

Die Schwingungsspektren methylsubstituierter Pyrimidine und *s*-Triazine

E. ALLENSTEIN, W. PODSZUN, P. KIEMLE, H.-J. MAUK, E. SCHLIPF und J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart D-7000 Stuttgart-80;
Pfaffenwaldring 55, Germany

(Received 17 March 1975)

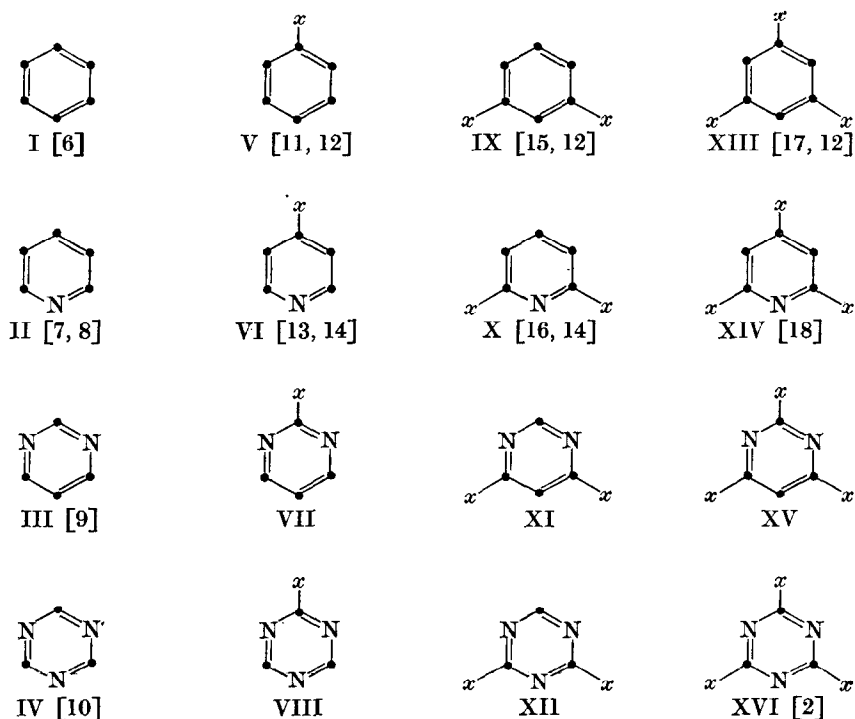
Abstract—The i.r. and Raman spectra of mono-, di- and trimethyl-pyrimidine and of mono- and dimethyl-*s*-triazine have been recorded using solutions in benzene and CCl₄, from 100–4000 cm⁻¹ and bonds have been assigned. These spectroscopic data are compared with those of the methyl-substituted derivatives of benzene and pyridine. In addition, a universal assignment of the skeletal vibrations for all compounds is given. A new method of synthesis for 2, 4-di-methyl-*s*-triazine is reported.

EINLEITUNG

Im Rahmen der Untersuchungen an Lewissäure-Addukten und HX-Salzen des Trimethyl-*s*-triazins [1] war für die schwingungsspektroskopische Charakterisierung der verschiedenen Produkte das Schwingungsspektrum des Grundkörpers [2] von großer Bedeutung. Nach den schon vor einiger Zeit publizierten Ergebnissen an vergleichbaren Addukten bzw. Salzen des *s*-Triazins [3] sind derartige Untersuchungen neuerdings auf die Mono- und Dimethyl-derivate des Triazins und auf

einige aromatische Sechsringsysteme mit zwei oder nur mehr einem Ring-Stickstoffatom ausgedehnt worden [4, 5]. Für die Diskussion der registrierten IR- und Ramanspektren der jeweils erhaltenen Derivate sind erneut die spektroskopischen Daten der Grundkörper unerlässlich, doch war dabei nur zum Teil auf exaktes Literaturmaterial zurückzugreifen.

Die aus diesem Grunde aufgenommenen und in dieser Arbeit diskutierten Schwingungsspektren des Mono- und Dimethyl-*s*-triazins sowie des



Mono-, Di- und Trimethylpyrimidins können als spektroskopisches Grundgerüst der später an anderer Stelle geschilderten Untersuchungen an Derivaten der genannten aromatischen Ringsysteme angesehen werden.

Diese 5 Grundkörper lassen sich zwanglos in eine Palette von insgesamt 16 nahe verwandten Verbindungen einordnen (I–XVI, $x = \text{CH}_3$), wobei die spektroskopisch schon eingehend untersuchten Produkte (in der Zusammenstellung mit Literaturzitaten versehen) als hervorragendes Vergleichsmaterial für die bislang nicht vermessenen Glieder anzusehen sind.

In der Zusammenstellung ist die Verwandtschaft der Einzelglieder innerhalb einer Spalte (z.B. I bis IV usw.) zweifellos größer, als in einer Reihe (z.B. I, V, IX, XIII usw.), so daß der Spektrenvergleich sinnvollerweise nach Spalten vorgenommen werden soll. Erwähnt sei noch, daß die Palette streng genommen unvollständig ist, da bei den Mono-, Di- und Trimethylderivaten des Pyridins bzw. Pyrimidins nur die bezüglich der Symmetrie direkt mit den Endgliedern der Reihen und Spalten vergleichbaren Isomeren

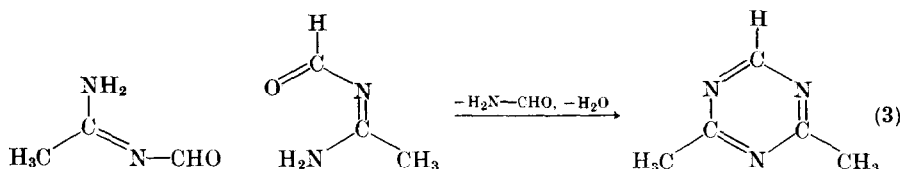
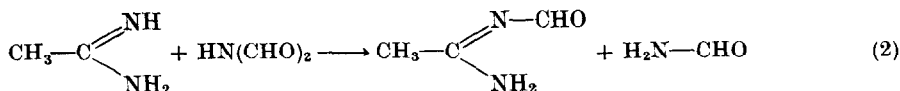
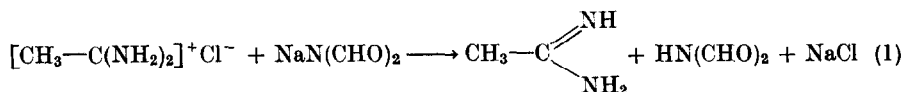
ausgewählt wurden, so daß z.B. das 3,5-Lutidin oder das 2,4-Dimethylpyrimidin bei den gemeinsamen Betrachtungen ausgeklammert worden ist, auch wenn keine markanten spektroskopischen Unterschiede zu den angeführten Produkten erwartet werden müssen [14].

EXPERIMENTELLES

Die vermessenen Pyrimidinderivate VII, XI und XV wurden analog der erprobten Vorschrift von R. M. WAGNER und C. JUTZ [19] hergestellt und gereinigt. Auch die Gewinnung des Monomethyl-*s*-triazins VIII ist schon erwähnt worden [20], allerdings fällt die Verbindung stets im Gemisch mit XII und XVI an, weshalb bisher von einer genaueren Untersuchung abgesehen werden mußte. Uns gelang die Reinigung auf präparativ gaschromatographischem Wege [21] (Hewlett-Packard 7620 A, 8-feet-Stahlsäule mit 10% Silicongummi UCCW-982 auf Chromosorb W-AW DMCS 60/80).

Schließlich stellten wir das Dimethyl-*s*-triazin XII in Anlehnung an ein von H. BREDERECK *et al.* [22] beschriebenes Verfahren aus Acetamidiniumchlorid und Natrium-diformamid her. Die Gesamtreaktion, die in 35% Ausbeute zum gesuchten Produkt führt, ist im folgenden formuliert:

Alle spektroskopierten Verbindungen wurden gaschromatographisch, ^1H -NMR-spektroskopisch und na-



türlich mit Hilfe der Elementaranalysen auf ihre Qualität geprüft.

Analytik:

VIII	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$ (95,11)
	Ber. C 50,52 H 5,30 N 44,18
	Gef. C 50,74 H 5,22 N 43,98
XII	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3$ (109,13)
	Ber. C 55,03 H 6,47 N 38,50
	Gef. C 54,92 H 6,72 N 38,48

In Tabelle 1 sind der Vollständigkeit halber die Meßdaten der Protonenresonanzspektren aller 16 Ringverbindungen einander gegenübergestellt.

Die TR-Spektren der flüssigen Reinsubstanzen, der Schmelzen oder der Lösungen in CCl_4 oder Benzol wurden mit einem IR-Gerät PE-457 aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Spektren erfolgte mit einem Spektrophotometer der Firma Coderg, PHO; zur Anregung verwendeten wir in der Regel die blaugrüne (4880 Å) Linie eines Argon-Lasers.

SCHWINGUNGSSPEKTREN

In Tabelle 2 sind die Schwingungsfrequenzwerte der verschiedenen Methylsubstitutionsprodukte des Benzols, Pyridins, Pyrimidins und *s*-Triazins einander gegenübergestellt. Nicht berücksichtigt sind dabei die relativ lagekonstanten Eigen-

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ der Ring- bzw. Methylprotonen in ppm, bezogen auf TMS als internen Standard

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta\text{CH(Ring)}$	Lösungsmittel	Lit.
I	-	7,27	CCl_4	[23]
II	-	7,25 7,64 8,60 7,16 7,55 8,52	CDCl_3 CCl_4	[24]
III	-	7,36 8,77 9,26	CDCl_3	[25]
IV	-	9,25 9,18	CDCl_3 CCl_4	[24]
V	2,34	7,10	CCl_4	[23]
VI	2,34 2,32	7,09 8,45 6,98 8,35	CDCl_3 CCl_4	[26]
VII	2,62	7,23 8,68	CDCl_3	[24]
VIII	2,63	9,03	CCl_4	[2]
IX	2,30 2,27	7,00 6,89	CDCl_3 CCl_4	[27]
X	2,52 2,42	6,95 7,48 6,83 7,35	CDCl_3 CCl_4	[26,28]
XI	2,5	7,13 9,01	CDCl_3	diese Arbeit
XII	2,56	8,78	CCl_4	[2]
XIII	2,25 2,18	6,78 6,64	CDCl_3 CCl_4	[27]
XIV	2,17	2,44 6,67	CDCl_3	diese Arbeit
XV	2,40	2,61 6,80	CDCl_3	diese Arbeit
XVI	2,46	-	CCl_4	[2]

schwingungen der Methylgruppen. Die Daten der jeweiligen Grundkörper (I–IV) sind ebenfalls nicht aufgenommen worden, da die besonders eingehend diskutierten Spektren dieser Verbindungen keine wesentliche Hilfe bei der Zuordnung der methylsubstituierten Produkte darstellen. Auch bei den übrigen bereits vermessenen Mono-, Di- und Trimethylderivaten liegen exakte, durch Berechnungen gestützte Zuordnungen vor, was einerseits die eindeutige Zuordnung der neu spektroskopierten Substanzen wesentlich erleichtert, andererseits aber die Problematik der gemeinsamen Betrachtung erkennen läßt. So sind beispielsweise die von den einzelnen Autoren gewählten Bezeichnungen (ν_1 , ν_2 , ν_3 , ..., usw.) für die Grundschnwingungen der Moleküle naturgemäß untereinander verschieden; sie lassen sich nicht sinnvoll für eine vergleichende Diskussion aller Verbindungen verwenden. In Tabelle 2 haben wir eine einheitliche Bezeichnungsweise verwendet, die zwar auch als willkürlich angesehen werden darf, aber dennoch den Vorteil besitzt, daß direkt miteinander vergleichbare Schwingungen der Moleküle das gleiche Symbol aufweisen. Der Mangel der gemeinsamen Zuordnung liegt nun darin, daß hier Verbindungen unterschiedlicher Atomzahl und damit unterschiedlicher Anzahl von Schwin-

gungen verglichen werden. Außerdem müssen aufgrund unterschiedlicher Kopplungseffekte markante Frequenzverschiebungen erwartet und berücksichtigt werden.

Die beiden Eckglieder XIII und XVI sind Moleküle der Symmetrie D_{3h} und somit nur bedingt in das Schema der übrigen Moleküle der geringeren Symmetrie C_{3v} einzureihen. Die Aufnahme der Frequenzwerte dieser Trimethylderivate ist, unter gesonderter Nennung der Schwingungsklassen A_1' , A_2' , A_2'' , E' und E'' , dennoch erfolgt, weil zahlreiche Übereinstimmungen mit den Spektren der Mono- und Dimethylverbindungen die engen Verwandtschaften erkennen lassen.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In den Tabellen 3 und 4 sind die Frequenzwerte der IR- und Ramanspektren der Pyrimidinderivate VII, XI und XV, sowie der *s*-Triazinderivate VIII und XII nebst den Zuordnungen enthalten. Die folgende Diskussion wird nach Symmetrieklassen vorgenommen.

Schwingungsklasse A_1

Bei den Schwingungen ν_1 bis ν_3 handelt es sich um Valenzschwingungen der CH-Bausteine, die sich aufgrund ihrer Frequenzlage und ihrer

Tabelle 2. Vergleich der spektroskopischen Daten der Verbindungen V bis XVI

Verbindungen:	V [13]	VI [13]	VII	VIII	IX [12]	X [16]	XI	XII	XIII [17]	XIV [18]	XV	XVI [2]
Zuordnung												
Klasse A ₁												
ν_1 [v CH]	3087	-	3077	-	3052	3063	-	-	-	-	-	-
ν_2 [v CH]	3063	3050	3045	3049	[3052]	3048	3050	3050	3020 (A ₁)	3041	3060	-
ν_3 [v CH]	3055	3040	-	-	3032	-	3020	-	3017 (E')	-	-	-
ν_4 [v Ring]	1605	1603	1585	1574	1595	1593	1595	1572	1613 (E')	1612	1588	1540 (E')
ν_5 [v Ring]	1494	1495	1438	1451	1460	1411	1395	1408	1472 (E')	1447	1388	1438 (E')
ν_6 [δ_s Ring + v CC]	1208	1220	1283	1293	1252	1271	1254	1272	1299 (A ₁)	1318	1404	1422 (A ₁)
ν_7 [δ CH]	1175	1220	1080	1155	1094	1094	-	-	1166 (E')	1159	-	-
ν_8 [δ CH]	1030	1042	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_9 [Ringpuls.]	1003	994	998	998	999	996	1002	996	997 (A ₁)	993	998	996 (A ₁)
ν_{10} [v CC]	-	-	-	-	-	-	-	-	930 (E')	938	940	930 (E')
ν_{11} [ν CCH + δ_s Ring]	784	801	824	832	724	720	797	782	579 (A ₁)	590	606	613 (A ₁)
ν_{12} [δ Ring]	521	514	577	574	538	556	562	588	516 (E')	517	556	568 (E')
ν_{13} [δ C-Ring]	-	-	-	-	279	290	291	300	275 (E')	285	285	293 (E')
Klasse B ₁												
ν_{14} [v CH]	3039	3050	3052	3039	-	-	-	-	-	3034	-	-
ν_{15} [v CH]	3029	3029	-	-	[3052]	3018	-	-	3017 (E')	-	-	-
ν_{16} [v Ring]	1586	1561	1565	1560	1613	1579	1585	1552	1613 (E')	1570	1561	1540 (E')
ν_{17} [v Ring]	1460	1417	1448	1437	1492	1470	1444	1438	1472 (E')	1407	1447	1438 (E')
ν_{18} [v Ring]	1494	1365	1270	1260	1303	1326	1320	1285	1290 (A ₂)*	1306	1360	1a,v (A ₂)
ν_{19} [δ CH]	1312	1283	-	-	1264	1222	-	-	1260 (A ₂)*	1218	-	-
ν_{20} [δ CH]	1154	-	1161	-	1167	1153	1166	1140	1166 (E')	-	1176	-
ν_{21} [δ CH]	1080	1114	1110	1125	1154	-	1094	-	-	-	-	-
ν_{22} [v CC]	-	-	-	-	905	894	921	922	930 (E')	921	928	930 (E')
ν_{23} [δ Ring]	623	669	638	692	515	539	543	568	516 (E')	530	543	568 (E')
ν_{24} [δ C-Ring]	-	-	-	-	404	430	437	435	495 (A ₂)*	465	475	1a,v (A ₂)
ν_{25} [δ C-Ring]	344	341	376	372	-	-	-	-	275 (E')	278	294	293 (E')
Klasse A ₂												
ν_{26} [Y CH]	964	937	797	-	905	969	-	-	880 (E'')	878	-	-
ν_{27} [Y CH]	843	866	-	781	-	-	-	-	-	-	-	-
ν_{28} [Y Ring]	408	384	400	349	535	535	[543]	[568]	533 (E'')	532	[543]	580 (E'')
ν_{29} [Y C-Ring]	-	-	-	-	226	201	225	[180]	224 (E'')	204	200	185 (E'')
Klasse B ₂												
ν_{30} [Y CH]	978	969	984	978	968	-	-	-	880 (E'')	-	-	-
ν_{31} [Y CH]	893	-	810	-	876	905	865	[770]	835 (A ₂)	-	858	-
ν_{32} [Y CH]	695	[801]	-	-	768	772	[796]	-	-	842	-	-
ν_{33} [Y Ring]	728	728	751	760	690	728	751	770	686 (A ₂)	724	756	767 (A ₂)
ν_{34} [Y Ring]	464	541	468	491	433	417	418	420	533 (E'')	541	570	580 (E'')
ν_{35} [Y C-Ring]	-	-	-	-	204	216	182	180	224 (E'')	184	182	185 (E'')
ν_{36} [Y C-Ring]	217	211	194	183	-	-	-	-	181 (A ₂)	235	227	285 (A ₂)?

Alle Angaben in cm⁻¹

[] Frequenz wurde mehrmals zugeordnet

* berechneter Wert

Tabelle 3. IR- und Ramanspektren von 2-Monomethylpyrimidin (VII), 4, 6-Dimethylpyrimidin (XI) und 2, 4, 6-Trimethylpyrimidin (XV)

Verbindungen	VII		XI		XV	
Zuordnung	IR (Int.) (flüssig)	RE(Int.) (flüssig)	IR(Int.) (flüssig)	RE(Int.) (flüssig)	IR(Int.) (flüssig)	RE(Int.) (flüssig)
$2 \times \nu_{16}$	3135 sss ^a , br	3128 s-m, p				
ν_1	3080 ss, Sch	3077 s-m, p				
ν_{14}	3052 s-m	3050 s, Sch, dp				
ν_2		3045 m, p	3050 ss	3050 m, p	3060 ss	3060 s-m, p
ν_3			3021 s-m	3020 ss, p		
$\nu_{16} + \nu_{17}$		3000 ss, br, p			3000 Sch	3000 sss, br
$\nu_{as} CH_3$	2980 s	2975 s, dp	2964 s	2963 s, dp	2964 s	2965 s, dp
$\nu_s CH_3$	2935 sss	2933 st, p	2928 s-m	2928 st, p	2928 s	2926 st, p
$2 \times \delta_{as} CH_3$	2860 sss	2860 sss, br, p	2858 ss	2860 ss, p	2854 sss	2855 s, p
ν_4	1582 Sch, m	1585 st-m, tp	1595 sst	1598 m, tp	1588 sst	1584 s, tp
ν_{16}	1565 sst	1567 m, tp	1585 Sch	1591 Sch	1561 st-m	1561 s-m, tp
$\nu_9 + \nu_{23}; \nu_{26} + \nu_{33}$	1543 s-m	1537 ss, p	1536 m	1538 s-m, p	1540 s-m	1543 ss, p
$2 \times \nu_{33}$		1500 ss, p	1509 ss	1502 ss, p		1508 sss, p
$\nu_{17} (+\delta_{as} CH_3)$	1448	1452 ss, dp	1444 st-m, br	1441 s-m, dp	1450 st-m	1447 s, br, dp
ν_5	1438					
ν_6		1435 s-m, p	1395 s-m	1392 st, p	1388 m	1389 m, p
$\delta_{as} CH_3$	1401 m		1380 s-m	1376 ss, dp	1375 s-m	
$\delta_s CH_3$	1378 ss, Sch	1374 m, p	1354 s-m	1352 m, p	1340 sss	1338 m, p
ν_{18}	1272 m	1274 s-m, Sch, dp	1320 st-m	1320 s-m, dp	1360 m	1358 s-m, tp
ν_6		1283 st, p	1255 m	1254 st, p		
ν_{20}	1161 s		1166 s	1163 ss	1176 s	1178 s, dp
ν_{21}	1110 sss	1110 s-m, dp	1094 s	1091 s-m, dp		
ν_7		1080 st, p				
ν_{CH_3}	1050 s-m	1050 ss, dp	1045 m	1046 ss, dp	1038 m	1040 ss, dp
ν_9	999 s-m	998 st, p	1000 s-m	1002 sst, p	996 s-m	998 st, p
ν_{30}	984 Sch	985 Sch				
ν_{10}						940 ss, dp
ν_{22}			921 st-m	920 sss	928 m	
ν_{31}	810 st-m		865 m	870 sss	858 m	860 ss, dp
ν_{11}	825 Sch, s	824 st, p	796 s-m	797 sst, p		
ν_{32}			[796 s-m]	[797 sst, p]		
ν_{26}		797 s-m, tp				
ν_{33}	751 st	751 s, dp	751 st-m	751 s-m, dp	756 s-m	758 sss, dp
ν_{23}	638 st-m	638 m, dp				
ν_{11}					606 s	609 sst, p
ν_{34}					570 s-m	571 s, dp
ν_{12}	576 s-m	577 st, p	564 s	562 sst, p	556 s-m	558 st-m, p
$\nu_{23} (+\nu_{28})$			543 st-m	544 m, dp	543 m-st	543 s-m, dp
ν_{34}	465 s-m	468 s, dp	417 s, Sch	418 s, dp		
ν_{24}			437 st-m	438 s, dp	475 ss	475 ss, dp
ν_{28}		400 s-m, dp				
ν_{25}	373 st-m	376 s, dp			294	292 dp
ν_{13}			291 ss	292 s-m, tp	285	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

ν_{36}	194 st-m,dp		227 s-m,dp
ν_{29}		225 m,dp	200 s,br,dp
ν_{35}		182 st-m,dp	182 s-m,dp

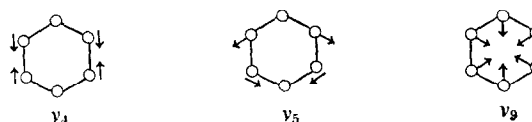
a) Angaben in cm^{-1} , dabei bedeuten sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert, dp = depolarisiert. Zwischen 1600 und 2800 cm^{-1} treten zahlreiche Ober- und Kombinationsschwingungen auf, die hier nicht erwähnt werden.

geringeren Intensität sehr gut von den zusätzlich in diesem Bereich auftretenden CH_3 -Vibrationen der Methylgruppen unterscheiden.

Die Frequenzlage der Schwingungen ν_4 und ν_5 wird weder durch Variation der Ringheteroatome noch durch die unterschiedliche Zahl oder Anordnung der Methylgruppen entscheidend beeinflusst, so daß diese Valenzen in erster Näherung als "reine" Ringschwingungen angesehen werden dürfen. Beide Schwingungen treten, entgegen den Erwartungen, nicht immer eindeutig als polarisierte Linien auf, was mit einiger Sicherheit auf die enge Nachbarschaft und nahe Verwandtschaft der Schwingungen ν_{16} und ν_{17} der Klasse B_1 (s.unten) zurückzuführen ist. Im Falle der hochsymmetrischen Eckglieder XIII und XVI sind ν_4 und ν_{16} sowie ν_5 und ν_{17} identische Schwingungen der Klasse E' .

Die Ringpulsation ν_9 zeichnet sich durch ihre außerordentliche Lagekonstanz ($997 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$)

und hohe Intensität im Ramanspektrum aus, so daß diese Ramanlinie als eine der charakteristischen Linien aromatischer Sechsringsysteme bezeichnet werden darf. Die drei diskutierten Ringschwingungen sind in folgenden vereinfachten Schwingungsbildern dargestellt:



Bei den Schwingungen ν_7 , ν_8 , ν_{12} und ν_{13} handelt es sich um HC-, Ring- und C-Ring-Deformationsbewegungen, die wiederum keinen wesentlichen Einfluß der Ligandenanzahl und -art, sowie der Zahl der Ringstickstoffatome erkennen lassen.

Die verbleibenden Schwingungen ν_6 , ν_{10} und ν_{11} müssen dagegen als "Mischungen" von C-Ringvalenz- und Ring-Deformationsbewegungen angesehen werden. Die somit in einer Verbindungsreihe

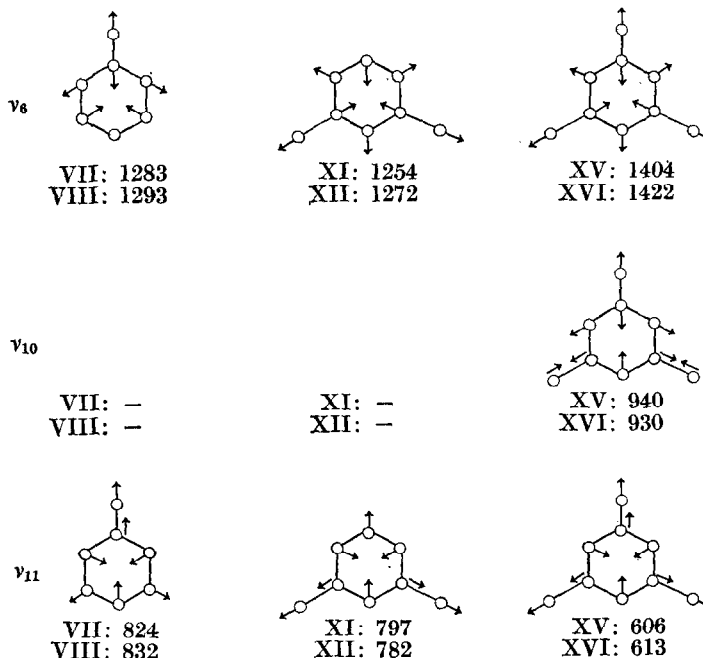


Tabelle 4. IR- und Ramanspektren von Mono- und Dimethyl-s-triazin (VIII und XII)

Verbindungen	VIII		XII	
	IR(Int.), (flüssig)	RE(Int.) (flüssig)	IR(Int.) (Lösung)	RE(Int.) (Lösung)
Zuordnung				
$\nu_4 + \nu_{16}$		3130 ss, p ^{a)}		3120 sss
ν_2		3049 m, p	3048 ss	3050 s-m, p
ν_{14}	3039 s-m			
$\nu_{16} + \nu_{17}$	3000 Sch	2998 s, p		
$\nu_{as}CH_3$	2968 sss	2975 sss, dp	2970 sss	2972 ss, dp
ν_sCH_3	2935 ss	2930 st, p	2931 sss	2934 st, p
2 x $\delta_{as}CH_3$		2850 ss, br, p	2850 sss	2850 ss, p
2 x δ_sCH_3		2730 s, p		
ν_4	1571 m, Sch	1574 s-m, tp	1571 m-st	1572 s, tp
ν_{16}	1560 sst	1560 m, tp	1550 sst	1552 s, tp
$\nu_{27} + \nu_{33}$	1538 m	1540 ss, br, dp		
2 x ν_{33}	1525 s, Sch	1525 ss, p?	1532 m	1533 ss, p
$\nu_{21} + \nu_{25}$	1505 Sch	1500 ss, br		
ν_5 + $\delta_{as}CH_3$	1448 } sst	1451 m, p		1408 m, p
ν_{17}	1437 }	1433 s-m, dp	1435 sst	1438 ss, br, dp
	1402 Sch			
$\delta_{as}CH_3$	1393 st	1398 s, dp	1372 ss	1372 s, dp
δ_sCH_3	1375 ss, Sch	1374 st-m, p	1349 ss	1349 ss, p
ν_6	1291 m	1293 sst, p	1270 s-m	1272 st-m, p
ν_{18}	1260 s	1260 s, dp	1285 sss	1285 ss, dp
ν_7	1152 ss	1155 st, p		
ν_{21}	1125 sss	1124 sss, dp		
ν_{20}			1140 ss	
δCH_3	1048 m	1050 ss, br, dp	1050 m	1050 ss, br, dp
ν_9	995 ss	998 sst, p	992 ss	996 st, p
$\nu_{9C_{13}}$ -Satellit				980 s, Sch, p
ν_{30}	978 sss	979 Sch, dp?		
ν_{22}			922 s-m	
ν_{11}	833 st-m	832 st, p	782 st-m	782 sst, p
ν_{27}		781 sss, dp?		
ν_{33}	760 st	760 sss, dp	770 st-m	
ν_{31}			[770 st-m]	
ν_{23}	692 st	695 st-m, dp	568 m	569 s-m, dp
ν_{28}			[568 m]	[569 s-m, dp]
ν_{12}	574 st-m	574 st, p	588 m	588 st, p
ν_{34}	491 m	487 m, dp	420 s-m	420 s, dp
ν_{24}			435 s-m	434 sss
ν_{25}	372 s-m	375 s, dp		
ν_{28}		349 m, dp		
ν_{13}			301 ss	300 s
ν_{36}		183 s-m, dp		
ν_{29}, ν_{35}				180 s, br

a) s. Bemerkungen in Tabelle 3.

unterschiedlichen Kopplungsmöglichkeiten lassen sich, in Anlehnung an frühere Ausführungen [9, 13], am besten mit Hilfe von Schwingungsbildern veranschaulichen:

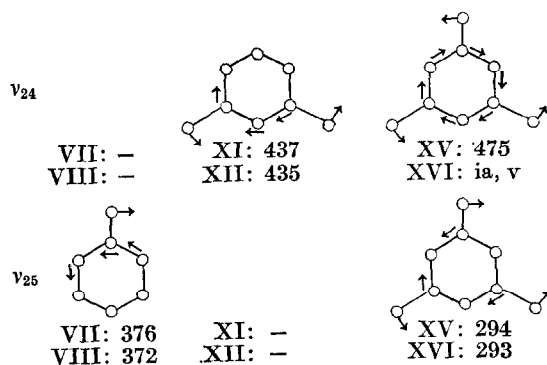
Schwingungsklasse B_1

Definitionsgemäß laufen Schwingungen dieser Klasse symmetrisch zur Molekülebene (= Sechsringebene) ab, sie sind demnach als "in-plane"-Bewegungen zu bezeichnen. Bei den untersuchten Pyrimidin- und *s*-Triazinderivaten gehören die zum Teil mit hoher Intensität auftretenden Schwingungen ν_{14} und ν_{15} bzw. ν_{20} und ν_{21} den CH-Valenz- bzw. -Deformationschwingungen dieser Klasse an.

Wie in der Klasse A_1 , so treten auch die Ringvalenzen der Klasse B_1 innerhalb enger Grenzen auf (ν_{16} zwischen 1540–1590 cm^{-1} und ν_{17} zwischen 1430 und 1450 cm^{-1}), woraus erneut auf "reine" Ringschwingungen geschlossen werden darf.

Neben den bisher genannten Vibrationen darf noch der Schwingung ν_{23} im wesentlichen der Charakter einer "reinen" Ringdeformation zugebilligt werden, wogegen alle übrigen Bewegungen mehr oder weniger als Mischungen zweier Schwingungen zu betrachten sind. Dies gilt auch für ν_{13} , eine Schwingung, die zweifellos Valenzcharakter besitzt und bei den Eckgliedern XIII und XVI sowohl IR-inaktiv als auch Raman-verboten ist.

Für die Deformation ν_{24} und ν_{25} dienen folgende vereinfachte Schwingungsbilder der Veranschaulichung:

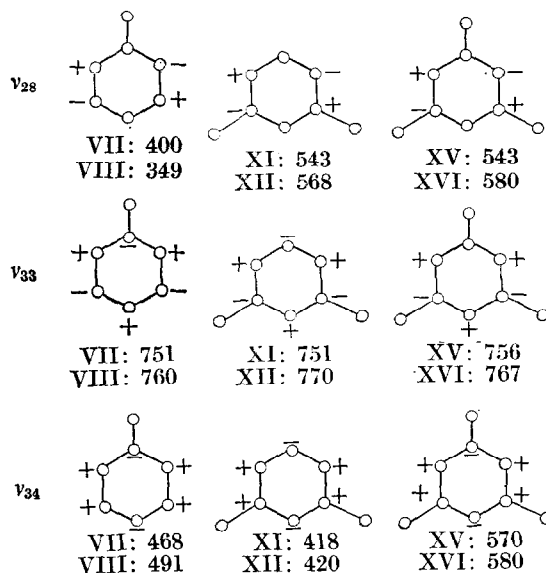


Schwingungsklassen A_2 und B_2

Sämtliche Schwingungen dieser Klassen (bzw. der entsprechenden Klassen E'' und A_2'' für Moleküle der Punktgruppe D_{3h}) sind als "out-of-plane"-Schwingungen zu bezeichnen. Es handelt sich um Deformationen, die in den Spektren der Verbindungen V bis XVI ausnahmslos unterhalb 1000 cm^{-1} auftreten.

Während nun die geforderten CH-Deformationschwingungen an der oberen Grenze des genannten Bereiches zu suchen sind, werden die sinngemäß entsprechenden $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ -Deformationen etwa zwischen 150 und 500 cm^{-1} auftreten.

Besonders erwähnt seien nur die Schwingungen ν_{28} , ν_{33} und ν_{34} , die als γ -Deformation der Sechsringgerüste bezeichnet werden können. Allerdings sind bei Änderung der Methyligandenzahl innerhalb einer Reihe schon deutliche Frequenzverschiebungen festzustellen, so daß keineswegs von "reinen" Ringdeformationen gesprochen werden darf:



Anerkennungen—Wir danken Herrn Dr. K. ROESSEL vielfach für die Aufnahme eines Teils der Raman-spektren, weiterhin gilt unter Dank dem "Fonds der Chemischen Industrie" für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- [1] W. PODSZUN, Dissertation Universität Stuttgart 1974.
- [2] E. ALLENSTEIN, W. PODSZUN und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allgem. Chem.* **408**, 53 (1974).
- [3] E. ALLENSTEIN, V. BEYL und K. LÖHMAR, *Z. anorg. Allgem. Chem.* **381**, 40 (1971).
- [4] E. SCHLIPF, Dissertation Universität Stuttgart, 1976.
- [5] P. KIEMLE, Dissertation Universität Stuttgart, 1976.
- [6] W. R. ANGUS, C. K. INGOLD und A. H. LECKIE, *J. Chem. Soc.* 925, 1936, C. R. BAILEY, J. B. HALE, C. K. INGOLD und J. W. THOMSON, *J. Chem. Soc.* 931, 1936. W. R. ANGUS, C. R. BAILEY, J. B. HALE, C. K. INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMSON und C. L. WILSON, *J. Chem. Soc.* 971, 1936.

- [7] E. WACHSMANN und E. W. SCHMID, *Z. Phys. Chem. N.F.* **27**, 145 (1961).
- [8] LESTER CORSIN, B. J. FAX und R. C. LORD, *J. Chem. Phys.* **21**, 1170 (1953).
- [9] R. C. LORD, A. L. MARSTON und F. A. MILLER, *Spectrochim. Acta* **9**, 113 (1957).
- [10] J. E. LANCASTER, R. F. STAMM und N. B. COLTHUP, *Spectrochim. Acta* **17**, 155 (1961).
- [11] N. FUSON, C. GARRIGOU-LAGRANGE und M. L. JOSIEN, *Spectrochimica Acta* **16**, 106 (1960).
- [12] C. LA LAU und R. G. SNYDER, *Spectrochim. Acta* **27A**, 2073 (1971).
- [13] D. A. LONG und W. O. GEORGE, *Spectrochim. Acta* **19**, 1777 (1968).
- [14] V. I. BEREZIN und M. D. ELKIN, *Opt. Spektrosk.* **34**, 685 (1973).
- [15] J. H. S. GREEN, *Spectrochim. Acta* **26A**, 1523 (1970).
- [16] J. H. S. GREEN, D. J. HARRISON, W. KYNASTON und H. M. PAISLEY, *Spectrochim. Acta* **26A**, 2139 (1970).
- [17] J. H. S. GREEN, D. J. HARRISON, W. KYNASTON, *Spectrochim. Acta* **27A**, 793 (1971).
- [18] J. H. S. GREEN und D. J. HARRISON, *Spectrochim. Acta* **29A**, 293 (1973).
- [19] R. M. WAGNER und C. JUTZ, *Chem. Ber.* **104**, 2973 (1971); weitere Literatur siehe dort.
- [20] F. C. SCHAEFER und G. A. PETERS, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1470 (1959).
- [21] H. J. MAUK, Dissertation Universität Stuttgart, 1976.
- [22] H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, A. HOFMANN, *Chem. Ber.* **96**, 3265 (1963).
- [23] G. VAN DYKE TIERS, *J. Phys. Chem.* **62**, 1151 (1958).
- [24] T. J. BATTERHAM, *NMR Spectra of Simple Heterocycles*, John Wiley New York (1973).
- [25] G. S. REDDY, R. T. HOBGOOD, JR., and J. H. GOLDSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 336 (1962).
- [26] T. M. SPOTSWOOD und C. I. TANZER, *Tetrahedron Lett.* 911, (1967).
- [27] F. A. BOVEY, *NMR Data Tables for Organic Compounds*, John Wiley, New York (1967).
- [28] H. A. SZYMANSKI und R. E. YELIN, *NMR Handbook*, IFI/Plenum New York (1968).