

Im folgenden sind unter I (Lösung) und II (Krystallpulver) die aus den Streu-Spektren abgeleiteten Raman-Frequenzen zusammengestellt; neben der Frequenz sind in Klammern zuerst die geschätzten relativen Intensitäten, dann die Erregerlinien angegeben.

I 131 (5) ($\pm e, c$); 440 (5) (e, c); 588 (8) ($\pm e, c$) ; 726 (0) (e); 842 (3) (e, c);
II 152 (10) (k, f, e); — ; 584 (16) (k, i, g, f, e); 670 (0) (e); — ;

I 925 ($\frac{1}{2}$) (e); 1038 (3) (e) ; 1158 (1) (e); 1208 (4) (e) ; 1378 (00) (e);
II 909 ($\frac{1}{2}$) (e); 1043 (10) (k, i, g, f, e); — ; 1193 (12) (k, i, g, f, e); — ;

I — [1457 (3 b) (e) ; 2875 (5) (e); 2935 (3) (e) ; 2984 (2) (e)];
II 1417 (0) (e); 1451? (00) (e); — ; 2953 (4) (k, i, e); 2999 ($\frac{1}{2}$) (k, e).

Die in eckige Klammern gesetzten CH-Frequenzen in Spektrum I sind infolge Überdeckung mit Lösungsmittel-Linien gefälscht; der Frequenzwert 152 in Spektrum II ist weniger genau, da die Linie in den starken Untergrund neben den Erregerlinien zu liegen kommt.

Außer den soeben für das Krystallpulver-Spektrum angegebenen Linien wurden noch die folgenden gefunden, die wir aber nicht als Grund-Töne sondern als Ober- bzw. Kombinations-Töne deuten: 1624 (k) (00) \sim 1627 = 1043 + 584; 2077 (k, e) (00) \sim 2086 = 2.1043; 2231 (e) (00) \sim 2236 = 1043 + 1193. Endlich wäre es denkbar, daß die Frequenz 670 (0), die im Krystallpulver-Spektrum keinem Grundton entsprechen kann, als Summations-Ton 584 + 86 zu erklären ist. Mizushima u. Morino fanden in festem Äthylenchlorid und Äthylenjodid ebenfalls Linien mit den allerdings noch tieferen Frequenzen 66 und 49, die sie als Krystallgitter-Schwingungen deuteten.

Der eine von uns (L. K.) hat der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für ein Forschungs-Stipendium zu danken.

30. K.W.F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XVI. Mitteil.: 1- bzw. 2-metyliertes Benztriazol und Indazol.

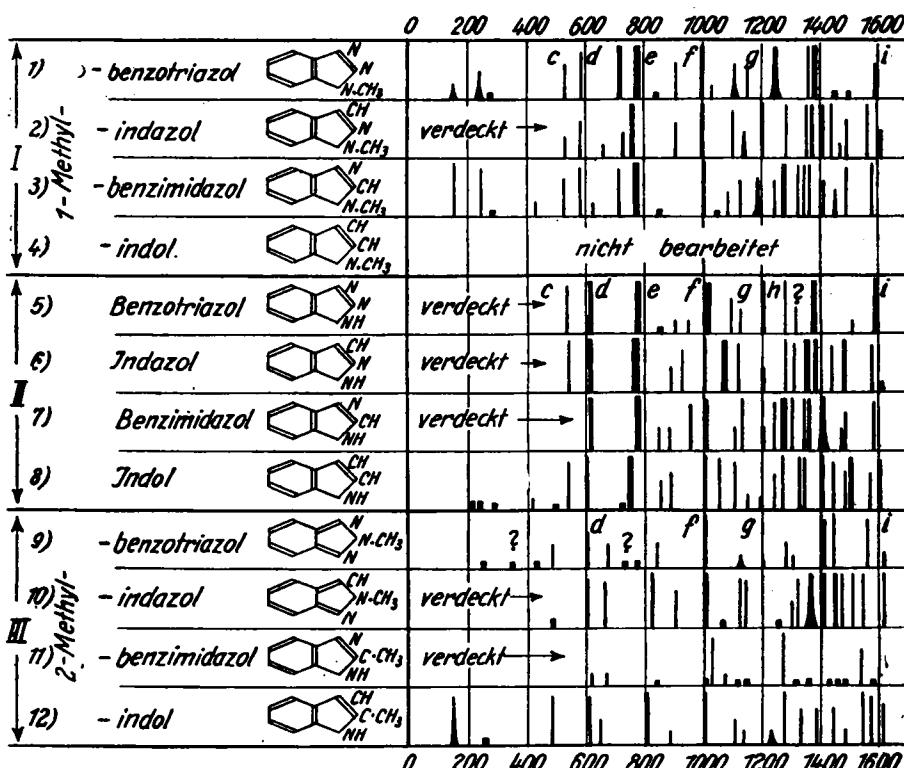
[Aus d. Physikal. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]
(Eingegangen am 15. Januar 1940.)

In der Schlußbemerkung unserer¹⁾ XIII. Mitteil. verwiesen wir darauf, daß das Verständnis linienreicher Schwingungs-Spektren noch nicht weit genug fortgeschritten ist, um im Falle der naphthalinartig kondensierten Hetero-bicyclen einen schlüssigen Beweis für das Vorliegen eines „benzoiden“ bzw. „naphthoiden“ Bindungszustandes aus den Spektren ableiten zu können. Wir verwiesen weiter auf das eigenartige spektrale Verhalten des methylierten Benzimidazols und Indols sowie auf die Notwendigkeit, weiteres Erfahrungsmaterial zu beschaffen.

Insbesondere schien es von Interesse, die Spektren von 1- bzw. 2-Methyl-benzotriazol mit dem des Benzotriazols selbst zu vergleichen, um hieraus vielleicht einen Schluß auf den Bautypus des letzteren ziehen zu können (vergl. Krollpfeiffer und Mitarbb., Literaturangaben im Versuchsteil). Wir haben daher sowohl die beiden Isomeren des methylierten Benzotriazols als auch die analogen Derivate des Indazols dargestellt und spektroskopiert. Leider ist es uns nicht gelungen, ein für Raman-Aufnahmen hinreichend fluorescenz-freies 1-Methyl-indol, dessen Spektrum für Vergleichszwecke

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, XI. Mitteil.: „Imidazol“; XII. Mitteil.: „Naphthalinartig kondensierte bicyclische Kohlenwasserstoffe“; XIII. Mitteil.: „Naphthalinartig kondensierte Hetero-bicyclen“, B. 71, 985, 1551, 1563 [1938].

wichtig wäre, herzustellen. Die Messungsergebnisse sind zahlenmäßig im Versuchsteil und zeichnerisch in der Abbildung zusammengestellt.



Raman-Spektren von Benzotriazol, Indazol, Benzimidazol, Indol (Feld II) und ihrer 1- bzw. 2-Methyl-Derivate (Feld I und III). Die Spektren Nr. 2, 5, 6, 7, 10, 11 wurden am Krystallpulver, die Spektren Nr. 1, 8 sowohl am Krystallpulver als auch an der Schmelze, die Spektren Nr. 3, 9, 12 an der flüssigen bzw. geschmolzenen Substanz gewonnen. Der hohe Frequenzbereich um 3000 cm^{-1} wurde nicht eingezzeichnet.

Die in den Stammkörpern (Feld II) mit den Buchstaben c, d, e, f, g, h, i bezeichneten Linien sind (vergl. XII. u. XIII. Mitteil.) charakteristisch für den *ortho*-substituierten Benzol-Ring; die Spektren der Stammkörper unterscheiden sich untereinander hauptsächlich durch die Linien im Frequenzbereich von etwa 1200 — 1600 cm^{-1} , also in einem Gebiet, wo (XIII. Mitteil.) bei ungesättigten Verbindungen die hohen und wesentlich vom Doppelbindungs-System abhängigen Ketten-Frequenzen aufzutreten pflegen.

In den Spektren der 1-Methyl-Derivate (Feld I) findet man die „*ortho*-Linien“ c bis i fast ausnahmslos und mit fast identischer Intensitäts- und Frequenz-Verteilung wieder; daraus wird man folgern dürfen, daß die Kette des Sechser-Ringes bei der Substitution in 1-Stellung im wesentlichen erhalten geblieben ist. Im Frequenz-Gebiet zwischen 1200 und 1600 treten gegenüber den Verhältnissen im Feld II zwar Veränderungen auf, doch sind sie im allgemeinen — wenn nicht das noch nicht bearbeitete 1-Methyl-Indol vielleicht Überraschungen bringt — nicht derart einschneidend, daß man

gezwungen wäre, auf eine merkliche Veränderung im Bindungs-System des Fünfer-Ringes zu schließen. Der allerdings nur qualitative Schluß, daß die kondensierten Heterocyclen im nicht methylierten und im 1-methylierten System gleichen Bautyp aufweisen, scheint uns also insofern gesichert zu sein, als er innerhalb des bisher bekannten Erfahrungs-Materials auf keinen spektralen Widerspruch stößt. Insbesondere in bezug auf Benzotriazol befinden wir uns hier in Übereinstimmung mit Krollpfeiffer.

In den Spektren der 2-Methyl-Derivate (Feld III) liegen die Verhältnisse aber zweifellos anders. Von den für den *ortho*-substituierten Benzol-Ring charakteristischen Linien fehlt die starke e-Linie, ebenso anscheinend die c- und h-Linie, und die Linien f und i zeigen insbesondere im 2-Methyl-benzimidazol abweichendes Verhalten. Man hat also schon in bezug auf den Sechser-Ring den Eindruck, als ob irgend eine Veränderung in der Kette eingetreten sei. Noch stärker ist der spektrale Unterschied im Frequenz-Gebiet 1200—1600, und zwar sowohl gegenüber Feld I, als gegenüber II. Auch das System des Fünfer-Ringes scheint sich somit verändert zu haben.

Daß das Versuchsmaterial nicht homogen insofern ist, als in manchen Fällen die Spektren von Krystallpulver und Flüssigkeit (oder Schmelze) verglichen werden müssen, dürfte kaum eine wesentliche Unsicherheit mit sich bringen; mindestens ist es für 1-Methyl-benzotriazol und für Indol nachgewiesen, daß der Aggregatzustand keinen merklichen Einfluß auf die Schwingungs-Spektren ausübt.

Die Schlußfolgerung „gleichartiger Aufbau der Ketten in den Stammkörpern und ihren 1-Methyl-Derivaten, aber Verschiedenheit vom Aufbau der Ketten in den 2-Methyl-Derivaten“ führt aber zu Widersprüchen. Einerseits steht dieser spektrale Befund in Übereinstimmung mit der Erwartung, soweit es sich um 2-Methyl-benzotriazol Nr. 9 bzw. -indazol Nr. 10 handelt; denn nach klassischen Grundsätzen sind deren Ketten in der Tat anders zu formulieren, als die Ketten der Moleküle 1 bis 4. Auch 2-Methyl-benzimidazol Nr. 11 ließe sich (vergl. XI. Mitteil.) *o*-chinoid formulieren, wenn der Sitz des Imin-Wasserstoffes nicht lokalisiert wird. Andererseits aber ist erstens eine *o*-chinoide Formulierung des 2-Methyl-indols kaum zu akzeptieren und doch weist sein Spektrum die gleichen Merkmale auf wie die Spektren Nr. 9 und 10. Zweitens müßte man, wenn der Typus der Spektren im Feld III der *o*-chinoiden Form zugeordnet wird, erwarten, daß spektrale Ähnlichkeiten mit Anthranil (vergl. Spektrum Nr. 12 in Abbild. 2 der XIII. Mitteil.) auftreten; dies ist hier nicht der Fall, denn es unterscheiden sich zwar die Spektren von Anthranil und z. B. 2-Methyl-benzotriazol von den Spektren der Felder I und II, aber in verschiedener Weise, so daß sie auch untereinander verschieden sind.

Wie dieser Widerspruch zu lösen ist, wissen wir derzeit nicht.

Beschreibung der Versuche.

A) Zur Alkylierung des Benzotriazols mit Dimethylsulfat, die nach den Angaben von F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. Mühlhausen²⁾ erfolgte, wurde ein durch Vakuum-Destillation gereinigtes Präparat verwendet.

2-Methyl-benzotriazol. Das nach dem Krollpfeifferschen Verfahren dargestellte Präparat war mit einer nicht-basischen gelben Substanz verunreinigt, die bei

²⁾ A. 515, 113 [1935] bzw. F. Krollpfeiffer, H. Pötz u. A. Rosenberg, B. 71, 596 [1938].

der Destillation teilweise mit überging; durch 2-maliges Fraktionieren im Hochvakuum unter Kohlendioxyd konnte ein fast wasserhelles Präparat erhalten werden, das nur in größerer Schichtdicke schwach gelbstichig aussah. Vor der Aufnahme wurde im Hochvakuum unter Kohlendioxyd direkt in das Raman-Rohr überdestilliert. Sdp.₁₄ 101° bis 102° (Lit. Sdp.₁₈ 103.5—104°); n_{D,20} = 1.5786 (Lit. n^a)_{Hg,20} = 1.5792). Raman-Aufnahme in der Normal-Apparatur; wegen Gelbstichigkeit wurde nur mit gefiltertem Licht erregt. Pl. Nr. 2680, m. F., t = 8; Ugd. m., Sp. m.; Zahl der Streulinien n = 23.

Δv = 254 (0 b) (e); 355 (0) (e); 438 (1/2) (e); 493 (2) (e); 617 (3) (f, e); 680 (2) (e); 738 (00?) (e); 781 (0) (e); 843 (2) (e); 1005 (8) (f, e); 1129 (1 b) (e); 1204 (00) (e); 1284 (2) (e); 1309 (1) (e); 1414 (4) (e); 1449 (5) (e); 1564 (4) (f, e); 1622 (1) (e); 2869 (1/2, b?) (e); 2953 (1 b) (e).

1-Methyl-benzotriazol. Krollpfeiffer u. Mitarbb. haben zur Reinigung entweder die Überführung in das Pikrat oder die Umkristallisierung aus Pertoläther verwendet. Da aber beide Verfahren eine ungünstige Beeinflussung der für Raman-Aufnahmen nötigen Qualität des Endproduktes befürchten ließen, wurde das Präparat auf folgendem Wege gereinigt: Aus der äther. Lösung des 1-Methyl-benzotriazols wurde durch Zusatz von Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, das Chlorhydrat ausgefällt. Das getrocknete Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, die währ. Lösung mit Tierkohle behandelt und die dann durch Laugenzusatz abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Die beim Einengen der getrockneten äther. Lösung sich abscheidenden Krystalle wurden isoliert und vor der Aufnahme durch 2-malige Destillation im Hochvakuum unter Wasserstoff gereinigt. Schmp. 64.5° (Lit. 65°). Die Substanz wurde zunächst als Krystallpulver mit der "Festkörper-Apparatur" F₁₄ (Hg-Erregung) spektroskopiert. Pl. F₁ 340 u. 349, t = 48. Zur Aufnahme an der Schmelze wurde nochmals bei 0.1 mm und 100—110° Luftbadtemperatur destilliert und das Präparat unter Hg im Raman-Rohr eingeschmolzen. Pl. Nr. 2689, m. F., t = 12; Pl. 2690, m. F. C. (Abfiltration des ultravioletten Hg-Lichtes), t = 6.5 Stdn. Ugd. m. bis st., Sp. st.; n = 50.

Die folgenden Raman-Spektren beziehen sich bei I auf die Schmelze, bei II auf das Krystallpulver:

I Δv = 153 (1 sb) (e); 241 (2 b) (\pm e); 279 (0 b) (e); 530 (3) (k, \pm e); 590 (4) (k, \pm e); 725 (8) (k, \pm e)
II Δv = \leftarrow verdeckter Bereich \rightarrow 533 (1) (e) : 592 (1) (e) : 730 (3) (e)

I Δv = 776 (10) (k, \pm e); 844 (00) (k, e); 914 (3) (k, e); 997 (8) (k, f, e); 1045 (1/2) (k, e);
II Δv = 786 (5) (e) : 854 (00) (e) : 919 (2) (e) : 1001 (3) (e) : 1025 (1) (e) :

I Δv = 1113 (3 sb) (k, e); 1158 (2) (k, e); 1249 (10 b) (k, f, e); 1364 (6) (k, e);
II Δv = 1059 (0) (e); 1115 (3 b) (e) : 1161 (3) (e) : 1258 (5 b) (e) : 1368 (3) (e) :

I Δv = 1385 (2 b) (k, e); 1444 (0) (e) : 1493 (1/2, b) (e); 1586 (3) (e); 2762 (2?) (k);
II Δv = 1388 (6) (e) : 1421 (0) (e); 1456 (1/2) (e); 1497 (1/2) (e) : 1589 (3) (e); 2782 (1/2) (e);

I Δv = 2955 (1/2) (e); 3025 (1) (k, e); 3073 (1) (k, e).
II Δv = 2952 (3) (e) : 3019 (1/2) (e) : 3068 (4) (e).

Wie man sieht, ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den am geschmolzenen und krystallisierten Zustand gewonnenen Raman-Spektren vorhanden.

B) Das zur Darstellung der Methylindazole nötige Indazol wurde teils nach dem von Auwers³⁾ verbesserten Verfahren von Jacobson-Huber⁴⁾, teils über die Indazol-3-carbonsäure⁵⁾ dargestellt; die in letzterem Fall notwendige Abspaltung des Kohlendioxyds wurde durch Erhitzen mit Anthracen durchgeführt und lieferte Indazol in sehr guter Ausbeute.

³⁾ K. v. Auwers, B. 71, 605 [1938].

⁴⁾ H. Conrad-Billroth, K. W. P. Kohlrausch u. A. W. Reitz, Ztschr. Elektrochem. 48, 292 [1937]. ⁴⁾ K. v. Auwers, B. 52, 1335 [1919].

⁵⁾ P. Jacobson u. L. Huber, B. 41, 662 [1908].

⁷⁾ K. v. Auwers u. R. Deterer, B. 52, 1344 [1919]; vergl. a. Ph. Schad, B. 26, 216 [1893].

Die Methylierung erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Auwers-Düesberg⁸⁾. Zur Gewinnung von vorwiegend 1-Methyl-indazol wurde im Bombenrohr mit Jodmethyl unter Zusatz von Na-Methylat, zur Gewinnung von 2-Methyl-indazol wurde im Bombenrohr mit Jodmethyl ohne jeden Zusatz methyliert. Zur Reinigung der beiden isomeren Methylindazole wurden die Pikrate dargestellt und bis zur Konstanz der Schmelzpunkte umkristallisiert. Die Zersetzung der gereinigten Pikrate führte direkt zu den beiden Methylindazonen, die für die Aufnahmen noch einer 3-maligen Hochvakuum-Destillation unterzogen wurden.

2-Methyl-indazol. Schmp. 56° (Lit. 56°). Aufnahmen am Krystallpulver in beiden Festkörper-Apparaturen F₁ (Aufstrahlung von Hg) und F₂ (seitliche Einstrahlung von Hgk; gekreuzte Filter). F₁ Pl. Nr. 435, t = 45; F₂ Pl. Nr. 177, t = 36; Ugd. m., Sp. st.; n = 48. Ergebnis:

$\Delta\nu$ = 497 (1/2) (k); 614 (4) (k, e); 672 (4) (k, e); 833 (7) (k, f, e); 909 (3) (k, e); 1012 (12) (k, i, f, e); 1070 (0) (k, e); 1129 (4) (k, e); 1150 (4) (k, f, e); 1260 (0) (k, e); 1301 (2) (k, e); 1324 (4) (k, e); 1371 (10b) (k, e); 1407 (5) (k, e); 1455 (8) (k, e); 1481 (5) (k, e); 1514 (5) (k, e); 1548 (7) (k, e); 1626 (5) (k, e); 2935 (2) (k, e); 2986 (0) (k); 3058 (5) (k, i, f, e).

1-Methyl-indazol; Schmp. 59.5° (Lit. 60—61°). Aufnahmen am Krystallpulver in beiden Festkörper-Apparaturen: F₁ Pl. Nr. 434, t = 55; F₂ Pl. Nr. 175, t = 36; Pl. Nr. 176, t = 75. Ugd. m., Sp. st., n = 49. Ergebnis:

$\Delta\nu$ = 536 (1?) (e); 582 (2) (e); 665 (1?) (e); 729 (2) (k, e); 766 (8) (k, i, f, e); 908 (3) (k, e); 952 (1?) (k, e); 1002 (6) (k, f, e); 1104 (4) (k, e); 1143 (2b) (k, e); 1204 (7) (k, e); 1287 (5) (k, f, e); 1357 (6) (k, e); 1377 (7) (k, e); 1406 (5) (k, e); 1439 (6) (k, e); 1468 (1) (k, e); 1497 (3) (k, e); 1570 (6) (k, e); 1610 (2) (k, e); 2934 (2) (k, e); 3060 (6) (k, i, e); 3097 (1) (k, e).

C) Weiter wurde eine Wiederholungs-Aufnahme (F₁ Pl. 440) an 2-Methyl-benzimidazol durchgeführt sowie an Indazol (F₂ Pl. 180 und 181). Erstere ergab als zusätzlich zu dem seinerzeit (XI. Mitteil.) angegebenen Spektrum die schwachen Linien $\Delta\nu$ = 1060 (0), 1118 (0), 1360 (0), 1490 (0), 1581 (0); letztere lieferte neu (vergl. XIII. Mitteil.) die Linien $\Delta\nu$ = 1621 (1/2) und 3062 (2).

Unsere Versuche, ein Raman-Spektrum von 1-Methyl-indol zu gewinnen, blieben vergeblich; es gelang uns nicht, ein für solche Zwecke hinreichend fluorescenzfreies Präparat herzustellen.

⁸⁾ K. v. Auwers u. M. Düesberg, B. 53, 1196, 1197 [1920]; vergl. Ph. Schad⁷⁾.