

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 627—736. — 6. Juni.

92. L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XIX. Mitteil.: 2,6-Dimethyl- γ -pyron.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 9. April 1942.)

Die Raman-Spektren von wäßrigen Lösungen des Dimethyl- γ -pyrons und seines Hydrochlorids wurden bereits von Wolkenstein und Syrkin¹⁾ zu dem Zweck aufgenommen, die Auswirkung der Mesomerie auf das Schwingungs-Spektrum zu untersuchen. Im Hinblick auf das große Interesse, das derzeit dem ganzen Erscheinungs-Komplex der Mesomerie entgegengebracht wird, erschien es uns von Wert zu sein, die Angelegenheit nochmals aufzugreifen, einerseits um durch Wiederholung der Messungen und durch Ausdehnung der Beobachtungen auf den etwas besser definierten kristallinen Zustand die Versuchsgrundlagen zu sichern, andererseits um durch eine etwas weniger voreingenommene aber dafür sachlichere Diskussion der Ergebnisse an diesem Schulbeispiel darzutun, welche Aussagen aus den Schwingungs-Spektren als einigermaßen gesichert verantwortet werden können. Der mit dieser Untersuchungs-Methode nicht näher vertraute Leser könnte nämlich aus der Abhandlung der russischen Autoren sehr leicht den Eindruck gewinnen, als ob gewichtige Beweise für tatsächlich eintretende Mesomerie aufgezeigt worden wären. Dies ist nicht der Fall.

Beschreibung der Versuche.

1) Das Präparat (Heyl) wurde 4-mal im Vak. sublimiert (0.5 mm, 120—130° Luftbad-Temperatur); Schmp. 134° (Lit. 132°). Aufnahmen am kryst. Zustand: Mit Hge-Erregung: F_1 541, $t = 57$, Ugd. m.; Sp. st.; mit Hgk-Erregung: F_2 266, $t = 48$, Ugd. st., Sp. sst.; Pl. 269, $t = 32$, Ugd. m., Sp. st.; Zahl der Streulinien $n = 37$.

2) 0.5 g Dimethylpyron wurden in 3 ccm destilliertem H_2O gelöst, die Lösung mit gereinigter Aktivkohle geschüttelt und durch Jenaer Glasfilter Nr. 4 filtriert. Aufnahmen an der Lösung in der Normalapparatur: N 3285, m. F., $t = 16$; N 3286, m. F., engerer Spalt, $t = 42$; N 3287, m. F. C., $t = 32$; Ugd. m., Sp. m.; $n = 22$.

3) Wasserfreies Hydrochlorid wurde durch Einleiten von gut getrocknetem Chlorwasserstoff in eine Lösung von sublimiertem Dimethylpyron in Benzol hergestellt. Das ausgeschiedene Salz wurde abgesaugt und im Vak. getrocknet. Schmp. 152—154° unter Zers. (Lit. 152—154°). Aufnahmen am kristall. Zustand: F_1 544, $t = 47$, Ugd. m., Sp. mst.; F_2 272, $t = 42$; F_2 276, $t = 48$; Ugd. st., Sp. s.; $n = 21$.

4) Eine wäßr. Dimethylpyron-Lösung wurde mit Salzsäure versetzt und im Vak. bei höchstens 50° eingedampft (trotzdem schwache Gelbfärbung

¹⁾ Acta physicochim. URSS. 10, 677 [1939].

Tafel 1.
Meßergebnisse.

2.6-Dimethyl- γ -pyron									
I. H ₂ O-Lösung W., S.				II. H ₂ O-Lösung K., K.			III. Krystall. K., K.		
1	—			216	(3 sb)	e	↓		
2	268	(s)	k, e	—			verdeckt		
3	510	(m)	k, e	515	(1 sb)	e	512	(0 ?)	k
4	531	(s)	e						
5	583	(m)	k, e	587	(1)	e	—		
6	610	(sst)	k, e	606	(5)	e	605	(10)	k, i, e
7	709	(ss)	k, e	—			706	(0)	k, e
8	912	(ss)	e	—			904	(00)	e
9	955	(m)	e	950	($\frac{1}{2}$)	e	956	(1)	k, e
10	1037	(s)	e	1038	($\frac{1}{2}$)	e	1040	(3)	k, e
11	1090	(ss)	e	1098	($\frac{1}{2}$)	e	1100	($\frac{3}{2}$)	e
12	1165	(m)	e	1166	(0 ?)	e	1160	(3)	k, e
13	1198	(st)	k, e	1200	(5)	k, e	1196	(7)	k, e
14	1245	(ss)	k, e	1235	($\frac{1}{2}$)	e	1237	($\frac{1}{2}$)	k, e
15	1334	(s)	k, e	1339	(0 ?)	k	1338	($\frac{1}{2}$)	k, e
16	1385	(st)	k, e	1388	(1)	k, e	1384	(2 b)	k, e
17	1444	(m, b)	k, e	1436	(1 b)	e	1436	(3 b)	k, e
18	1493	(ss)	k, e	—			—		
19	—			—			—		
20	1572	(st)	k, e	1585	(5 sb)	k, e	—		
21	1591	(sst)	k, e				1596	(15)	k, e
22	1661	(sst, b)	e	1660	(5 b)	e	1656	(10)	k, i, e
23	2873	(m)	k, e	2872	(1 ?)	e	—		
24	2930	(st)	q, k, e	2932	(5)	k, e	2919	(10)	k, i, e
25	2975	(st)	q, k, e	—			2960	(2)	k, e
26							2997	(2)	k
27							3056	(6)	k, e

des krystallwasserhaltigen Hydrochlorids). Schmp.: Hauptteil bei 87° (Lit. 83—85°).

Ber. HCl 18.57; Gef. HCl 20.16; wahrscheinlicher Verlust von etwas Krystallwasser.

Das Hydrochlorid (2 g) wurde in 5 ccm H₂O gelöst und die Lösung nach dem Schütteln mit gereinigter Aktivkohle durch ein Jenaer Glasfilter Nr. 3 filtriert. Aufnahmen an der Lösung: N 3266, m. F., t = 14; N 3267, m. F. C., t = 9; N 3268, o. F. t = 9; Ugd. m., Sp. m.; n = 40.

Die Meßergebnisse sind in Tafel 1, Spalte II, III, V, VI (K., K.), angegeben und den von Wolkenstein und Syrkin (W., S., Spalte I, IV) erhaltenen gegenübergestellt. In Spalte I wären noch als sehr schwache und ungesicherte Frequenzwerte hinzuzufügen: 382, 794, 869, 1010, 1141, 1288, in Spalte III die Frequenz 2753 ($\frac{1}{2}$) (k). Die Übereinstimmung der an den Lösungen durchgeführten Beobachtungen ist im allgemeinen zufriedenstellend; nur fehlt bei W., S. die tiefste Frequenz Nr. 1. Die Aufspaltung der sehr breiten Linie 1585 in die zwei Linien Nr. 20 und 21 konnten wir in Lösung nicht beobachten; im Krystallpulver ist die Linie viel weniger breit und sicher einfach. Überhaupt ist der Unterschied zwischen wäbr. Lösung und Krystall-

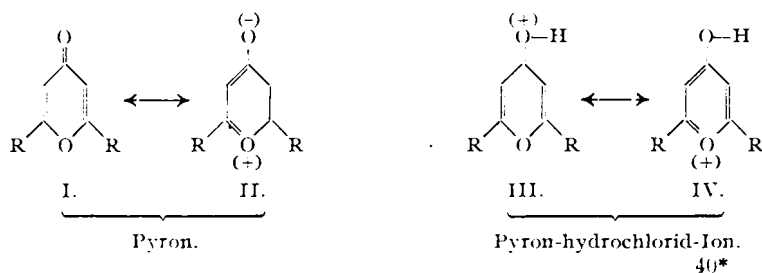
Tafel 1.
Meßergebnisse (Fortsetzung)

2.6-Dimethyl- γ -pyron-hydrochlorid									
IV. H ₂ O-Lösung W., S.				V. H ₂ O-Lösung K., K.			VI. Krystall. K., K.		
1	—			220	(2)	e	<div>↓</div> <div>verdeckt</div>		
2	285	(ss)	$\pm e$	276	(2)	$\pm e$			
3	508	(s)	k, e	524	(2 sb)	$\pm e, c$			
4	525	(s)	k, e						
5	—			—					
6	607	(sst)	k, $\pm e$	607	(8)	k, e, c	610	(4)	k, e
7	—			—			—		
8	913	(s)	e	911	(1)	e	923	(4)	e
9	970	(st)	k, e	970	(3)	k, e	974	(4)	k, e
10	1038	(m)	e	1036	(1 b)	k, e	1037	($1/2$)	e
11	—			1104	(1)	e	1109	(0)	e
12	1176	(m)	k, e	—			—		
13	1192	(st)	k, e	1190	(5)	k, e	1185	(6)	k, e
14	1231	(m)	k, e	1228	(1)	e	1215	(1)	e
15	1341	(ss)	e	1335	(00)	e	1332	($1/2$ d)	e
16	1389	(st)	e	1386	(2)	k, e	1384	(5)	k, e
17	1433	(m)	k, e	1431	(2 b)	k, e	1433	(1 d)	e
18	1494	(m)	k, e	—			—		
19	1556	(st)	k, e	1556	(5)	k, e	1545	(5)	k, e
20	—			—			—		
21	1585	(m)	k, e	1584	(5)	k, e	—		
22	1653	(st, b)	e	1656	(5 b)	e	1632	(3 d)	e
23	2866	(m)	k, e	2670	(1 ?)	e	—		
24	2935	(st)	q, c, k, e	2932	(8)	q, k, i, e	2915	(3)	k, e
25	2968	(s, b)	q, p	—			2975	(0 ?)	k
26				3010	(1)	k			
27							3029	(2)	k

pulver nicht unerheblich und in den Einzelheiten nicht durchsichtig. Die Diskussion schließen wir an die Krystall-Spektren (im unvollständigen tiefen Bereich allerdings ergänzt durch die Erfahrung an Lösungen) an, da der Einfluß des Lösungsmittels in solchen Fällen besonders stark sein kann und noch zu wenig bekannt ist.

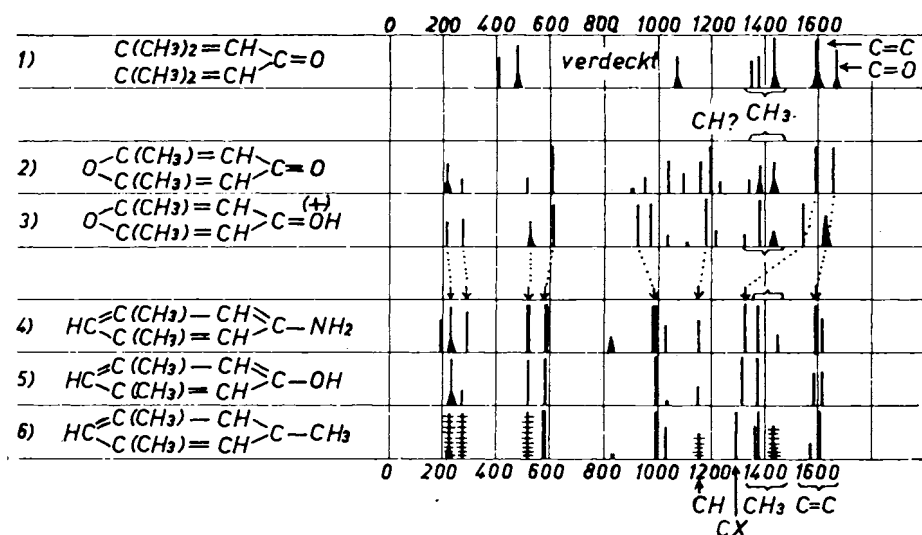
Diskussion der Ergebnisse.

Die zu erwartende Mesomerie entspricht bekanntlich folgenden schematisierten Verhältnissen:



Wir fragen zuerst: Läßt das Spektrum des Dimethylpyrons selbst einen Schluß zu, daß das Molekül nicht der Struktur I entspricht? Wolkenstein und Syrkín machen es sich leicht und schließen aus dem Auftreten „der für aromatische Systeme charakteristischen Linien“ Nr. 6 und 21 auf Benzol-Ähnlichkeit; aus der gegenüber Aceton (1710) erniedrigten CO-Frequenz Nr. 22 (1660) schließen sie auf Mesomerie²⁾. Mit genau dem gleichen Recht könnte man aber argumentieren: Die Frequenz Nr. 6 (610) ist charakteristisch für einen in *m*-Stellung dimethylierten Ring; die Frequenzen Nr. 21 (1591) und Nr. 22 (1661) entsprechen fast genau denen der Doppelbindungslinien 1603 und 1668 in Phoron; daher liegt Struktur I vor. So kommt man, wenn man die Methode nicht diskreditieren will, offenbar nicht weiter. Das Spektrum des Dimethylpyrons allein läßt gar keinen gesicherten Schluß zu, und zwar deshalb nicht, weil die Mesomerie in diesem Fall keine Änderung der Symmetrie, sondern nur Frequenzänderungen relativ gegen die Grenzstrukturen I und II mit sich bringt. Das Spektrum der Grenzstruktur II ist zwar hinreichend bekannt; es entspricht etwa dem von 1.3-Dimethyl-5-oxy-benzol und man kann mit Sicherheit sagen, daß diese Struktur nicht vorliegt. Das Spektrum der Grenzstruktur I ist dagegen unbekannt, und man hat keinerlei Anhaltspunkte, ob und wie stark das beobachtete Spektrum von dem für Struktur I zu erwartenden abweicht.

Hinzu kommt noch, daß man eine wesentliche Abweichung wohl auch kaum erwarten darf. Struktur II mit dem der Zwitter-Ionen-Form



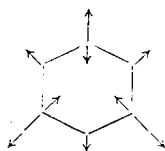
Abbild. Raman-Spektren von 1) Phoron; 2) und 3) Dimethylpyron und Hydrochlorid; 4), 5) und 6) 2.3-Dimethyl-5-X-benzol, mit X = NH₂, OH, CH₃.

²⁾ Darüber hinaus schreiben sie die Frequenz Nr. 9 einer bestimmten, die C—O—C-Bindung beanspruchenden Schwingungsform des Ringes zu, einer Schwingungsform, die in Cyclohexan die Frequenz 1024, in Benzol die Frequenz 1500 liefert, also in einem Ring wie dem vorliegenden zwischen 1000 und 1500 und nicht bei 955 zu erwarten wäre. Die Zunahme der Frequenz 955 auf 970, die beim Übergang zum Hydrochlorid eintritt, wird dann als zunehmende Aromatisierung gedeutet. Wenn man so willkürlich vorgeht, kann man alles „beweisen“.

entsprechenden großen Dipolmoment $\mu = e \cdot l$, ($e = 4.8 \times 10^{-10}$ st. E., $l \sim 3 \times 1.5 \times 10^{-8}$ cm, $\mu \sim 22 \times 10^{-18}$) ist so viel energiereicher als Struktur I, daß die sich ergebende mesomere Struktur viel näher an Struktur I liegen wird als an II. Dementsprechend wird ein Dipolmoment $\mu \sim 4.5$ beobachtet³⁾, das zwar höher ist als $\mu(\text{I}) \sim 1.8$, aber merklich tiefer als $\mu(\text{II}) \sim 22$. Anders ist dies aber beim Ion des Hydrochlorids; hier fällt der große Dipolmoment-Unterschied zwischen III und IV weg, so daß mit einem weitgehenden Formen- oder Bindungsausgleich zu rechnen ist.

Und in der Tat: Jedem Spektroskopiker wird die merkwürdig starke spektrale Änderung auffallen müssen, die beim Übergang vom Pyron zum Hydrochlorid (Nr. 2 und 3 in der Abbild.) eintritt. Daß mit der CO-Frequenz irgend etwas geschehen wird, ist, da nun der Sauerstoff dreibindig wird (vergl. Struktur I und III), zu erwarten. Daß aber auch die „C:C-Frequenz“ um 1600 und noch tiefere Frequenzen um 900, die man Valenzschwingungen der restlichen Kette zuordnen muß, in Intensität und Frequenzhöhe beeinflußt werden, läßt auf eine tiefergreifende strukturelle Änderung des Systems, als sie die einfache Anlagerung des Protons darstellt, schließen.

Und nun kann man fragen, ob diese spektralen Merkmale sich so verschieben, wie es zu erwarten wäre, wenn das System, das im Pyron noch vorwiegend Keton-Charakter (I) besitzt, im Hydrochlorid mehr vom benzoiden Charakter IV annimmt. Zur Beantwortung sind in der Abbild. als erstes Spektrum Phoron als (unzulänglicher) Vertreter von Struktur I bzw. III und 3 Beispiele für das gut untersuchte 1.3-Dimethyl-5-X-benzol als Vertreter von Struktur II bzw. IV eingetragen⁴⁾. Das Spektrum von Nr. 3 müßte einen Übergang darstellen von Nr. 2 (bzw. Nr. 1) nach Nr. 4, 5, 6. Vieles spricht dafür, daß dies wirklich so ist, wenn auch in manchen Einzelheiten noch die volle Klarheit fehlt. Bestechend ist vor allem, daß der oben erwähnte merkwürdige Befund über die starke Beeinflussung der sog. C:C-Frequenz sofort eine Aufklärung findet: Die Analyse der Spektren der *symm.* trisubstituierten Benzole ergibt nämlich, daß die in der Abbild. unten als „CX“ bezeichnete Frequenz (um 1300 cm^{-1}) bei leichten Substituenten (z. B. X = OH) zu einer Schwingungsform gehört, die wesentlich von den



Eigenschaften der CX-Bindung abhängt. Ihr Frequenzwert sowie jener der aromatischen C:C-Bindung um 1600 müßten bei allmählicher Strukturänderung IV \rightarrow I in die Frequenzen des Doppelbindungssystems von I übergehen, wobei offenbar — ganz dem Befund in Nr. 2 entsprechend — die tiefere Frequenz die stärkere Veränderung erleiden muß.

³⁾ E. C. F. Hunter u. J. R. Partington, Journ. chem. Soc. London **1935**, 602; M. A. G. Rau, Proceed. Indian Acad. Sci. **4**, 687 [1936]; W. G. Wassiliew u. J. K. Syrkin, Acta physicochim. URSS **6**, 639 [1937].

⁴⁾ Die Veröffentlichung unserer neuen Untersuchungen an 3-fach substituierten Benzolen bzw. an 2.4.6-Trimethyl-pyridin, das ebenfalls zum Vergleich herangezogen werden könnte, erfolgt demnächst.

Weniger verständlich ist vorläufig das Verhalten der Pyronfrequenzen im Gebiet 900—1100 cm^{-1} . Auch die gute Übereinstimmung des spektralen Typus im tiefen Frequenzgebiet besagt insofern nicht sehr viel über den nachzuweisenden Bindungsausgleich der Valenzfederkräfte, als hier in erster Linie die Deformationskräfte die Frequenzhöhe bestimmen; ja diese Übereinstimmung bereitet eher eine gewisse Verlegenheit, da die Einfachheit der Spektren Nr. 4, 5, 6 in diesem Gebiet auf die trigonale Symmetrie (oder Pseudosymmetrie) der Systeme zurückgeht, eine Symmetrie, die für eine mesomere Form keinesfalls zu erwarten ist.

Das Ergebnis dieser Diskussion läßt sich etwa in folgender Art zusammenfassen: Aus den Raman-Spektren einen Beweis für das Auftreten von Mesomerie im Dimethyl- γ -pyron abzuleiten, ist beim derzeitigen Stand unseres Wissens nicht möglich. Wohl aber kann man, wenn man Mesomerie voraussetzt, gewisse unleugbar vorhandene spektrale Anomalien, die sich beim Übergang zum Hydrochlorid einstellen, mehr oder weniger zwanglos erklären. Daß diese Erklärung aber die einzig mögliche ist, kann wieder nicht bewiesen werden.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium für den einen von uns (L. K.) zu danken.

93. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, III. Mitteil.: Über das Autoxydations- und Filmbildungsvermögen natürlicher Triglyceride.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 19. März 1942.)

Kaum ein zweites Sondergebiet der organischen Chemie und Technik hat eine ähnliche Fülle an Literatur hervorgerufen wie das der sogenannten trocknenden Öle. Viele dieser Untersuchungen zielten lediglich auf empirische Kennzeichnungen und auf Ausarbeitung technisch nützlicher Verfahren, andere suchten verwickelte Fragen zu lösen, ehe die dazu notwendigen Grundlagen geschaffen waren. Für das Zustandekommen und die Eigenschaften der hochmolekularen, festen elastischen Trocknungsfilme setzte man, wie in allen anderen Gebieten der hochmolekularen Chemie, besondere physikalische und chemische Gesichtspunkte voraus. Genau so wie dort können Fortschritte und die endgültige Lösung auch hier nur durch Erforschung der Grundlagen erzielt werden. Mit fortschreitender Kenntnis ihrer Abwandlungen werden die natürlichen sauerstoffaktiven Öle, wie in neuerer Zeit besonders der unvergleichliche Siegeszug der Sojabohne bewiesen hat¹⁾, nicht nur ihren Platz in der Technik wahren, sondern ihn sogar, trotz der Entwicklung synthetischer Produkte, bedeutend erweitern.

Die Diskussion über die Ursachen und den Ablauf von Trocknungsvorgängen, d. h. von solchen Autoxydationsreaktionen, die zur Ausbildung fester, elastischer Filme führen, ist durch 2 Fragestellungen gekennzeichnet. 1): Gehören die Trocknungsvorgänge in das Gebiet der Chemie oder der Kolloidchemie, beruht die Filmbildung auf der Betätigung von Haupt- oder von Nebenvalenzen? Unter dem Einfluß der Entstehung und Entwicklung einer makromolekularen Chemie hat man diese Frage heute dahin entschieden, daß der feste Trocknungsfilm durch die Ausbildung neuer

¹⁾ Vergl. z. B. E. Storkau, C. 1937 II, 2769.