientierte Wachstum der Kristallite wurde durch Animpfen der unterkühlten Schmelze, die sich zwischen dünnen Kochsalzplatten befand, von einem Punkt am Rande aus bewirkt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich parallel gerichtete Struktur. Der angegebene Dichroismus bezieht sich auf diese Vorzugsrichtung.

Polarisiert wurde das IR-Licht durch einen Silberchloridpolarisator der Fa. Perkin-Elmer. Kompensiert wurde mit einem selbsthergestellten Silberchloridpolarisator. Die Schrägen des 100%-Niveaus der Durchlässigkeit ergibt sich durch die Verschiedenheit der Polarisatoren. Bei Modifikation I (Abb. 3) wurde bei 1975 cm^{-1} , bei Modifikation II (Abb. 4) bei 1975 cm^{-1} und bei 3600 cm^{-1} mit Hilfe des optischen Abgleichs auf gleiches Niveau abgestimmt.

¹¹ *A. Willis* und *A. R. Philpotts*, Trans. Faraday Soc. **41**, 187 (1945).