

Die Schwingungsspektren einiger di- und tri-halogen substituierter Pyrimidine und *s*-Triazine

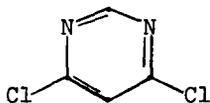
E. ALLENSTEIN, P. KIEMLE [1], E. SCHLIPF [2] und W. PODSZUN
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, W. Germany

(Received 14 February 1977)

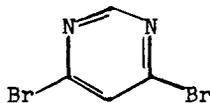
Abstract—The i.r. and Raman spectra of 4,6-dihalogenpyrimidin, 2,4-dihalogen-*s*-triazin, 2,4,6-trihalo-pyrimidin and 2,4,6-trihalo-*s*-triazin (halogen = Cl, Br) have been recorded from 100–4000 cm⁻¹. A complete set of assignments for the fundamental vibrations for all compounds is given, basing on C_{2v}-resp. D_{3h}-symmetry.

1. EINLEITUNG

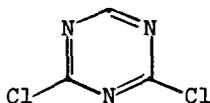
In früheren Arbeiten diskutierten wir die Schwingungsspektren methylsubstituierter Pyrimidine und *s*-Triazine [3] sowie von 2-Halogenpyrimidinen [4]. Als Fortsetzung und vorläufiger Abschluß dieser spektroskopischen Untersuchungen wird in dieser Arbeit über folgende, zum Teil auf neuen Wegen synthetisierten, symmetrisch substituierte Di- und Trihalogenpyrimidine und -*s*-Triazine berichtet, deren Spektren bisher nicht oder nur unvollständig zugeordnet worden sind. Die erhaltenen Datensätze halogensubstituierter stickstoffhaltiger Heterocyclus sind für eine sinnvolle Auswertung der später zu diskutierenden "Salze" dieser Verbindungen [1, 2, 5] unerlässlich. Bis jetzt waren Arbeiten über 2,4,6-Trifluorpyrimidin [6] und -*s*-Triazin [7], über 2,4,6-Trichlorpyrimidin [8] sowie über Cyanurchlorid [9, 10] bekannt, die als Vergleichsmaterial für die bisher noch nicht vermessenen Verbindungen I–VI herangezogen wurden:



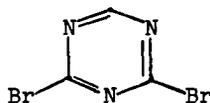
I



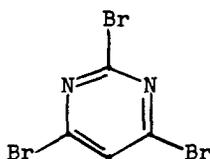
II



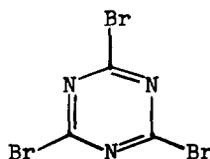
III



IV



V



VI

2. EXPERIMENTELLES

4,6-Dichlor- und 4,6-Dibrompyrimidin (I und II) wurden in Analogie zu dem von FEIT und TEUERSTEIN [11] und GOLDING und SENEAR [12] angegebenen Verfahren durch Umsetzung von 4,6-Dihydroxypyrimidin mit POCl₃ beziehungsweise POBr₃ dargestellt. Die Synthese von 2,4,6-Tribrompyrimidin erfolgte nach der Vorschrift von GOLDING [12]. 2,4-Dichlor-*s*-triazin erhielten wir in guten Ausbeuten durch die Umsetzung von 2,4-Dihydroxy-*s*-triazin mit PCl₅ bei 180° im Autoklaven. 2,4-Dibrom- und 2,4,6-Tribrom-*s*-triazin konnte durch Halogenaustausch aus den entsprechenden Chlorderivaten mit überschüssigem HBr in Methylenchlorid erhalten werden. Alle Verbindungen lassen sich durch Sublimation im Hochvakuum reinigen. Ihre Reinheit wurde durch Elementaranalyse, gaschromatographisch und mit Hilfe der Protonenresonanzspektren überprüft, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Im folgenden sind die Festpunkte und Analysenwerte der neu synthetisierten Verbindungen angegeben:

4,6-Dibrompyrimidin (II) C₄H₂N₂Br₂ Fp. 50°

ber.: C 20,20 H 0,85 N 11,78 Br 67,18

gef.: C 20,09 H 0,92 N 11,70 Br 67,07

2,4-Dibrom-*s*-triazin (IV) C₃HN₃Br₂ Fp. 144°

ber.: C 15,08 H 0,42 N 17,59 Br 66,90

gef.: C 15,06 H 0,42 N 17,55 Br 66,87

Für die Aufnahme der Schwingungsspektren standen ein IR-Gerät, Perkin-Elmer PE-457, und ein Raman-Spektrophotometer der Firma Coderg, PHO, zur Verfügung; zur Anregung verwendeten wir die blaugrüne 4880 Å-Linie eines Argon-Lasers. Die Spektren wurden als Festsubstanzen bzw. Schmelzen oder als Lösungen in CCl₄ und Benzol aufgenommen.

3. SCHWINGUNGSSPEKTREN

3.1. Cyanurbromid (VI)

In der Reihe der 2,4,6-Trihalogen-*s*-triazine sind bisher ausführliche Untersuchungen nur am Fluor- und Chlorderivat vorgenommen worden. Für beide Verbindungen konnte eine Struktur der Symmetrie D_{3h} zweifelsfrei nachgewiesen werden und es sind auch für das Bromhomologe (VI) keine Anzeichen für eine Konfiguration geringerer Symmetrie zu erkennen. Nach der Theorie ergeben sich folgende IR- und/oder Raman-aktiven Vibrationen: in der C₃N₃-Ebene:

Tabelle I. NMR-Daten

	δ_{CH}^* [ppm]	J [Hz]
4.6-Dichlorpyrimidin (I)	7,44(d) 8,80(d)	1
4.6-Dibrompyrimidin (II)	7,78(d) 8,72(d)	1,1
2.4-Dichlor-s-triazin (III)	8,90	
2.4-Dibrom-s-triazin (IV)	8,75	
2.4.6-Tribrompyrimidin (V)	7,77	

* $^1\text{H-NMR}$ 1-M in CDCl_3 mit TMS als internem Standard (d) = Dublett.

$3 A_1'$ (*ia, p*); $2 A_2'$ (*ia, v*); $5 E'$ (*a, dp*) und aus der C_3N_3 -Ebene: $2 A_2''$ (*a, v*), $2 E''$ (*ia, dp*).

In Tabelle 2 sind die Zahlenwerte der IR- und

sität und ihres Depolarisierungsgrades im Ramanpektrum eindeutig identifizieren. Es handelt sich dabei um die Ringpulsation (ν_6) und zwei Schwingungen ν_3

Tabelle 2. IR- und Ramanspektrum von Cyanurbromid

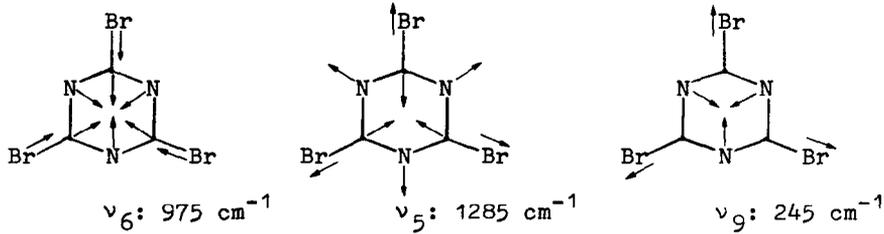
Zuordnung/Klasse	IR	Raman
$\nu_{3,19}$ [ν_{Ring}] E'	1465*sst	{1470 (17) 1464 (18)}
$\nu_5 + \nu_{10,27}$	1400 ss	1401 (0)
$\nu_6 + \nu_{8,25}$	1350 ss	
$\nu_{4,21}$ [ν_{Ring}] E'	1255 st	1252 (5)
ν_5 [δ_{Ring}] A_1'		1238 p (12)
$\nu_6 + \nu_9$	1220 s-m	1220 (1)
ν_6 [Ringpuls.] A_1'		975 p (31)
$\nu_{8,25} + \nu_{11,16}$	830 s-m	833 (0)
$\nu_{7,24}$ [δ_{Ring}] E'	799 st	799 (2)
ν_{15} [γ_{Ring}] A_2''	785 m	786 (1)
$\nu_{11,16} + \nu_{10,27}$		620 (2)
$\nu_{11,16}$ [γ_{Ring}] E''		456 (4)
$\nu_{8,25}$ [$\nu_{\text{C-Br}}$] E'	378 ss	383 (19)
Oberton		279 (5)
ν_9 [$\nu_{\text{C-Br}}$] A_1'		245 p (65)
Oberton		181 (4)
$\nu_{10,27}$ [$\delta_{\text{C-Br}}$] E'		166 (28)
$\nu_{12,17}$ [$\gamma_{\text{C-Br}}$] E''		139 (100)

* Angaben in cm^{-1} ; in den Tabellen bedeuten: sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert.

+ = Frequenz wurde mehrmals zugeordnet.

Ramanfrequenzen des Cyanurbromids zusammen mit den Zuordnungen angegeben. Die drei Schwingungen der Klasse A_1 lassen sich aufgrund ihrer hohen Inten-

und ν_9 , die neben Ringschwingungscharakter einen mehr oder weniger hohen C-Br-Valenzschwingungscharakter besitzen:

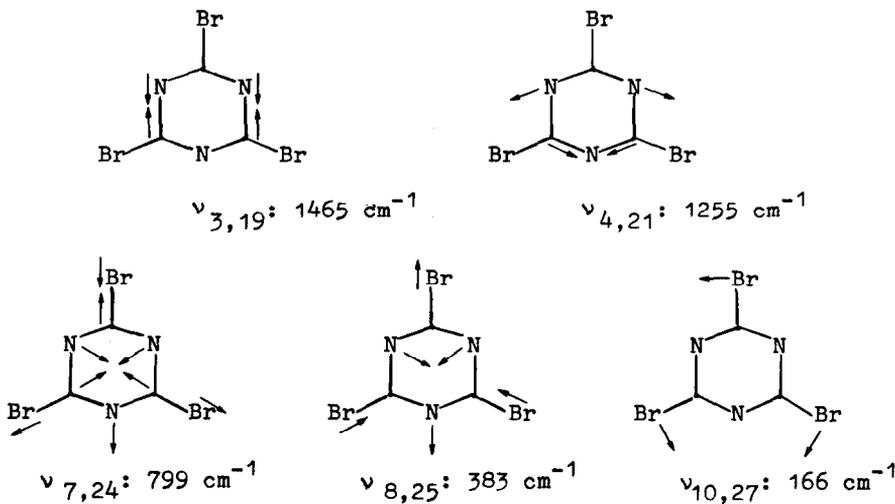


Die beiden Schwingungen $\nu_{3,19}$ und $\nu_{4,21}$ der Klasse E' sind die stärksten Absorptionen im IR und besitzen überwiegend Ringvalenzcharakter, der Vergleich (s. Abb. 1) mit den Spektren der leichteren Homologen zeigt aber, daß diese Schwingungen ebenfalls beträchtlich durch die Art der Liganden beeinflusst werden und somit nur bedingt als "reine" Ringvalenzen bezeichnet werden dürfen.

Die drei übrigen Absorptionen der Klasse E' sind die Gegentakt-C-Br-Deformation $\nu_{10,27}$ sowie zwei Schwingungen $\nu_{7,24}$ und $\nu_{8,25}$, die als Mischung von Ringdeformations- und asymmetrischer C-Br-Valenz anzusehen sind:

Ringes beziehungsweise der Brom-Substituenten. Die mit 786 cm^{-1} frequenzhöchste und im IR auch intensivste Bewegung dieser Art ordnen wir der Ringdeformation ν_{15} (A_2'') zu; sie ist—unabhängig von der Art und Anzahl der Substituenten—von bemerkenswerter Lagekonstanz und kann zusammen mit der Ringpulsation ν_6 als charakteristische Schwingung aromatischer Sechsringmoleküle bezeichnet werden.

Im Gegensatz dazu zeigt die Ring-Br-Deformation $\nu_{11,16}$ der Klasse E'' eine überaus starke Abhängigkeit von der Art des Substituenten; sie kann deshalb mit der zugehörigen Valenz ν_8 als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der einzelnen Trihalogen-s-tri-



Bei den Schwingungen der Klassen A_2'' und E'' handelt es sich um "out-of-plane"-Deformationen des

azine in Betracht gezogen werden. Von den beiden verbleibenden Deformationen ν_{18} und $\nu_{12,17}$ ist nur

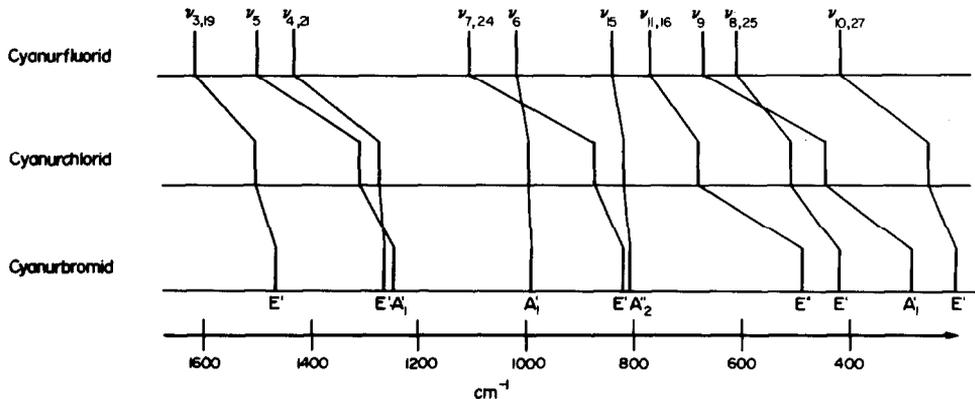
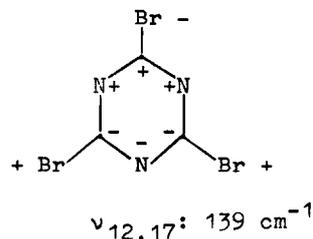
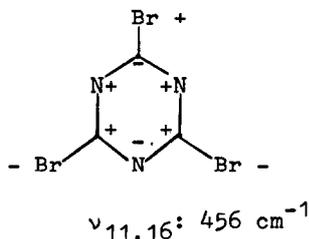
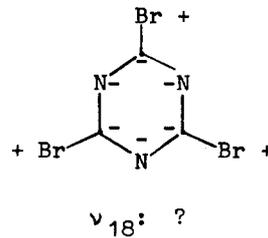
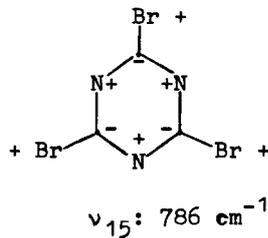


Abb. 1. Strichdiagramm der Grundschwingungen der 2.4.6-Trihalogen-s-triazine.

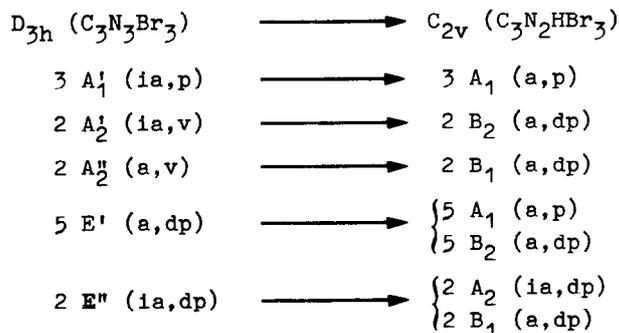
die Bewegung der Klasse E'' bei 139 cm^{-1} im RE gefunden worden, die zweite A_2'' -Schwingung konnte aufgrund begrenzter Meßmöglichkeit nicht lokalisiert werden:



Die getroffene Zuordnung wird durch den Vergleich mit den Zuordnungen des Cyanurfluorids [7] und des Cyanurchlorids [10] bestätigt. Die Änderungen der Frequenzlage entsprechender Schwingungen ist im Strichdiagramm Abb. 1 dargestellt.

3.2. 2.4.6-Tribrompyrimidin (V)

Neben den Spektren der entsprechend substituierten leichteren Trihalogenhomologen bietet sich für den spektroskopischen Vergleich das Cyanurbromid an, das trotz der höheren Symmetrie eine sehr enge Verwandtschaft erkennen läßt. Die Symmetrierniedrigung von D_{3h} ($C_3N_3Br_3$) nach C_{2v} (für $C_3N_2HBr_3$) führt wegen der Aufhebung der Entartung zwangsläufig zu einer größeren Zahl von Schwingungen, deren Aktivitäten folgendem Korrelationsschema entnommen werden können:



Zusätzlich sind im Schwingungsspektrum von V drei CH-Valenzbeziehungswise Deformationsbewegungen zu berücksichtigen, die im Cyanurbromid kein Pendant aufweisen ($\nu_1, \nu_{13}, \nu_{22}$). Schwingungsklassen A_1 und B_2 :

Die hochsymmetrischen Schwingungen ν_5, ν_6 und ν_9 der Klasse A_1 liegen bei ähnlichen Wellenzahlen wie die entsprechenden Vibrationen der Klasse A_1' , des Cyanurbromids. Das Strichdiagramm (Abb. 2) der

Trihalogen-pyrimidinreihe läßt klar den hohen α -sensitiven Charakter der Valenzen ν_5 und ν_9 , bzw. die geringe Substituentenabhängigkeit der Pulsation erkennen.

Etwas überraschend ist, daß von diesen drei Bewegungen in der Reihe Cyanurbromid—Tribrombenzol [13] nur die Valenz ν_5 einen deutlichen Frequenzgang (Verringerung um 120 cm^{-1}) zeigt, was wohl auf eine merkliche Variation der Kopplungsverhältnisse bei zunehmender Zahl von Ringstickstoffatomen zurückzuführen sein dürfte.

Mit Ausnahme der CH-Valenz ν_1 sind alle übrigen Vibrationen der Klasse A_1 durch Aufspaltung der entarteten Schwingungen der Klasse E' des Cyanurbromids entstanden. Sie sind zweckmäßigerweise zusammen mit den Schwingungen der Klasse B_2 zu betrachten. Während die zusammengehörenden Ringvalenz- bzw. Deformationsbewegungen ν_3 und ν_{19}, ν_4

und ν_{21} bzw. ν_8 und ν_{25} Aufspaltungen von nur 10 bis 15 cm^{-1} zeigen, weisen die Schwingungen ν_7 und ν_{24} eine Frequenzdifferenz von etwa 120 cm^{-1} auf, was mit einiger Sicherheit auf eine im hochsym-

Tabelle 3. IR- und Ramanspektrum von 2.4.6-Tribrompyrimidin

Zuordnung/Klasse		RE	IR
ν_1 [ν_{CH}]	A ₁	3112	3110 s
Oberton			2960 s
Oberton			2925 s
Oberton			2852 ss
ν_3 [ν_{Ring}]	A ₁	1524	1520 Sch
ν_{19} [ν_{Ring}]	B ₂	1504	1508 sst
ν_{20} [ν_{Ring}]	B ₂		1362 m
Oberton			1337 s
ν_4 [ν_{Ring}]	A ₁	1268	1266 Sch
ν_{21} [ν_{Ring}]	B ₂	1254	1255 sst
ν_5 [δ_{Ring}]	A ₁	1190	1185 s
ν_{22} [δ_{CH}]	B ₂		1095 m
Oberton			1012 s
ν_6 [Ringpuls.]	A ₁	973	970 ss
ν_{13} [γ_{CH}]	B ₁		850 s-m
ν_{24} [δ_{Ring}]	B ₂		784 m
ν_{15} [γ_{Ring}]	B ₁	756	759 m
ν_7 [δ_{Ring}]	A ₁	672	668 ss
ν_{16} [γ_{Ring}]	B ₁		583 s
ν_{26} [δ_{C-Br}]	B ₂		395 ss
ν_8 [ν_{C-Br}]	A ₁	362	
ν_{25} [ν_{C-Br}]	B ₂	352	350 ss
ν_9 [ν_{C-Br}]	A ₁	240	

metrischen Cyanurbromid ausgeprägte Kombination von Ringdeformations- und C-Br-Valenzcharakter schließen läßt, eine starke Kopplung also, die im Tribrompyrimidin nicht in diesem Umfang erhalten bleibt.

Für die Ringschwingungen ν_{20} treffen wir die Zuordnung bei 1362 cm^{-1} . Die entsprechende Schwingung ist im Cyanurbromid inaktiv, sie wurde jedoch im HSbCl₆-Salz des Cyanurbromids bei 1405 cm^{-1} und beim HSbCl₆-Salz des Cyanurchlorids bei 1415 cm^{-1} gefunden. Schwingungsklassen A₂ und B₁:

Bei den fünf Schwingungen der Klasse B₁ handelt es sich um die bereits erwähnte γ_{CH} -Schwingung ν_{13} sowie um zwei Ring-out-of-plane-Deformationen ν_{15} und ν_{16} , denen wir die Absorptionen bei 850 cm^{-1} , 759 cm^{-1} und bei 583 cm^{-1} zuordnen. Die beiden C-Br-Deformationen der Klasse B₁ und die beiden Schwingungen der Klasse A₂ können nicht zweifelsfrei lokalisiert werden.

Tabelle 3 enthält die IR- und Ramanfrequenzwerte des 2.4.6-Tribrompyrimidins mit den Zuordnungen.

Im Strichdiagramm Abb. 2 ist der Verlauf der Grundschwingungen der 2.4.6-Trihalogenpyrimidine wiedergegeben.

3.3. 2.4-dihalogensubstituierte s-Triazine und 4.6-dihalogensubstituierte Pyrimidine

Die Verbindungen I–IV gehören der Punktgruppe C_{2v} an; für den spektroskopischen Vergleich bieten sich u.a. die Daten der Dihalogenpyridine und-Benzole besonders an.

Schwingungsklassen A₁ und B₂. Der Bereich von 1250 bis 1600 cm^{-1} zeigt in den Spektren aller hier zu besprechenden Verbindungen fünf Absorptionen, die als Grundschwingungen mit überwiegender Ringvalenzcharakter zu bezeichnen sind. Dabei lassen sich die beiden Schwingungen der Klasse A₁, ν_3 1500 – 1540 cm^{-1} und ν_4 1260 – 1300 cm^{-1} durch ihre Intensität und ihre Polarisationsverhältnisse im Ramanpektrum eindeutig zuordnen. Die beiden eng verwandten Schwingungen der Klasse B₂, ν_{19} und ν_{21} ,

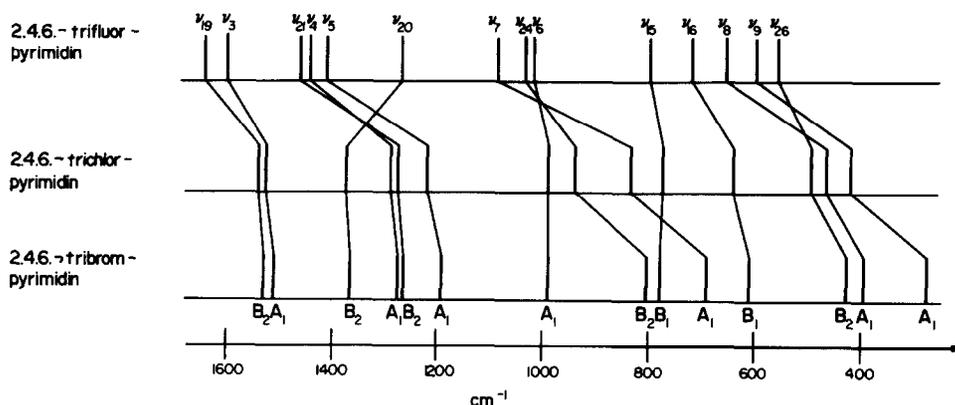
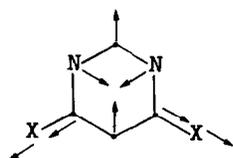


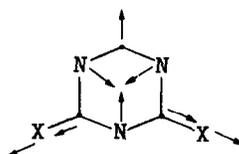
Abb. 2. Strichdiagramm der Grundschnwingungen der 2.4.6-Trihalogenpyrimidine.

sind den Vibrationen ν_3 und ν_4 eng benachbart. Damit verbleibt für ν_{20} ein Bereich von $1375\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$. Dies deckt sich zwar nicht mit den für die entsprechenden Dihalogenderivate des Benzols [14] und Pyridins [15] angegebenen Werten (Bereich von $1240\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) steht aber sehr gut im Einklang mit der von uns für Tribrompyrimidin sowie für das protonierte Cyanurchlorid oder Cyanurbromid getroffenen Zuordnung. Die Ringpulsation ν_6 zeigt, wie

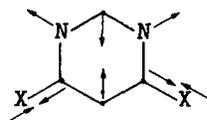
schon im vorherigen Kapitel beobachtet, keine markante Änderung bei der Variation der Liganden oder des 6-Ringaromaten. Dagegen müssen die Schwingungen ν_5 , ν_8 , ν_9 und ν_{10} als besonders "X-sensitiv" bezeichnet werden, wobei ν_9 als wichtigste dieser Bewegungen der C-Halogen-Gleichtaktvalenz zuzuordnen ist. Zum besseren Verständnis sind im folgenden die vereinfachten Schwingungsbilder dieser Vibrationen für die Verbindungen I-IV skizziert:



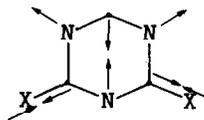
$$\begin{aligned} \nu_5: X = \text{Cl} & 1180\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & (1144\text{ cm}^{-1}) \\ & (1153\text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$



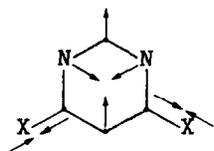
$$\begin{aligned} \nu_5: X = \text{Cl} & 1217\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 1184\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



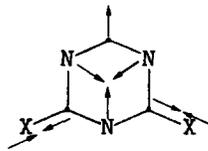
$$\begin{aligned} \nu_8: X = \text{Cl} & 730\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 710\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



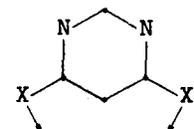
$$\begin{aligned} \nu_8: X = \text{Cl} & 737\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 714\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



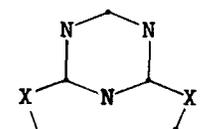
$$\begin{aligned} \nu_9: X = \text{Cl} & 411\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 294\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_9: X = \text{Cl} & 430\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 304\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_{10}: X = \text{Cl} & 160\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 150\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_{10}: X = \text{Cl} & 188\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br} & 155\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Tabelle 4. IR- und Ramanspektren von 4.6-Dichlorpyrimidin (I) und 4.6-Dibrompyrimidin (II)

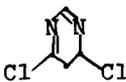
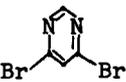
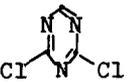
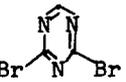
Zuordnung/Klasse	4.6-Dichlorpyrimidin		4.6-Dibrompyrimidin	
	IR	RE	IR	RE
Oberton	3118 s			
ν_1 [ν_{CH}] A ₁	3100 s	3090 p(6)	3100 m	3107 (12)
ν_2 [ν_{CH}] A ₁	3050 s	3045 p(6)	3070 Sch	3074 (7)
Oberton			3012 s	3025 (2)
Oberton			2982 s	
ν_3 [ν_{Ring}] A ₁	1545 sst	1544 dp(4)	1532 sst	1532 (7)
ν_{19} [ν_{Ring}] B ₂	1535 Sch	1538 Sch	1523 sst	1522 (8)
ν_{20} [ν_{Ring}] B ₂	1435	1428 (1)	1424 st-sst	1425 (0)
Oberton			1398 m	
ν_{21} [ν_{Ring}] B ₂	1300 Sch	1300 Sch	1298 Sch	
ν_4 [ν_{Ring}] A ₁	1293 st	1292 dp(5)	1280 st	1278 (7)
Oberton			1216 m	
ν_{22} [δ_{CH}] B ₂	1195 s	1197 (1)	1175 s-m	1165 (2)
ν_5 [δ_{Ring}] A ₁	1177 s-m	1180 p(10)	{1155 m-st* 1145 m-st	{1153 (9) 1144 (4)
ν_{23} [δ_{CH}] B ₂	1089 m-st	1095 dp(1)	1085 st	1089 (2)
ν_6 [Ringpuls.] A ₁	986 s-m	990 p(100)	981 m-st	984 (100)
ν_{13} [ν_{CH}] B ₁	861 s-m	860 dp(0)	870 Sch	
ν_{14} [ν_{CH}] B ₁	850 Sch		857 m-st	856 (0)
ν_{24} [δ_{Ring}] B ₂	810 s		785 s	
ν_{15} [ν_{Ring}] B ₁	752 s-m	753 dp	752 st	750 (3)
ν_8 [δ_{Ring}] A ₁	730 m	730 p(33)	712 st	710 (12)
Oberton		604 p(2)		580 (0)
ν_{11} [ν_{Ring}] A ₂		552 (0)		355 Sch
Oberton			495 s	
ν_{25} [ν_{C-Hal}] B ₂	443 m	449 dp(20)	356 ss	360 (10)
ν_{26} [δ_{C-Hal}] B ₂		422 dp(5)	328 s	325 (33)
ν_9 [ν_{C-Hal}] A ₁	410 ss	411 p(35)		294 (96)
ν_{16} [ν_{Ring}] B ₁		394 dp(9)	429 st	434 (0)
Oberton				224 (4)
ν_{12} [ν_{C-Hal}] A ₂		212 dp(19)		208 (18)
ν_{10} [δ_{C-Hal}] A ₁		160 p(20)		150 (48)
ν_{17} [ν_{C-Hal}] B ₁				142 Sch

* Fermiresonanzaufspaltung.

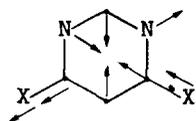
Tabelle 5. IR- und Ramanspektren von 2.4-Dichlor-s-triazin (III) und 2.4-Dibrom-s-triazin (IV)

Zuordnung/Klasse	2.4-Dichlor-s-triazin		2.4-Dibrom-s-triazin		
	IR	RE	IR	RE	
ν_1 [ν_{CH}]	A ₁	3075 ss	3082 p(13)	3075 s	3076 (9)
Oberton			3014 p(4)		
Oberton			2895 (1)		
Oberton			1593 dp(1)		
ν_3 [ν_{Ring}]	A ₁	1522 sst	1520 p(16)	1504 sst	1503 (8)
ν_{19} [ν_{Ring}]	B ₂	1506 sst	1502 dp(2)	1493 sst	1495 (8)
Oberton		1395 m	1395 (0)	1406 m	1410 (0)
ν_{20} [ν_{Ring}]	B ₂	1388 sst	1390 (0)	1377 sst	1374 (0)
ν_{21} [ν_{Ring}]	B ₂	1280 m	1276 (0)	1272 st	1269 (0)
ν_4 [ν_{Ring}]	A ₁	1270 m-st	1265 p(2)	1264 m-st	1262 (0)
ν_5 [δ_{Ring}]	A ₁	1220 st	1217 p(30)	1186 m	1184 (7)
ν_{22} [δ_{CH}]	B ₂	1198 s-m		1198 st	1201 (5)
ν_6 [Ringpuls.]	A ₁	979 ss	975 p(100)	980 ss	984 (100)
Oberton		895 s			
ν_{13} [γ_{CH}]	B ₁	852 m	852 p(5)	845 ss	
ν_{24} [δ_{Ring}]	B ₂	838 m-st		810 s	
ν_{15} [γ_{Ring}]	B ₁	795 m		785 st	784 (0)
ν_8 [δ_{Ring}]	A ₁	737 m-st	737 p(38)	713 m-st	714 (22)
ν_{25} [$\nu_{\text{C-Hal}}$]	B ₂	470 ss	470 dp(2)	386 s	388 (12)
ν_9 [$\nu_{\text{C-Hal}}$]	A ₁	430 s	430 p(60)		304 (75)
ν_{26} [$\delta_{\text{C-Hal}}$]	B ₂		405 Sch		340 (26)
ν_{16} [γ_{Ring}]	B ₁	410 ss	410 dp(3)	414 s	418 (2)
ν_{11} [γ_{Ring}]	A ₂				325 Sch
ν_{12} [$\gamma_{\text{C-Hal}}$]	A ₂		212 p(6)		
ν_{10} [$\delta_{\text{C-Hal}}$]	A ₁		188 p(23)		155 (52)
ν_{17} [$\gamma_{\text{C-Hal}}$]	B ₁		178 dp(22)		166 (11)

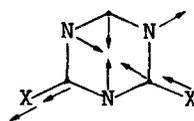
Tabelle 6. Vergleich der Eigenschwingungen von 4,6-Dichlor- (I), 4,6-Dibrompyrimidin (II), 2,4-Dichlor- (III) und 2,4-Dibrom-s-triazin (IV)

						
		I	II	III	IV	
ν_1	ν_{CH}	3090	3100	3082	3076	
ν_2	ν_{CH}	3045	3074	-	-	
ν_3	ν_{Ring}	1538	1532	1520	1503	
ν_4	ν_{Ring}	1300	1278	1265	1262	Klasse A ₁
ν_5	δ_{Ring}	1180	{1144 1153}	1217	1184	
ν_6	Ringpuls.	990	984	975	984	
ν_8	δ_{Ring}	730	710	737	714	
ν_9	$\nu_{\text{C-Hal}}$	411	294	430	304	
ν_{10}	$\delta_{\text{C-Hal}}$	160	150	188	155	
ν_{11}	γ_{Ring}	552	355	470	325	Klasse A ₂
ν_{12}	$\gamma_{\text{C-Hal}}$	212	208	222	?	
ν_{13}	γ_{CH}	860	870	852	845	
ν_{14}	γ_{CH}	850	856	-	-	
ν_{15}	γ_{Ring}	753	752	795	785	Klasse B ₁
ν_{16}	γ_{Ring}	394	434	410	418	
ν_{17}	$\gamma_{\text{C-Hal}}$	160	142	178	166	
ν_{19}	ν_{Ring}	1544	1522	1502	1495	
ν_{20}	ν_{Ring}	1428	1425	1390	1374	
ν_{21}	ν_{Ring}	1292	1298	1280	1272	
ν_{22}	δ_{CH}	1197	1165	1198	1198	Klasse B ₂
ν_{23}	δ_{CH}	1089	1089	-	-	
ν_{24}	δ_{Ring}	810	785	838	810	
ν_{25}	$\nu_{\text{C-Hal}}$	449	360	470	388	
ν_{26}	$\delta_{\text{C-Hal}}$	422	325	405	340	

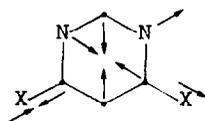
Im Bereich unter 1250 cm^{-1} werden neben den C-H-Deformationen drei Schwingungen der Klasse B_2 erwartet. Es sind dies die Ringdeformation ν_{24} und die beiden stark substituentenabhängigen Schwingungen ν_{25} und ν_{26} mit überwiegender C-Halogen-Valenz- bzw. Deformationscharakter:



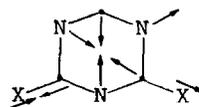
$$\begin{aligned} \nu_{24}: X = \text{Cl } 810\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br } 795\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



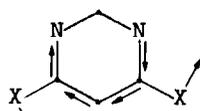
$$\begin{aligned} \nu_{24}: X = \text{Cl } 838\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br } 810\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



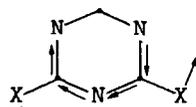
$$\begin{aligned} \nu_{25}: X = \text{Cl } 449\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br } 360\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_{25}: X = \text{Cl } 470\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br } 388\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_{26}: X = \text{Cl } 422\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br } 325\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \nu_{26}: X = \text{Cl } 405\text{ cm}^{-1} \\ X = \text{Br } 340\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Schwingungsklassen A_2 und B_1 . Die beiden γ_{CH} -Schwingungen ν_{13} und ν_{14} sind durch ihre Lage im Bereich um 850 cm^{-1} eindeutig zu identifizieren. Ebenso sicher erscheint uns die Zuordnung der sehr lagekonstanten und im IR-Spektrum sehr intensiven "out-of-plane"-Ringdeformation ν_{15} .

Die übrigen in Tabelle 6 angegebenen Zuordnungen

Die Strichdiagramme Abb. 3 und 4 zeigen die spektroskopische Verwandtschaft gleichsubstituierter Dihalogenbenzole, -pyridine, -pyrimidine und -s-triazine.

Anerkennung—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

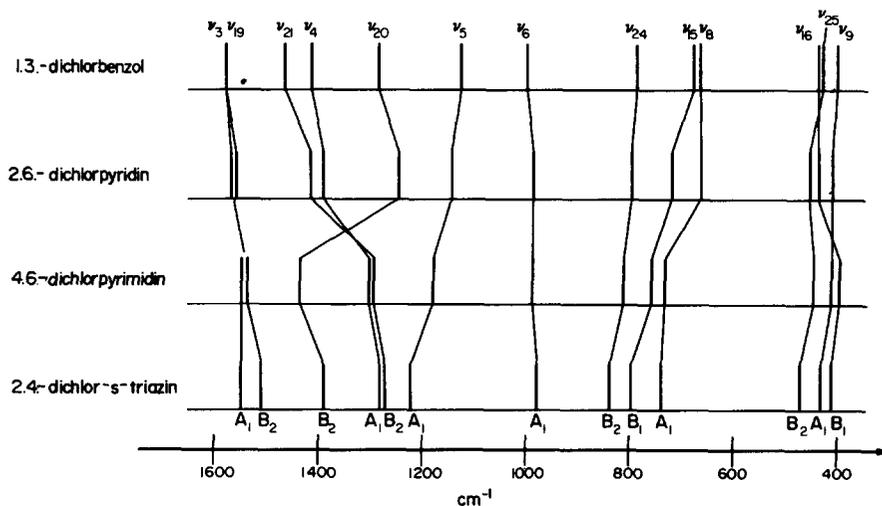


Abb. 3. Strichdiagramm der Grundschnwingungen von 1,3-Dichlorbenzol, 2,6-Dichlorpyridin, 4,6-Dichlorpyrimidin und 2,4-Dichlor-s-triazin.

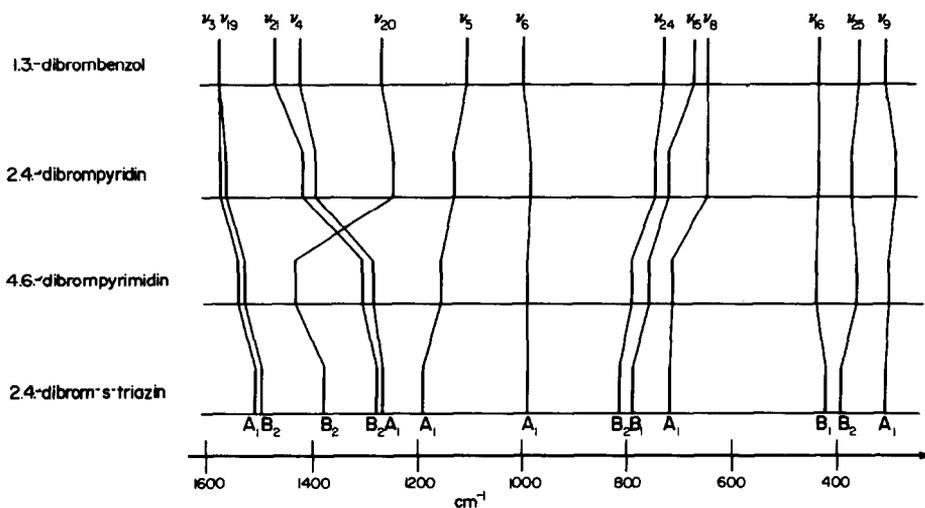


Abb. 4. Strichdiagramm der Grundschnwingungen von 1,3-Dibrombenzol, 2,6-Dibrompyridin, 4,6-Dibrompyrimidin und 2,4-Dibrom-s-triazin.

LITERATUR

- [1] P. KIEMLE, Teil der Dissertation Universität Stuttgart (1976).
- [2] E. SCHLIPF, Teil der Dissertation Universität Stuttgart (1976).
- [3] E. ALLENSTEIN, W. PODSZUN, P. KIEMLE, H.-J. MAUK, E. SCHLIPF und J. WEIDLEIN, *Spectrochim. Acta* **32A**, 777 (1976).
- [4] E. ALLENSTEIN, P. KIEMLE und W. PODSZUN, *Spectrochim. Acta* (im Druck).
- [5] W. PODSZUN, Dissertation Universität Stuttgart (1974).
- [6] R. T. BAILEY und D. STEELE, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2989 (1967).
- [7] J. E. GRIFFITHS und D. E. IRISH, *Can. J. Chem.* **42**, 690 (1964).
- [8] R. T. BAILEY und D. STEELE, *Spectrochim. Acta* **25A**, 219 (1969).
- [9] J. C. LORQUET, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* **29**, 298 (1960).
- [10] D. M. THOMAS, J. B. BATES, A. BANDY und E. R. LIPPINCOTT, *J. Chem. Phys.* **53**, 3698 (1970).
- [11] B. A. FEIT und A. TEUERSTEIN, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 295 (1974).
- [12] D. R. V. GOLDING und A. E. SENEAR, *J. Org. Chem.* **12**, 293 (1947).
- [13] J. H. S. GREEN, D. J. HARRISON und W. KYNASTON, *Spectrochim. Acta* **27A**, 793 (1971).
- [14] J. H. S. GREEN, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1523 (1970).
- [15] J. H. S. GREEN, D. J. HARRISON und M. R. KIPPS, *Spectrochim. Acta* **29A**, 1177 (1973).