

# IR-Untersuchung von Konformationsisomeren des Hexahydro- phenthiazins durch Messung der dichroitischen Verhältnisse an Kristallfilmen

Von

F. Grass und K. Wiltzsche

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 Arbeiten<sup>1-3</sup> 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 in<sup>1</sup> bleibt also nur ein Unterschied in der Konformation beider Isomere übrig. Im Rahmen einer ausführlicheren Arbeit<sup>4</sup> wurden auch die Spektren teilorientierter Kristallfilme<sup>5,6</sup> von I und II analog einem

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

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

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

<sup>4</sup> K. Wiltzsche, Diss., phil. Fakultät der Univ. Wien (1959).

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

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

von *Mecke* und *Greinacher*<sup>7</sup> 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

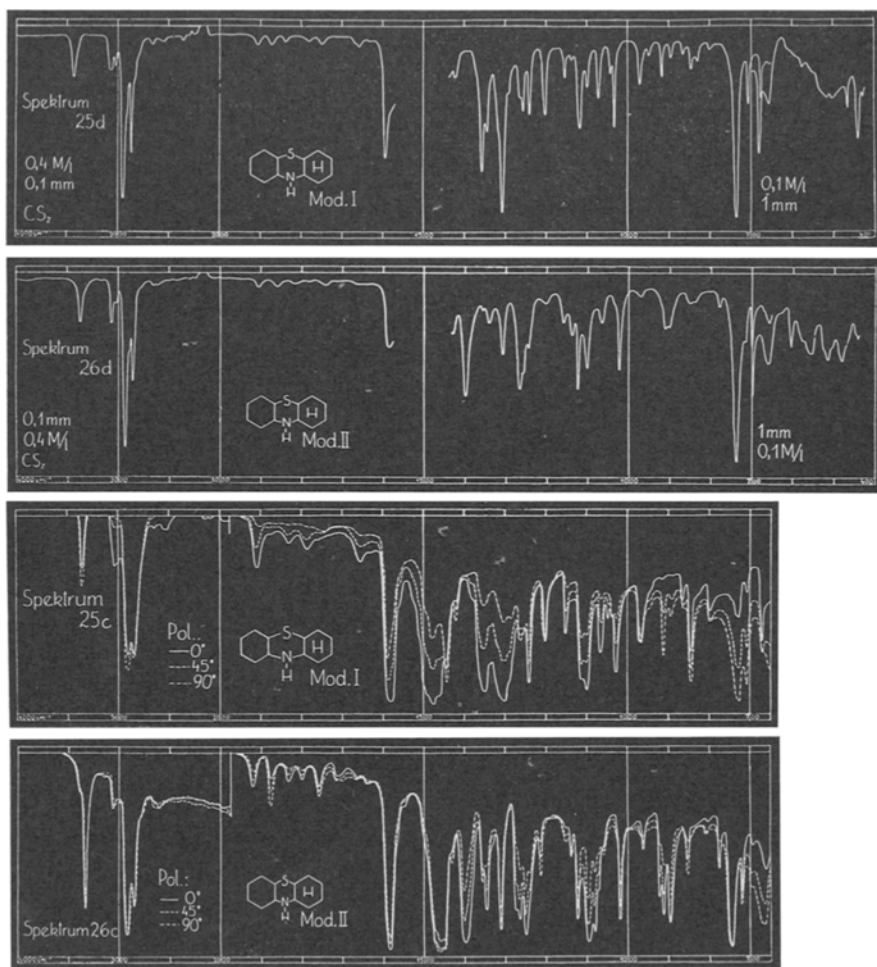


Abb. 1—4

erkennt man einige gleichdichroitische Bandengruppen sowohl im 5—6  $\mu$ -Bereich als auch im 10—14  $\mu$ -Gebiet. Dabei ist auffällig, daß Banden mit dem Dichroismus der stärksten  $\gamma$ -Schwingung unter 1000 cm<sup>-1</sup> wesentlich häufiger auftreten und nur gelegentlich im Bereich über

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

1000  $\text{cm}^{-1}$  aufscheinen. Ordnet man die  $\gamma$ -Schwingungen nach *Whiffen*<sup>8</sup> zu, so lassen sich deren Kombinations- und Obertöne (im folgenden kurz Obertöne) aus den Kombinationen der Grundschnwingungen einwandfrei identifizieren, wobei diese Obertöne den entgegengesetzten Dichroismus der Grundschnwingungen zeigen. Wir haben daher nach einer Punktgruppe zu suchen, die gleichrassige  $\gamma$ -Schwingungen besitzt und deren Obertöne einer anderen Rasse angehören. Faßt man in erster Näherung das Hexahydro-phenanthiazin als o-disubstituiertes Benzol auf mit einheitlichen Substituenten, die in der Ringebene liegen, so entspricht dem Molekül eine  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die zweizählige Achse  $C_2$  ist dabei ein Benzol-

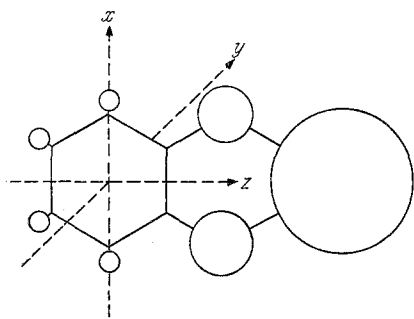


Abb. 5

durchmesser, der die Strecke zwischen den beiden Substituenten halbiert (in der Abb. 5 die  $z$ -Achse), die Ebene  $\sigma_v (xz)$  ist die Benzolebene. Aus der Abb. 3 ist ersichtlich, daß nur zwei verschieden-dichroitische Bandengruppen auftreten. An diesem Ergebnis änderte auch eine Verdrehung der Probe um  $30^\circ$  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  $\sigma_v (xz)$ -Ebene unterschieden werden. Daraus ergibt sich, daß hier eine  $C_s$ -Pseudosymmetrie vorliegt.

Die  $\gamma$ -Schwingungen und ihre Obertöne müssen zueinander senkrechte Übergangsmomente besitzen, wie aus ihren irreduziblen Repräsentationen hervorgeht<sup>9</sup>. Definitionsgemäß ist die Schwingungsrichtung der  $\gamma$ -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.  $\gamma$ -Schwingungen und  $\nu$ -NH-Bande haben den gleichen Dichroismus. Man kann daher auch die NH-Schwingung als Bezugsbande verwenden.

Die möglichen Konformationen des Hexahydrophenanthiazins wurden bereits in<sup>1</sup> 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)

<sup>8</sup> D. H. Whiffen, *Spektrochim. Acta* **7**, 253 (1955).

<sup>9</sup> 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 Bandenlage<sup>10</sup> sowie aus der absoluten integralen Intensität<sup>4</sup> der  $\nu$ -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  $\nu$ -NH-Bande bei der Aufnahme des Feststoffes gegenüber der in Lösung um etwa  $60\text{ cm}^{-1}$  zu längeren Wellen verschoben ist, bei der Modifikation II um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$ . Die Abbildungen der entsprechenden *Stuart*-Modelle wurden ebenfalls in<sup>1</sup> 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  $\sigma_v(xz)$  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.

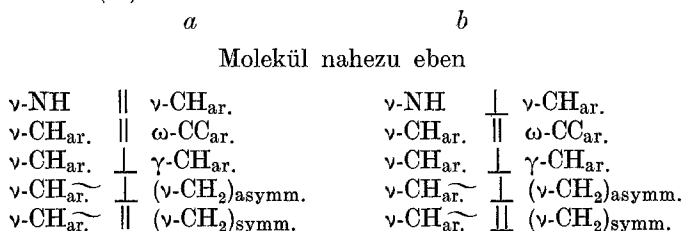
Bei der Modifikation II sind die Verhältnisse komplizierter. Der hier auftretende Dichroismus läßt nur die Symmetrieverhältnisse bezüglich der Ebene  $\sigma_v(yz)$  erkennen, und es ist daher nicht möglich, aus Modellbetrachtungen eindeutig zu bestimmen, welcher Dichroismus den  $\nu$ -CH<sub>2</sub>-Schwingungen zugeteilt werden muß und damit die Konformation des Cyclohexanringes festzulegen. Da bei den Aufnahmen der Modifikation II auf Grund des Paralleldichroismus der  $\nu$ -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

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

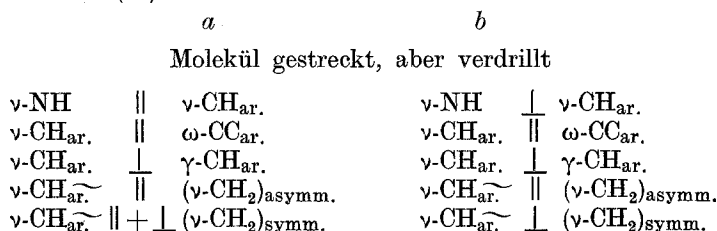
Intensität hervor. Das Übergangsmoment der  $\nu$ -NH-Schwingung ist daher ungefähr senkrecht zur Benzolebene orientiert. Mit dieser Annahme fallen also die drei Möglichkeiten mit in der Ebene liegendem Übergangs-

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

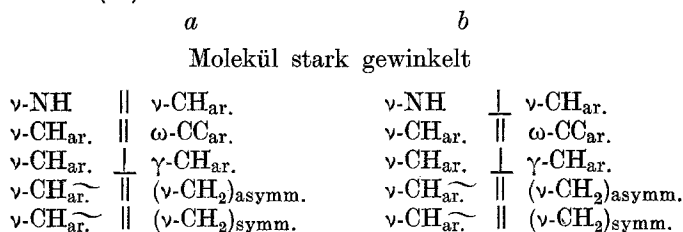
Konformation (ee)



Konformation (ea)

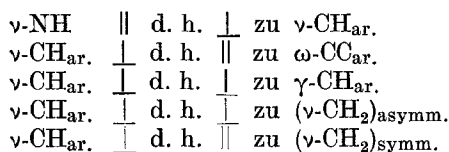


Konformation (ae)



Modifikation I

( $\perp = A'$ ;  $\parallel = A''$ )



\* 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  $\text{cm}^{-1}$  wurden mit Kochsalzoptik mit einem IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21, mit Programm 927 erhalten, die Aufnahmen im Bereich von 700—400  $\text{cm}^{-1}$  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 Nomoграмms<sup>11</sup>.

Für die Aufnahmen im polarisierten IR wurde das gleiche Spaltprogramm verwendet. Die Präparation gerichteter Proben wurde nach<sup>7</sup> 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 Schräge des 100%-Niveaus der Durchlässigkeit ergibt sich durch die Verschiedenheit der Polarisatoren. Bei Modifikation I (Abb. 3) wurde bei 1975  $\text{cm}^{-1}$ , bei Modifikation II (Abb. 4) bei 1975  $\text{cm}^{-1}$  und bei 3600  $\text{cm}^{-1}$  mit Hilfe des optischen Abgleichs auf gleiches Niveau abgestimmt.

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