

Natürliches Dimethylpektolarigenin: Die Methylierung erfolgte wie bei der synthetischen Verbindung. Nach 3-maligem Umlösen aus Alkohol schmilzt es scharf bei 160°.

$C_{19}H_{18}O_8$ (3+2.1). Ber. $4CH_3O$ 36.2. Gef. CH_3O 33.4, 33.6.

Der „Széchenyi“-Gesellschaft sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unseren besten Dank aus.

146. Franz Fehér und Marianne Baudler: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate, V. Mitteil.*): Über das Raman-Spektrum des Methylhydroperoxyds.

[Aus d. Allgem.-chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Juli 1943.)

Die Raman-Spektren von reinem Hydroperoxyd¹⁾, Deuteriumperoxyd und Deuteriumhydroperoxyd²⁾ ergaben ebenso wie die im Anschluß daran ausgeführte Strukturdiskussion und Modellrechnung³⁾ bezüglich des Schwingungsspektrums folgende Auffassung: Sieht man von der Frequenz der zu erwartenden Drillschwingung ab, so fallen von den 5 anderen möglichen Raman-Frequenzen je 2 zusammen, und zwar auf Grund von Entartung durch das Vorhandensein von jeweils 2 gleichen Bindungen (OH bzw. OD). Beim DHO_2 fiel erwartungsgemäß diese Resonanzentartung fort. Um diese Deutung zu bestätigen, war es von Interesse, eine weitere Substanz dieser Körperklasse im Rahmen der Betrachtungen über Viermassensysteme zu untersuchen. Dabei durfte erwartet werden, daß im Methylhydroperoxyd (M.O.O.H) die Methylgruppe (M) als einheitliche Masse betrachtet werden kann, d. h. daß sich die inneren Schwingungen dieser Gruppe eindeutig von den übrigen abtrennen lassen. Der Zweck dieser Arbeit ist zunächst eine kurze Mitteilung des Spektrums und eine vorläufige Zuordnung der Frequenzen. Eine ausführliche Diskussion auf breiterer Grundlage soll einer weiteren Arbeit vorbehalten sein.

Die präparative Darstellung des Methylhydroperoxyds erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von A. Rieche⁴⁾ aus Perhydrol, Dimethylsulfat und Kalilauge bei guter Kühlung mit fließendem Wasser und starkem Rühren. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird das Methylhydroperoxyd über die äther. Lösung isoliert. Die bei der letzten Destillation anfallende Hauptfraktion wurde wiederholt bis zur spektroskopischen Reinheit fraktioniert und schließlich unmittelbar in die Raman-Cuvette hineindestilliert.

Die Spektren wurden mit der bekannten Zeiss'schen Raman-Apparatur aufgenommen. Als Erregerlinie diente dabei die blaue Quecksilberlinie 4358 Å unter Verwendung des Zeiss'schen Monochromatfilters für das blaue Triplett.

Die erhaltenen Frequenzen sind in der folgenden Tafel 1 mit Angabe der geschätzten Intensitäten zusammengestellt⁵⁾:

*) IV. Mitteil.: F. Fehér, B. **72**, 1789 [1939].

1) A. Simon u. F. Fehér, Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935].

2) F. Fehér, B. **72**, 1778 [1939].

3) F. Fehér, Habilitationsschrift Dresden 1938.

4) A. Rieche u. F. Hitz, B. **62**, 2458 [1929].

5) Nach mehrtägiger Belichtung der gleichen Substanz traten auf einer Platte noch die beiden Frequenzen 534 und 879 auf. Wir glauben jedoch, daß diese Linien dem Spektrum des CH_3HO_2 nicht angehören, sondern irgendeinem Zersetzungsprodukt. Die frisch hergestellte Substanz zeigte diese Linien nicht.

Tafel 1.

Nr.	ν in cm^{-1}	Intensität
1	453	(3) d. b.
2	822	(8) st.
3	1005	(4)
4	1158	(1)
5	1182	(2)
6	1425	(4)
7	1465	(2)
8	1690	(1) d. b.
9	2807	(2)
10	2896	(3)
11	2943	(5)
12	2994	(3)
13	3435—55	(1) s. b.

d = diffus, b = breit, st = stark, s. b. = sehr breit.

Das Molekül $\text{CH}_3\text{.O.OH}$ ist aus 7 Atomen aufgebaut, und demzufolge ist die Diskussion seines Raman-Spektrums recht kompliziert. Das Methylhydroperoxyd läßt sich aber auf zwei Arten wesentlich vereinfachen, indem man es als

- 1) Dreimassenmodell $\text{M}_1\text{.O.M}_2$ ($\text{M}_1 = \text{CH}_3$; $\text{M}_2 = \text{OH}$),
- 2) Viermassenmodell $\text{M}_1\text{.O.O.H}$ ($\text{M}_1 = \text{CH}_3$)

betrachtet. In beiden Fällen wird die Methylgruppe, im ersten außerdem noch die OH-Gruppe als einheitliche Masse behandelt.

Aus der Gegenüberstellung der Frequenzen von Methylhydroperoxyd, Methylalkohol, Wasserstoffperoxyd und Wasser (s. Tafel 2) ergibt sich, daß den beiden Modellen folgende Frequenzen zugeordnet werden können:

1) $\text{M}_1\text{.O.M}_2$	453	822	1005		
2) $\text{M}_1\text{.O.O.H}$	453	822	1005	1690	3445

Tafel 2.

		ν in cm^{-1}		
$\text{CH}_3\text{.O.OH}$	$\text{CH}_3\text{.OH}$	H_2O_2	H_2O	
453				
822		877		
1005	1035			
1158	1109			
1182	1166			
1425	1360			
1465	1454			
1690		1421	1595	
	2729			
2807	2833			
2896	2919			
2943	2944			
2994	2980			
3445		3395	3665	3756

Von der Diskussion des Modells 2 soll zunächst abgesehen werden. Es wird in einer späteren zusammenfassenden Arbeit über die Schwingungs-

spektren von vieratomigen Molekülen auf breiterer Grundlage eingehend erörtert werden. Es sei aber jetzt schon darauf hingewiesen, daß die Frequenz 1690 sicherlich der Deformationsschwingung des Winkels $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$ am Sauerstoff zuzuordnen ist, während die Frequenz 3445 der OH-Valenzschwingung entspricht. Interessant ist die Beobachtung, daß beide Frequenzen im $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ auftreten und daß sie gegenüber den entsprechenden des Wasserstoffperoxyds wesentlich erhöht sind.

Von den 3 Frequenzen, die dem Methylhydroperoxyd nach dem Dreimassenmodell angehören, ist nun diejenige bei 453 cm^{-1} sicherlich der Deformationsschwingung des Sauerstoffvalenzwinkels zuzuordnen, während die Frequenzen 822 und 1005 der symmetrischen bzw. der antisymmetrischen Valenzschwingung der Kette $\text{M}_1 \cdot \text{O} \cdot \text{M}_2$ angehören.

Um diese Deutung der Frequenzen zu erhärten, wurden Modellrechnungen durchgeführt. Für ein unsymmetrisches, gewinkeltes Dreimassensystem gelten für den Zusammenhang von den Frequenzen mit den Kraftkonstanten einerseits und mit den geometrischen Bestimmungsstücken andererseits folgende Beziehungen⁶⁾:

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= \frac{f_1}{\mu_1} + \frac{f_2}{\mu_2} + \frac{d}{\mu} \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_3^2 n_1^2 + n_3^2 n_2^2 &= f_1 f_2 \left(\frac{1}{\mu_1 \mu_2} - \frac{1}{m_2^2} \cos^2 \alpha \right) + \\ &+ f_1 d \left(\frac{1}{\mu_1 \mu} - \frac{s_2}{s_1} \frac{1}{m_2^2} \sin^2 \alpha \right) + f_2 d \left(\frac{1}{\mu_2 \mu} - \frac{s_1}{s_2} \frac{1}{m_2^2} \sin^2 \alpha \right) \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= f_1 f_1 \left(\frac{1}{\mu_1 \mu_2} - \frac{1}{m_2^2} \right) \frac{d}{\mu} \\ \frac{1}{\mu_1} &= \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}; \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{s_2}{s_1} \cdot \frac{1}{\mu_1} - \frac{2}{m_2} \cos \alpha + \frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{1}{\mu_2} \end{aligned}$$

Für die Federkonstante f_1 der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung wurde zunächst der für den Methylalkohol bekannte Wert eingesetzt⁷⁾. Die Federkonstante f_2 der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung wurde dem Wasserstoffperoxyd-Spektrum entnommen³⁾, ebenso die Federkonstante der den Sauerstoffvalenzwinkel α stabilisierenden Kraft d . Für den Winkel α wurde der aus dem Wasser bekannte Wert eingesetzt. Der Abstand s_1 zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ist wiederum den Daten des Methylalkohols entnommen, während der Wert für den Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand s_2 bei der Krystallstrukturuntersuchung des Wasserstoffperoxyds ermittelt wurde.

$m_1 = 15.024$ (CH_3)	$f_1 = 4.86 \times 10^5$ dyn/cm
$m_2 = 16.00$ (O)	$f_2 = 3.83 \times 10^5$ dyn/cm
$m_3 = 17.008$ (OH)	$d = 1.125 \times 10^5$ dyn/cm
$\alpha = 103^\circ$	$s_1 = 1.49 \text{ \AA}$
	$s_2 = 1.40 \text{ \AA}$

⁶⁾ Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd., S. 65.

⁷⁾ Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd., S. 127.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der folgenden Tafel 3 zusammengestellt:

Tafel 3.

	$f_1 \times 10^{-6}$	$f_2 \times 10^{-5}$	$d \times 10^{-5}$	ω_1	ω_2	ω_3
I	4.86	3.83	1.125	1078	956	565
II	4.6	3.5	1.1	1050	921	554
III	4.2	3.1	0.8	993	849	487
IV	4.25	2.8	0.65	992	800	446
V	4.25	2.9	0.7	993	817	460
Versuchs-Daten:				1005	822	453

Wie bei Rechnung I ersichtlich, bei welcher die oben angegebenen Konstanten verwendet wurden, sind die Modellfrequenzen zwar etwas höher, geben aber größenordnungsmäßig die Versuchsdaten durchaus schon in guter Näherung wieder. Da die Federkräfte zunächst Fremdmolekülen entnommen waren, war zu erwarten, daß durch geringfügige Änderung dieser Kraftkonstanten eine noch bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Frequenzwerten der Versuche zu erreichen war. Das Ergebnis zeigen die Rechnungen II—V. Die Modellrechnungen rechtfertigen also in gewisser Weise die bei unserer Diskussion durchgeführte Betrachtung der Methylgruppe als einheitliche Masse und die oben angegebene Zuordnung der Frequenzen 453, 822, 1005 zu der dreigliedrigen Kette $M_1.O.M_2$.

147. Ernst Späth und Franz Kittel: Über das Hygrolin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
(Eingegangen am 28. Juli 1943.)

Die Hygrine sind Pyrrolidinalkaloide, welche in den Cocablättern das Cocain begleiten. Sie wurden 1862 im Laboratorium von F. Wöhler in rohem Zustand von W. Lossen¹⁾ zuerst erhalten und später namentlich von C. Liebermann, R. Willstätter und K. Heß genauer untersucht. Liebermann²⁾ isolierte aus den rohen Hygrinbasen das Hygrin, $C_8H_{15}ON$, und das Cuskhygrin, $C_{13}H_{24}ON_2$. Er erkannte das Hygrin als ein Aminoketon³⁾ und erhielt bei der Oxydation dieser Base die Hygrinsäure⁴⁾, $C_6H_{11}O_2N$, die er durch CO_2 -Abspaltung in *N*-Methyl-pyrrolidin überführen konnte. R. Willstätter⁵⁾ faßte die Hygrinsäure als *N*-Methyl-pyrrolidin- α -carbonsäure auf und führte eine Synthese der *d, l*-Hygrinsäure durch, deren *l*-Form von P. Karrer und R. Widmer⁶⁾ durch Oxydation des *N*-Methyl-nicotons dargestellt worden ist. Vor einiger Zeit ist K. Heß⁷⁾ die Synthese des *d, l*-Hygrins gelungen. An den Untersuchungen von R. Willstätter und K. Heß ist beachtenswert, daß diese Autoren synthetische Racemprodukte mit den entsprechenden Derivaten des natürlichen Hygrins vergleichen, das nach C. Liebermann eine deutliche optische Aktivität aufweisen soll. Trotz dieser an sich nicht statthaften Vergleichsweise ist

¹⁾ A. **121**, 374 [1862]. ²⁾ B. **22**, 675 [1889]. ³⁾ B. **26**, 851 [1893].

⁴⁾ B. **24**, 411 [1891]. ⁵⁾ A. **326**, 91 [1903].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **8**, 364 [1925]. ⁷⁾ B. **46**, 4104 [1913].