

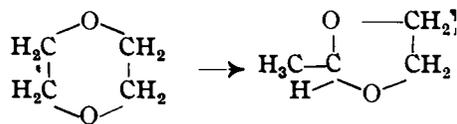
37. A. Simon und F. Fehér: Über das Raman-Spektrum des Dioxans.

[Aus d. Institut für anorgan. u. anorgan.-techn. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 17. Dezember 1935.)

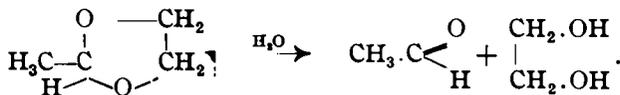
Bei Untersuchungen über die Konstitution des Wasserstoffsperoxyds¹⁾ mußten wir zum näheren Studium der Bande 3395-cm und des Einflusses der Dissoziation das Wasser ausschalten. Da uns daran lag, ein dipol-freies Verdünnungsmittel zu verwenden, wählten wir Dioxan. Die Kenntnis des Raman-Spektrums dieses Stoffes war für unsere Untersuchungen Voraussetzung. Das Spektrum des Dioxans war bereits von Villars²⁾ aufgenommen. Seine Angaben stimmten jedoch mit unseren Ergebnissen nicht überein und veranlaßten eine genauere Nachprüfung.

Apparatur und Methodisches.

Das verwandte Dioxan (Exluan 07) war höchstgereinigtes der Firma Haardt & Co. für dielektrische Messungen. Da Dioxan nach den Angaben von Roth³⁾ sich schon bei 15—20° verändert, haben wir seinen Schmelzpunkt, allerdings erst nach der Ultraviolett-Belichtung nach der von A. Stock⁴⁾ angegebene Methode gemessen. Er lag bei 11.5° ± 0.2° (für reines bei 11.8°), so daß die Konzentration der Beimengungen sehr gering und sicherlich nicht in zur Anregung im Raman-Effekt genügender Menge vorhanden war. Bei diesen Schmelzpunkts-Bestimmungen beobachteten wir, daß ein häufiges Krystallisieren und Wiederverflüssigen den Schmelzpunkt herabsetzt. Es scheint so, daß die bei -0.2° von Jacobs und Parks⁵⁾ beobachtete Umlagerung eine polymorphe Form in wachsender Menge liefert. Indessen haben unsere Versuche die Angaben von Timmermans⁶⁾, daß Dioxan sich bei 15—20° wie folgt umlagert:



nicht bestätigt. Das Glykol-acetat des Acetaldehyds müßte bei der Verseifung⁷⁾ in ein Mol Glykol und ein Mol Acetaldehyd zerfallen:



¹⁾ I. Mittell.: Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935]; II. Mittell.: Ztschr. Elektrochem. **41**, 850 [1935]. ²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4612 [1930].

³⁾ Roth u. Meyer, Ztschr. Elektrochem. **41**, 229 [1935].

⁴⁾ A. Stock, B. **50**, 156 [1917].

⁵⁾ Jacobs u. Parks, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1513 [1934].

⁶⁾ Timmermans, s. bei Roth u. Meyer, S. 230.

⁷⁾ Wir haben mit KJ und HCl und mit H₂SO₄ verseift, bzw. destilliert.

Acetaldehyd war aber weder am Geruch, noch nach der Destillation mit fuchsin-schwefliger Säure nachweisbar. Wir beobachteten aber, daß das Dioxan⁸⁾ auf Zusatz von wenig Schwefelsäure (Temperatur etwa 25⁰) plötzlich erstarrte, was für eine Polymerisation spricht. Die Titan-Schwefelsäure-Probe verlief negativ. Das Dioxan war also frei von Peroxyden, nahm jedoch an der Luft in dieser Lösung besonders beim Schütteln rasch Sauerstoff auf, was an der Gelbfärbung zu erkennen war.

Zur Aufnahme des Raman-Spektrums diente der große Steinheilsche G.-H.-Spektrograph mit dem Kollimator-Öffnungsverhältnis $66/400$, dem Kameraobjekt der Lichtstärke $66/300$, mit einer Dispersion (im Blauen) $\sim 20 \text{ \AA/mm}$ und einer von J. Dammaschun⁹⁾ beschriebenen, von der Firma Zeiss gelieferten Raman-Lampe. Als Farbfilter verwendeten wir das Zeiss'sche Blaufilter C, das nur die Linie (Triplet) 4358 Å zur Anregung genügend stark durchließ und so die Zuordnung erleichterte. Die Belichtungszeiten betragen 1 Stde. Zur Ausmessung der Linien verwandten wir den kleinen Abbeschen Komparator und eine vom Hochschul-Mechaniker Bermig nach unseren Angaben gebaute Projektions-Meßapparatur. Die Ermittlung der Frequenzen geschah mittels einer auf Grund des Eisen-Spektrums aufgestellten Eichkurve, die bei scharfen Linien eine Meßgenauigkeit von 0.5 Å zulleß. Zur Aufnahme verwandten wir Agfa-Isoschroplatten.

Meßergebnisse.

In Tabelle 1 sind die von uns beobachteten (berechneten) Raman-Frequenzen und zum Vergleich in Tabelle 2 die von Villars mitgeteilten zusammengestellt.

Tabelle 1.
Erreger-Linie 22938-cm

Nr.	Raman-Frequenz in cm^{-1}	Intensität
1	433 (doppelt)	m. ¹⁾
2	484	m.
3	833	st.
4	853	s.
5	1012	st.
6	1108	m.
7	1126	m.
8	1213	st.
9	1300	st.
10	1440	st.
11	1458	m.
12	2666	s.
13	2720	s.
14	2853	st.
15	2890	s.
16	2968	st.

Tabelle 2.

Nr.	Raman-Frequenzen in cm^{-1}	Intensität	nach Villars angeregt durch
1	291	(0)	24701, 24522
2	434	(00) ?	22941
3	519	(0) ?	22941
4	837	(4)	24710, 24522, 22941
5	1117	(1)	24710, 24522, 23047
6	1214	(1)	24710
7	1442	(2)	24710, 22941
8	2720	(00)	24710, 22941
9	2864	(3)	24710, 24522, 22941
10	2967	(3)	24710, 24522, 22941

¹⁾ In dieser Tabelle sind nur die von Villars durch Mitteilung angegebenen Werte eingetragen, während er in der Originalmitteilung auch noch die Einzelmessungen aufführt.

¹⁾ m. = mittel; s. = schwach;
st. = stark.

⁸⁾ Hier verwandten wir ein Dioxan, welches durch häufiges Einfrieren u. Schmelzen einen Schmelzpunkt von 11.1⁰ aufwies; also schon stärker umgewandelt sein mußte.

⁹⁾ J. Dammaschun, Ztschr. physikal. Chem. B. 16, 81 [1932].

Wie man daraus sieht, sind prinzipielle Diskrepanzen vorhanden, denn gerade die von uns als stärkste beobachteten Linien 1012-cm und 1300-cm fehlen bei Villars ganz. Da er nun mit ungefiltertem Hg-Licht arbeitet und infolgedessen mit den folgenden Erreger-Linien¹⁰⁾ 24710-cm , 24522-cm , 22941-cm , 23047-cm rechnen mußte, wobei diese als Triplets sogar mehrfach und zum Teil auch als Antistokes'sche Linien in Erscheinung treten konnten, wurde sein Spektrum sehr unübersichtlich, und die Zuordnung außerordentlich schwierig. Die teilweise irrige Verknüpfung von Erreger und Raman-Frequenz war deshalb naheliegend und verständlich. Durch Verwendung des Blaufilters, das nur das Triplett 22938-cm in zur Anregung genügender Stärke durchließ, wird die Zuordnung zwingend. Nach diesen Ergebnissen sind die Villars'schen Angaben wie folgt zu korrigieren, und wie sich zeigen läßt auch mit unseren Messungen in Einklang zu bringen.

Es war von vornherein unwahrscheinlich, daß die von Villars beobachtete Frequenz 21930-cm nur vom schwächsten Glied des blauen Triplets 23047-cm , wie seine Zuordnung fordert, und nicht auch von den beiden stärkeren angeregt sein sollte. Es läßt dann auch unser mit filtriertem Licht aufgenommenes Spektrum keinen Zweifel darüber, daß diese Linie zur Erregerlinie 22941-cm gehört und dann in bester Übereinstimmung mit uns eine Raman-Frequenz von 1012-cm anstatt 1117-cm ergibt. Ähnlich ist es mit der Linie 2882-cm , die nicht 24522-cm , sondern 22941-cm zuzuordnen ist und dann mit unserer Frequenz 1300-cm übereinstimmt. Die Linien 833-cm und 853-cm , 1108-cm und 1126-cm , sowie 1440-cm und 1458-cm konnte Villars bei der geringen Dispersion seines Spektrographen nicht trennen; er berechnet deshalb dort Mittelwerte unserer Einzelfrequenzen. Die sehr schwache Linie 291-cm hat Villars aus 2 Einzelmessungen 284-cm und 297-cm gemittelt und diese den Erregerlinien 24710-cm und 24522-cm zugeordnet. 284-cm ist aber wahrscheinlich vom Triplett 27388-cm angeregt (durch Glas geschwächt) und ergibt dann eine Raman-Frequenz von 2962-cm in befriedigender Übereinstimmung mit unserem Wert 2968-cm . 297-cm ist entweder eine Antistokes'sche Linie des starken Triplett-Gliedes 22941-cm , woraus eine Raman-Frequenz von 1287-cm resultiert (wir finden 1300-cm), oder wohl besser mit der Linie 24710-cm zu verknüpfen, wobei sich dann eine Raman-Frequenz von 487-cm in guter Übereinstimmung mit unserem Wert 484-cm berechnet. Eine der Frequenz 519-cm entsprechende Linie fehlt bei uns ganz und ist auch von Villars mit Fragezeichen versehen (Glaslinie?). Da er die beobachtete Frequenz 21640-cm irrig zuordnete und daraus eine Raman-Frequenz 2882-cm berechnete, die er mit zwei richtig zugeordneten Linien kombinierte und mittelte, erhielt er für die von uns errechnete Raman-Frequenz 2853-cm den Wert 2864-cm , während bei Weglassen des falsch zugeordneten Wertes sich aus seinen Messungen im Mittel 2858-cm ergibt, d. h. die Übereinstimmung mit unseren Werten befriedigend wird. Schließlich sei festgestellt, daß die Intensitäts-Angaben von Villars ebenfalls nicht richtig sind. So haben z. B. seine berechneten Raman-Frequenzen 1114-cm und 1300-cm oder 833-cm und 1012-cm — in beiden Fällen an-

¹⁰⁾ Diese Erreger-Linien sind von Villars etwas abweichend von den üblichen Werten angegeben; s. z. B. Kohlrusch, der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie Bd. 12, S. 19 [Verlag J. Springer, Berlin, 1931], wo sich folgende Werte finden: 24705-cm , 24516-cm , 23039-cm , 22938-cm .

geregt von den Linien 24522^{-cm} bzw. 24710^{-cm} — den gleichen spektralen Ort, wodurch eine unkontrollierbare Verstärkung erfolgt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Diskrepanzen zwischen der Villarsschen und unserer Deutung des Raman-Spektrums des Dioxans sich zwanglos klären lassen, und seine Frequenzen nach unseren zu korrigieren und zu ergänzen sind. Erwähnt werden muß aber noch, daß unsere Wellenzahlen 833^{-cm}, 1012^{-cm}, 1440^{-cm} je 3-mal, also von jedem Glied des Triplets angeregt beobachtet und ausgemessen wurden, während die Linie 2968^{-cm} von den beiden stärkeren Triplett-Linien also doppelt angeregt und vermessen wurde. Wesentlich erscheint uns weiterhin im Interesse der Systematik darauf hinzuweisen, daß nun die bei allen ringförmigen Äthern auftretende, etwas höher als 1000 liegende Frequenz, auch beim Dioxan vorhanden ist und dieses hier keine Ausnahme mehr bildet¹¹⁾.

Der Jahrhundert-Stiftung der Technischen Hochschule Dresden sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Dresden, Dezember 1935.

**38. A. R. Todd¹⁾, F. Bergel und Karimullah:
Über Aneurin^{1a)}, II. Mitteil.: Über die Synthese von *N*-Aryl-
thiazoliumsalzen; über Einzelheiten in der Konstitution des
Aneurins und Thiochroms.**

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Edinburgh.]
(Eingegangen am 21. Dezember 1935.)

a) Über die Synthese von *N*-Aryl-thiazoliumsalzen: Wir haben bereits im ersten Teil²⁾ unserer Abhandlungen über die Chemie des Vitamins B₁ (Aneurin) angedeutet, daß kürzlich H. T. Clarke und S. Gurin³⁾ in ihrer Veröffentlichung über die Synthese des Thiazol-Spaltstücks aus Aneurin u. a. eine Methode zur Darstellung von *N*-Phenylthiazoliumsalzen erwähnen, die wir unabhängig von ihnen ebenfalls gefunden haben, wobei unsere Resultate die der amerikanischen Autoren um einiges erweitern. Da diese Methode für die synthetische Seite des Vitamin-Problems von einiger Bedeutung sein dürfte, möchten wir an der Hand von Modell-Beispielen die Einzelheiten bekanntgeben.

N-Alkyl-thiazoliumsalze, auch die Benzylverbindung, lassen sich leicht durch direkte Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Thiazol-

¹¹⁾ s. z. B. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, V. Auflage, 3. Ergänzungsband, 2. Teil, S. 1055 ff. [Verlag J. Springer, Berlin, 1935].

¹⁾ Beit Memorial Research Fellow.

^{1a)} Durch einen bedauerlichen Irrtum wurde in der vorhergehenden Veröffentlichung der Name „Antineurin“ für das Vitamin B₁ verwendet. Inzwischen hat uns Hr. Prof. Jansen freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß sein Vorschlag „Aneurin“ lautete. Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll von nun an dieser Name für das Vitamin B₁ gebräuchlich werden.

²⁾ B. 68, 2257 [1935].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1876 [1935].