

Für die Bestimmung der pK-Werte wurden Neutralisationskurven des Trihydrochlorides der Konzentration 10^{-3}M in $0,1\text{M}$ KCl aufgenommen (Kurve A, Fig. 1). Auch die Komplexbildung mit Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} und Cd^{2+} wurde in $0,1\text{M}$ KCl untersucht.

Für das Studium der Silber- und Quecksilberkomplexe wurde das Trihydrochlorid des Triamins durch Fällen des Cl^- mit einer äquivalenten Menge AgNO_3 in das Trinitrat verwandelt.

SUMMARY

The 1:1-metal complexes of *cis-cis*-1,3,5-triamino cyclohexane (denoted by B) have been investigated. Cu^{II} , Zn^{II} and Ag^{I} are forming a protonated complex of composition MHB^{3+} and AgHB^{2+} respectively, and their stability shows them to be chelates with the cyclohexane ring in the boat form. At higher pH-values deprotonation to MB^{2+} , AgB^+ takes place. With silver a bimetallic complex Ag_2B^{2+} is also formed. Complex formation with Ni^{2+} , Co^{2+} and Cd^{2+} at equimolecular concentrations of 10^{-3}M is negligible.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

242. Schwingungsspektren der Äthylen-di-thioketale von Cyclanonen

Partielle Zuordnung für den Thioketalring

von H. Fuhrer¹⁾ und Hs. H. Günthard

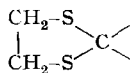
(24. VIII. 62)

1. Einleitung

Über die Schwingungsspektren organischer Molekeln mit Thioäther- und Thioketal-Gruppen sind verhältnismässig wenig Untersuchungen bei Frequenzen unterhalb 500 cm^{-1} ausgeführt worden. Zurzeit betrachtet man die Zuordnung einer Infrarotabsorption zwischen $700 \dots 600\text{ cm}^{-1}$ zur C-S-Bindung als gesichert²⁾. Weitere charakteristische Banden sind bisher nicht aufgefunden worden.

Im Verlaufe von Arbeiten über die Schwingungsspektren von Cyclanen untersuchten wir die Schwingungsspektren der Äthylen-di-thioketale³⁾ einer homologen Reihe von Cyclanonen mit 5 bis 10 Ringgliedern zwischen $4000 \dots 300\text{ cm}^{-1}$. Aus dem Vergleich dieser Spektren scheinen einige Korrelationen zwischen den Schwingungsspektren und dem Äthylen-di-thioketal-Ring zu folgen, über die wir in dieser Arbeit berichten. Zur Vervollständigung untersuchten wir auch einige niedrige Äthylen-di-thioketale bzw. -acetale, die für den Heterocyclus im wesentlichen dieselben spektroskopischen Merkmale lieferten.

Aus dem Vergleich von RAMAN- und Infrarot-Spektrum scheint überdies hervorzugehen, dass der Heterocyclus



¹⁾ Teile der Dissertation von H. FUHRER, ETH, Zürich 1962.

²⁾ S. z. B. L. J. BELLAMY, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, p. 290, 1954.

³⁾ Über die Massenspektren berichten wir in einer anderen Veröffentlichung.

in den bei Zimmertemperatur existierenden Schwingungszuständen nicht eben ist. Dies steht nicht im Widerspruch zu den Protonenresonanzspektren der untersuchten Thioketale, aus denen hervorgeht, dass die vier Protonen im Rahmen der Messgenauigkeit äquivalent sind. Die Linienbreite⁴⁾ dieser Resonanzlinie beträgt ca. $\frac{1}{2}$ Hz und die Lebensdauer eines Konformern braucht nur ca. 10 ms zu betragen, um Äquivalenz der 4 Protonen zur Folge zu haben.

2. Experimentelles

2.1. *Herstellung der Thioketale*⁵⁾. – a) Die Ketale der Cyclanone mit 5–10 C-Atomen lassen sich leicht aus den Ketonen herstellen; zu einer Lösung von Di-thioäthylenglykol und dem Keton im Molverhältnis 2:1 wurde tropfenweise eine 45-proz. Lösung von Bortrifluorid in Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch, das sich bei der Zugabe von Bortrifluorid erwärmte, wurde 30 Min. geschüttelt und dann über Nacht im Kühlschrank bei 0° stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, 5mal mit 1N Natronlauge ausgeschüttelt und schliesslich noch 5mal mit Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung wurde hierauf über Sikkon («FLUKA») getrocknet, eingedampft, und der Rückstand entweder im Hochvakuum destilliert (Flüssigkeit) oder aus Alkohol umkristallisiert (Festkörper). Alle Ketale ausser demjenigen des Formaldehyds liessen sich nach diesem Verfahren herstellen. Das Äthylen-di-thioacetal⁶⁾ von Formaldehyd musste nach folgender Vorschrift hergestellt werden, da sich der Formaldehyd in Gegenwart der starken LEWIS-Säure Bortrifluorid sofort zu Paraformaldehyd kondensiert.

b) Zu einer Lösung von 4 g (0,042 Mol) Di-thioäthylenglykol und 1,0 g (0,005 Mol) *p*-Toluolsulfosäure in 100 ml Benzol wurde unter kräftigem Rühren und Eiskühlung gasförmiger Formaldehyd eingeleitet (thermische Zersetzung von Paraformaldehyd). Beim Auftreten einer leichten Trübung wurde die Aldehydzufuhr unterbrochen. Danach wurde der Kolbeninhalt 15 Min. kräftig geschüttelt, 16 Std. bei 0° stehengelassen und wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeute an Trimethylen-1,3-disulfid bezogen auf Dithioäthylenglykol betrug 90%.

2.2. Die neun hergestellten Äthylen-di-thioketale bzw. Acetale besitzen folgende Smp. resp. Sdp.

Tabelle 1. Smp. und Sdp. der Äthylen-di-thioketale (bzw. Acetale)

Äthylen-di-thiokeal bzw. acetal von	Torr	Sdp. (°C)	Smp. (°C)
1) Formaldehyd . . .	14	65°	–
2) Acetaldehyd . . .	14	77°	–
3) Aceton	14	89°	–
4) Cyclopentanone . .	0,4	67°	–
5) Cyclohexanon . . .	0,15	76°	–
6) Cycloheptanon . .	–	–	52–54°
7) Cyclooctanon . . .	0,15	104°	–
8) Cyclononanone . . .	–	–	27–28°
9) Cyclodecanon . . .	–	–	50–52°

2.3. Zur weiteren Reinigung wurden die Ketale über Alox 1N in Pentan chromatographiert. Zur Herstellung der RAMAN-spektroskopischen Präparate des Trimethylen-(1,3)-disulfids und des Äthylen-di-thioketals des Cyclopentanons wurden diese beiden Verbindungen zweimal im Hochvakuum unter Ausschluss von Vakuumfett destilliert.

2.4. *Analysen*. Die erhaltenen Produkte wurden massenspektroskopisch auf Reinheit geprüft⁷⁾.

2.5. *Spektren*. – 2.51. Die Infrarotspektren im Gebiet von 4000–650 cm⁻¹ wurden mit einem PERKIN-ELMER Modell 221 (Gitteroptik bis 1400 cm⁻¹ und Kochsalzoptik unter 1400 cm⁻¹) in

⁴⁾ Wir danken Herrn P. BOMMER für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

⁵⁾ E. A. WUNDERLICH, Diss. ETH, Zürich 1958.

⁶⁾ M. WOHLWEND, Diplomarbeit ETH, Zürich S. S. 1961.

⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. J. SEIBL für die massenspektroskopischen Analysen.

Sandwichzellen (NaCl Platten $12\ \mu$ Schichtdicke) bestimmt. Die festen Substanzen wurden in einer heizbaren Zelle als Festkörper und Schmelze spektroskopiert. Die Spektren unter $650\ \text{cm}^{-1}$ (KBr und CsBr-Gebiet) wurden auf einem Double-pass Spektrographen (PERKIN-ELMER) in CsBr-Zellen mit $0,5\ \text{mm}$ Schichtdicke untersucht, wobei wieder die festen Substanzen für eine heizbare Zelle verwendet wurden.

2.52. Die RAMAN-Spektren wurden auf einem Dreiprismenspektrographen (lineare Dispersion ca. $40\ \text{cm}^{-1}/\text{mm}$ bei $4358\ \text{\AA}$) photographisch (Platten: HPS ILFORD) bestimmt, dabei wurden sowohl die e - als auch die k -erregten Spektren aufgenommen. Die Photoplatten wurden photometrisch auf einem modifizierten ZEISS-Schnellphotometer ausgewertet.

3. Resultate

Die Infrarotspektren der 9 flüssigen Thioketale sind in Fig. 1 und 2 dargestellt.

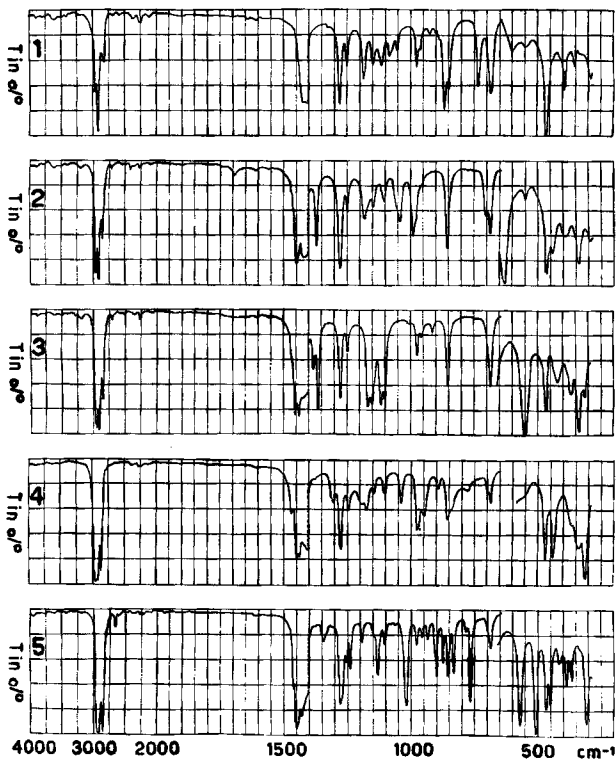


Fig. 1

3.2. Im Fingerprintgebiet aller Spektren treten Koinzidenzen auf, deren Frequenzen in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

3.3. In Tabelle 3 sind die RAMAN-Linien des Trimethylen-(1,3)-disulfids und des Äthylen-di-thioketals des Cyclopentanons angegeben.

4. Diskussion

4.1. *Allgemeine Gesichtspunkte.* – a) Die in den Spektren der verschiedenen Thioketale beobachteten Koinzidenzen ordneten wir dem Thioketalring zu. Erwartungsgemäss liegen die meisten dieser Koinzidenzen im langwelligen Teil des Finger-

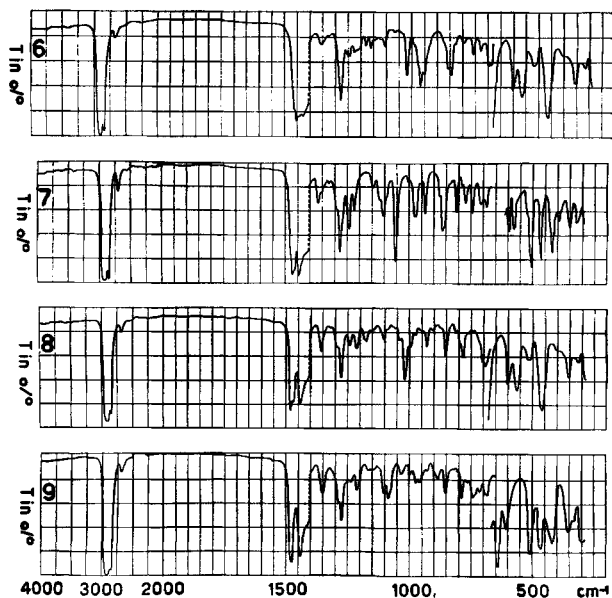


Fig. 2

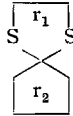
Tabelle 2. Frequenzen in cm^{-1} , die dem Äthylen-di-thioketal-Ring zugeordnet wurden

Zuordnung	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ν -(C-H)	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960	2960
	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920
	2860	2860	2855	2870	2855	2858	2855	2855	2850
δ -(CH ₂)	1425	1425	1420	1425	1425	1425	1425	1425	1425
	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405	1405
γ_w -(CH ₂)	1275	1277	1277	1277	1277	1276	1280	1277	1280
	1248	1245	1247	1245	1254	1242	1242	1244	1242
γ_t -(CH ₂)	1179	1177	1168	1173	1191	1178	1178	1173	1170
	1110	1110	1102	1104	1101	1103	1105	1103	1101
γ_r -(CH ₂)	1050	1036	—	1034	1016	1017	1034	1036	1032
γ_r -(CH ₂)	970	975	971	973	975	970	975	975	971
ring-stretch	846	850	850	851	850	854	854	851	850
ring-stretch	—	701	700	695	700	698	695	703	695
ring-breathing	680	680	683	681	682	681	683	690	682
ring-stretch	466	466	466	468	468	460	465	465	465
	356	—	368	365	364	353	352	355	352
ring-bending	292	298	314	312	310	314	315	312	298

printgebietes zwischen $1000 \dots 300 \text{ cm}^{-1}$ falls sie mit dem Thioketalring im Zusammenhang stehen.

b) Als Leitlinie der Zuordnung wurde die Verwandtschaft mit den Spektren des Cyclopentans benutzt, wobei die Aufspaltung der entarteten Normalschwingungen beim Übergang von der Symmetrie D_{5h} bzw. C_2 oder D_{5h} in C_{2v} bzw. C_2 oder C_s berücksichtigt wurde. Geht man von der Zuordnung der Schwingungsspektren des Cyclo-

Tabelle 3. Frequenzen in cm^{-1} die im RAMAN- und Infrarot-Spektrum des Trimethylen-(1,3)-disulfids und des Äthylen-di-thioketals des Cyclopentanons festgestellt wurden

Zuordnung	1		4		Zuordnung
	IR(1)	RE(1)	IR(1)	RE(1)	
$\nu(\text{C-H})$	2960 2920 2860 —	2965 2927 2868 —	2960 2920 2870 1450	2965 2925 2875 1450	$\nu(\text{C-H})$ 
$\delta(\text{CH}_2)$	1425 — 1405 —	1430 — 1401 —	1436 1420 1405 1310	1436 1418 1408 1320	$\delta(\text{CH}_2)$
$\gamma_w(\text{CH}_2)$	1275 1248 —	1271 1242 —	1277 1245 1192	1280 — 1186	$\gamma_w(\text{CH}_2)$
$\gamma_t(\text{CH}_2)$	1179 1144 1110	1170 1150 1105	1173 1144 1104	1165 1140 1098	$\gamma_t(\text{CH}_2)$
$\gamma_r(\text{CH}_2)$	1050	1039	1034	1032	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
$\gamma_r(\text{CH}_2)$	970	970	973	967	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
$\gamma_r(\text{CH}_2)$	957	957	943	940	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
?	860	—	887	881	ring ₂ -breathing
ring-stretch	846	845	851	863	ring ₁ -stretch
?	—	—	781	780	ring ₂ -stretch
?	730	742	—	—	
ring-stretch	—	698	695	693	ring ₁ -stretch
ring-breathing	680	680	681	680	ring ₁ -breathing
ring-stretch	466	462	468	469	ring ₁ -stretch
?	—	—	439	442	ring ₂ -bending
?	397	397	—	—	
ring-stretch	356	359	365	370	ring ₁ -stretch
?	—	—	338	—	?
ring-bending	292	294	312	314	ring ₁ -bending
?	—	—	—	280	ring ₂ -out of plane
ring-bending	—	248	—	245	ring ₁ -bending
?	—	—	—	210	ring ₂ -out of plane

pentans von FOIL A. MILLER⁷⁾ aus, so existiert folgender Zusammenhang zwischen den Symmetrien der Ringschwingungen.

4.2. Diskussion des Schwingungsspektrums des Äthylen-di-thioketalsrings.

CH-Streckschwingungen $\nu(\text{CH})$, 2960 — 2860 cm^{-1} . In diesem Frequenzgebiet konnten 3 Absorptionsbanden, die in allen 9 Spektren auftraten, festgestellt werden. Die gefundenen Frequenzen unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen von Kohlenstoff-5-Ring-Verbindungen.

Methylen-Bending-Schwingungen $\delta(\text{CH}_2)$, 1430 — 1400 cm^{-1} . Die Methylen-Bending-Schwingungen sind merklich tiefer im heterocyclischen Ring als bei Cycloalkanen. Es ist allgemein bekannt, dass in einer schwefelhaltigen Verbindung $\delta(\text{CH}_2)$ -Frequenzen nach tieferen Werten verschoben sein können.

Tabelle 4. *Zusammenhang zwischen den Symmetrien der Ringschwingungen*

Gerüstschwingungen	Punktgruppe				Cyclopentan		Trimethylendisulfid
	D_{5h}	C_{2v}	C_2	C_s	$K \& P$ 8)	F.A.M. 10)	
ring stretching . . . $\nu_{3a'}$ $\nu_{3b'}$ ⁹⁾	(e'_2)	(b_1)	(b)	(a'')	1032	1030	$\nu_{24}(b)$ 846
		(a_1)	(a)	(a')	950	949	$\nu_{11}(a)$ 698
ring breathing . . . ν_1	(a'_1)	(a_1)	(a)	(a')	888	886	$\nu_{12}(a)$ 680
ring stretching . . . $\nu_{2a'}$ ν_{2b}	(e'_1)	(b_1)	(b)	(a'')	827	827	$\nu_{25}(b)$ 466
		(a_1)	(a)	(a')	769	769	$\nu_{13}(a)$ 356
ring bending $\nu_{4a'}$ ν_{4b}	(e'_2)	(b_1)	(b)	(a'')	616	617	$\nu_{26}(b)$ 294
		(a_1)	(a)	(a')	545	545	$\nu_{14}(a)$ 248
non planar ring vibration $\nu_{5a'}$ ν_{5b}	(e''_2)	(a_2)	(b)	(a'')	288	283	$\nu_{27}(b)$ —
		(b_2)	(a)	(a')	—	207	$\nu_{15}(a)$ —

Methylen-Wagging-Schwingungen $\gamma_w-(CH_2)$ 1280 — 1240 cm^{-1} . Zwei Frequenzen, eine um 1278, die andere um 1248, wurden der Methylen-Wagging Schwingung zugeordnet. Diese Zuordnung ist gerechtfertigt, da für ein planares Modell der Symmetrie D_{5h} die Methylen-Wagging-Schwingungen zwischen 1300 — 1200 cm^{-1} zu liegen kommen.

Methylen-twisting-Schwingungen $\gamma_t-(CH_2)$ 1180 — 1100 cm^{-1} . Die zu erwartenden Methylen-twisting-Schwingungen konnten sowohl im Infrarot- als auch im RAMAN-Spektrum festgestellt werden. Hätte die Molekel die Symmetrie C_{2v} , so müsste eine Frequenz aus Symmetriegründen (a_2) im Infraroten verboten sein. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, und daher schlossen wir auf die Symmetrie $C_2(a, b)$.

Methylen-Rocking-Schwingungen $\gamma_v-(CH_2)$ 1050 — 970 cm^{-1} . Die beiden Rocking-Frequenzen (1050, 975 cm^{-1}) sind sowohl im IR.- als auch im RAMAN-Spektrum deutlich zu erkennen. Die eine dieser Frequenzen sollte ebenfalls im Infraroten nicht vorhanden sein, wenn die Molekel planar wäre. Gegenüber der normalen Frequenzlage der Rocking-Schwingungen scheinen unsere Frequenzen sehr hoch zu liegen. Es kann aber festgestellt werden, dass eine Rocking-Frequenz um 720 cm^{-1} nur dann beobachtet wird, wenn die Molekel vier oder mehr benachbarte Methylen-gruppen besitzt.

Ring-Schwingungen 850 — 245 cm^{-1} . Wie schon früher erwähnt wurde die Zuordnung der Ringschwingungen in Anlehnung an das Cyclopentan getroffen. Da unser Ringsystem 2 Schwefelatome besitzt und zudem die C-S-Kraftkonstanten

8) I. E. KILPATRICK, K. S. PITZER & R. SPITZER, J. Amer. chem. Soc. 69, 2483 (1947).

9) Bezeichnung der Normalschwingungen des Fünfringes siehe G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, p. 92, VAN NOSTRAND, N. Y. 1945.

10) FOIL A. MILLER, J. chem. Physics 18, 1519 (1950)

wesentlich kleiner als die entsprechenden C-C-Kraftkonstanten sind, scheint es uns sicher, dass alle Ringschwingungen unseres Systems tiefer liegen müssen als die des Cyclopentans. Die von uns getroffene Zuordnung der Ringschwingungen ist aus Tabelle 4 ersichtlich. Da wir auf unseren IR.-Spektrographen nur bis 300 cm^{-1} messen konnten, war es uns nicht möglich, die tiefliegenden Ringschwingungen festzustellen. In den RAMAN-Spektren, die wir vom Äthylen-di-thioketal des Formaldehyds und des Cyclopentans machten, konnten wir eine weitere Frequenz um 245 cm^{-1} feststellen. Unseres Erachtens liegen die zwei noch fehlenden Gerüstfrequenzen unter 200 cm^{-1} .

SUMMARY

Vibrational spectra of nine ethylene-di-thioketals of various carbonyl compounds (formaldehyde, acetaldehyde, acetone and the cyclanones with 5 to 10 carbon atoms) have been investigated. In the frequency region $900 \dots 300\text{ cm}^{-1}$ a number of commonly occurring bands were found, which are considered as characteristic for the thioketale ringsystem. For the simplest member of the series, trimethylenedisulfide, a partial assignment of the fundamentals is given, which also supports the assignment for the investigated given thioketals in general. The spectra favour rather clearly the assumption of a non planar skeleton, although no distinction has been possible between symmetries C_2 , C_s or C_1 . However the most important conformer has probably symmetry C_2 .

Laboratorium für physikal. Chemie der ETH Zürich

243. Über die Oxydation von Fe_3O_4 zu γ - und α - Fe_2O_3 .

Die differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Verfolgung des Reaktionsablaufes an künstlichen Formen von Fe_3O_4

von K. Egger¹⁾ und W. Feitknecht

(24. VIII. 62)

I. Einleitung

Das Problem der Oxydation künstlicher Magnetite war seit der Entdeckung der Existenz eines «oxydierten Magnetiten» (γ - Fe_2O_3) durch ROBBINS²⁾ und den ersten Vorschriften zur Herstellung künstlicher Magnetite³⁾ wiederholt Gegenstand von Untersuchungen und hat heute wegen seiner Bedeutung bei der Korrosion und Passivität von Eisen und der Verwendung von Fe_3O_4 und γ - Fe_2O_3 auf Grund ihrer magnetischen Eigenschaften ein weites Interesse gefunden.

¹⁾ Zurzeit Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif. USA.

²⁾ J. ROBBINS, Chem. News 7, 11 (1859).

³⁾ J. LE FORT, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 34, 489 (1852); A. KAUFMANN, Z. Elektrochem. 7, 733 (1900–1901).