

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Zur Spektrochemie der Pyridinderivate

Von **K. v. Auwers**

(Eingegangen am 15. Januar 1938)

Dem Wunsch von Herrn R. Graf, den auf chemischem Wege geführten Beweis für die Konstitution der in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen neuen Pyridinbasen durch eine spektrochemische Untersuchung zu ergänzen, bin ich gern nachgekommen, da jede Vermehrung des spektrochemischen Materials dieser Körpergruppe erwünscht ist.










Frühere Arbeiten¹⁾ hatten gezeigt, daß das Pyridin starke Depressionen des Brechungsvermögens besitzt, während sein Zerstreuungsvermögen annähernd normal ist. Alkyle, die an den Kern herantreten, mildern jene Depressionen und steigern die Dispersion. Wird durch einen Substituenten eine Konjugation mit einer Doppelbindung des Kerns geschaffen, so werden die Depressionen der Stammsubstanz noch weiter abgeschwächt oder in Exaltationen verwandelt. Desgleichen wachsen die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen.

War die Konstitution der Grafschen Körper richtig bestimmt, so war darnach zu erwarten, daß die konjugationsfreien Basen I und III kleine Depressionen der Refraktion und eine leichte Erhöhung der Dispersion aufweisen würden, während die Basen II und IV, in deren Molekülen eine Konjugation vorkommt, sich voraussichtlich durch Exaltationen von jenen unterscheiden würden.

Tabelle I zeigt, daß beides tatsächlich der Fall ist; das Ergebnis der chemischen Untersuchung wird also durch den spektrochemischen Befund in unzweideutiger Weise bestätigt.

¹⁾ Auwers u. Kraul, Z. physik. Chem. **116**, 448 (1925); Auwers u. Susemihl, Z. physik. Chem. **148**, 133 (1930).

Tabelle I

Nr.	Substanz	d_4^{20}	$n_{\text{He}}^{20 \text{ } 1)}$	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha})$
1	 ²⁾	0,889	1,502 ²⁾	-0,19	-0,22	+ 6 %	+ 7 %
2	 · CH ₂ · CH ₂ · CH ₃ ²⁾	0,862	1,492 ²⁾	+0,20	+0,18	+10 %	+11 %
3	 · CH ₂ · CH : CH ₂ ³⁾	0,893	1,514 ³⁾	—	+0,12	—	—
4	 · CH : CH · CH ₃ ⁴⁾	0,913	1,549	+1,09	+1,19	+43 %	+49 %
5	 ⁵⁾	0,982	1,510	-1,39	-1,44	- 2 %	- 2 %
6	CH ₃ ·  · CH ₂ · CH ₂ · CH ₂ · CH ₃ Base III	0,903	1,492	-0,24	-0,24	+10 %	—
7	CH ₃ ·  · CH ₂ · CH : CH · CH ₃ Base I	0,926	1,512	-0,06	-0,06	+13 %	+16 %
8	CH ₃ ·  · CH : CH · CH ₂ · CH ₃ Base II	0,938	1,540	+0,88	+0,96	+52 %	— ⁶⁾
9	C ₂ H ₅ ·  · CH : CH · CH ₃ Base IV	0,938	1,544	+1,11	+1,18	+58 %	+65 %

In spektrochemischer Hinsicht überraschend ist die Höhe der spez. Exaltationen der Basen II und IV, sowohl im Ver-

¹⁾ Zahlen mit einem Sternchen sind Werte von n_D^{20} .

²⁾ Auwers, Liebigs Ann. Chem. **419**, 99 (1919).

³⁾ Lespieau, C. **1930**, II, 548.

⁴⁾ Auwers u. Eisenlohr, J. prakt. Chem. [2] **82**, 87 (1910).

⁵⁾ Auwers u. Kraul, Z. physik. Chem. **116**, 449 (1925).

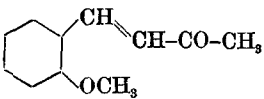
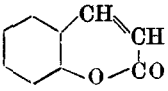
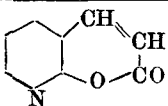
⁶⁾ Mittelwerte.

gleich mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen von Pyridinderivaten, wie mit dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Wegen der ungewöhnlich starken Erniedrigung des Brechungsvermögens der Stammsubstanz weisen vielfach auch die Homologen Depressionen auf (vgl. Tab. III, 6), und selbst Konjugationen vermögen nicht in allen Fällen die Depressionen des einfachen Pyridins völlig aufzuheben. Wenn man sieht, daß die gleiche Konjugation, die bei den Benzolderivaten die spez. Exaltationen von etwa $\pm 0,0$ und $+ 8\%$ auf $+ 1,15$ und $+ 46\%$ erhöht (Tab. I, 1—4), bei den Pyridinen die $E\Sigma$ -Werte von $-1,42$ und -2% auf $+1,1$ und etwa $+ 60\%$ emporschnellen läßt, so erkennt man, daß hier der optische Einfluß der Konjugation auffallend stark ist. Die Spektrochemie ist daher bei diesen Verbindungen als Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung besonders tauglich.

Die Beziehungen zwischen den Dichten und Brechungsindices der gesättigten Verbindungen und den ungesättigten ohne und mit Konjugation sind, wie die Tab. I zeigt, bei den Benzolderivaten und den Pyridinbasen gleich.

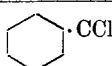
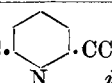
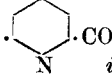
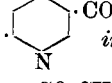
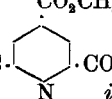
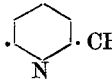
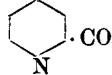
Mit den besprochenen Substanzen übersandte Herr Graf auch ein Cumarin der Pyridinreihe¹⁾. Es wurde samt dem gewöhnlichen Cumarin untersucht, außerdem als eine dem Cumarin in seiner Struktur verwandte monocyclische Verbindung das *o*-Methoxy-benzal-aceton.

Tabelle II

Nr.	Substanz in Chinolin	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1		+ 2,67	+ 2,93	+ 175 %	—
2		+ 1,31	+ 1,45	+ 87 %	+ 98 %
3		+ 0,30	+ 0,33	+ 83 %	+ 92 %

¹⁾ Über diesen Körper ist noch nichts veröffentlicht.

Tabelle III

Nr.	Substanz	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E (\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E (\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
1	 · CCl ₃	+0,21	+0,23	+16 %	+16 %
	desgl., in Chinolin	+0,14	+0,12	+17 %	—
2	Cl ₃ C ·  · CCl ₃ in Chinolin	+0,16	+0,18	+19 %	—
3	Cl ₃ C ·  · CO ₂ CH ₃ in Chinolin	+0,13	+0,17	+17 %	—
4	Cl ₃ C ·  · CO ₂ CH ₃ in Chinolin	+0,33	+0,26	+19 %	—
5	Cl ₃ C ·  · CO ₂ CH ₃ in Chinolin	+0,23	+0,24	+ 8 %	—
6	CH ₃ ·  · CH ₃	-0,49	-0,50	+10 %	+13 % ¹⁾
7	 · CO ₂ C ₂ H ₅	-0,34	-0,32	+15 %	+16 % ²⁾

Beim Übergang des monocyclischen Ketons in das Cumarin sinken, wie man sieht, die Exaltationen ungefähr auf die Hälfte, ein charakteristisches Beispiel für die allgemeine Regel, daß Doppelbindungen in Ringen weit weniger exaltierend zu wirken pflegen als in offenen Ketten, also eine weitergehende Absättigung der freien Valenzen stattfindet. Die $E \Sigma$ -Werte des Pyridin-Cumarins sind widerspruchsvoll. Man versteht allerdings, daß im Brechungsvermögen nur kleine Überschüsse vorhanden sind, weil die Depressionen der Stammsubstanz in der Refraktion so groß sind, und daß die Dispersionsüberschüsse bei beiden Cumarinen ungefähr gleich sind, weil sich Benzol und Pyridin in bezug auf das Zerstreuungsvermögen ähneln. Warum

¹⁾ Z. physik. Chem. **116**, 453 (1925).

²⁾ Z. physik. Chem. (A) **148**, 133 (1930).

Tabelle

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t	n_D^t	n_{He}^t
I, 6	6 - Methyl - 3 - [n-butyl]-pyridin	$C_{10}H_{15}C-N=C\overline{F}_2$	149,13	100	21,8	0,9018	1,48697	1,49084
7	6 - Methyl - 3 - [1'-buten-(2')-yl]-pyridin	$C_{10}H_{13}C-N=C\overline{F}_3$	147,12	100	23,7	0,9226	1,50542	1,50997
8	6 - Methyl - 3 - [1' - buten-(1')-yl]-pyridin ¹⁾	$C_{10}H_{13}C-N=C\overline{F}_3$	147,12	100	19,0	0,9388	1,53399	1,54020
9	6 - Propenyl - 3 - äthyl-pyridin	$C_{10}H_{13}C-N=C\overline{F}_3$	147,12	100	19,9	0,9381	1,53365	1,53991
					23,8	0,9345	1,53543	1,54171
II, 1	2 - Methoxy-benzal - acetone <i>Chinolin</i>	$C_{11}H_{12}O^*O''\overline{F}_4$	176,10	17,720	20,2	1,0921	1,61376	1,62292
2	Cumarin <i>Chinolin</i>	$C_9H_6O^*O''\overline{F}_4$	146,05	18,027	20,2	1,0933	1,61829	1,62707
					20,4	1,1168	1,61645	1,62532
					20,4	1,0932	1,61820	1,62698
3	β - [2 - Ox - pyridyl - (3)] - acrylsäure-lacton <i>Chinolin</i>	$C_8H_6O^*O''C-N=C\overline{F}_3$	147,05	8,077	19,2	1,1113	1,61866	1,62736
					19,2	1,0942	1,61874	1,62752
III, 1	Benzotrichlorid <i>Chinolin</i>	$C_7H_5Cl_3\overline{F}_3$	195,42	100	19,0	1,3732	1,55357	1,55877
				21,276	20,2	1,1447	1,60756	1,61550
					20,2	1,0926	1,61785	1,62658
2	2,6-Di-(trichlormethyl)-pyridin <i>Chinolin</i>	$C_7H_3C-N=C\overline{F}_2$	313,79	13,372	19,5	1,1448	1,61438	1,62274
					19,5	1,0940	1,61810	1,62671
3	6 - Trichlormethyl-pyridin - 2 - carbonsäure-methylester <i>Chinolin</i>	$C_8H_6O^*O''C-N=C\overline{F}_2$	254,44	14,889	18,9	1,1396	1,61160	1,61983
					18,9	1,0946	1,61837	1,62698
4	6 - Trichlormethyl - pyridin - 3 - carbonsäure-methylester <i>Chinolin</i>	$C_8H_6O^*O''C-N=C\overline{F}_2$	254,44	8,158	20,0	1,1149	1,61323	1,62154
					20,0	1,0928	1,61794	1,62667
5	6 - Trichlormethyl-pyridin - 2,4 - dicarbonsäure-dimethylester <i>Chinolin</i>	$C_{10}H_8O_2^*O_2''C-N=C\overline{F}_2$	312,46	12,443	21,0	1,1313	1,61126	1,61945
					21,0	1,0928	1,61742	1,62603

1) Es wurden zwei, auf verschiedenen Wegen dargestellte Präparate untersucht.

aber die Exaltationen des Pyridin-Cumarins so stark von denen der oben besprochenen Basen abweichen, läßt sich vorläufig nicht erklären. Eine gelegentliche Nachprüfung wäre erwünscht.

Schon vor längerer Zeit erhielt ich von Herrn Graf einige Pyridinderivate mit der Gruppe CCl_3 ¹⁾. Tab. III gibt das Ergebnis der Bestimmungen an diesen Körpern und dem Benzotrichlorid wieder.

Alle untersuchten Trichlormethyl-derivate des Pyridins haben ein erheblich höheres Brechungsvermögen als die gewöhnlichen Homologen des Pyridins, während das Benzotrichlorid sich in dieser Hinsicht vom Toluol nur wenig unterscheidet. Daß dieses Verhalten der gechlorten Verbindungen nicht etwas durch das als Lösungsmittel benutzte Chinolin bewirkt wird, geht daraus hervor, daß die Werte für das unverdünnte und das in Chinolin gelöste Benzotrichlorid innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Es handelt sich also um eine optische Eigentümlichkeit der Trichlormethyl-pyridine.

¹⁾ Graf u. Zettl, J. prakt. Chem. [2] **147**, 188 (1937).