

Ultrarotspektroskopischer Beitrag zur Struktur des Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlung in Lösung.

Von

Herbert Hoyer und Georg Schmidutz.

Aus den Farbénfabriken Bayer A. G., Leverkusen.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Sept. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Das feste gelbe Dehydro-tetrachlor-p-kresol und eine damit bereitete Tetrachlorkohlenstofflösung wurden ultrarotspektroskopisch untersucht. Im Spektrum des festen Stoffes gibt es eine starke Carbonylbande. Eine reine Peroxydformel ist mit diesem Befund nicht zu vereinbaren, wenn dem festen Stoff nur eine einzige Konstitutionsformel zugeordnet werden darf.

Durch schnelles Registrieren kleiner Spektralbereiche läßt sich die Umwandlung des Radikals des Dehydro-tetrachlor-p-kresols verfolgen und sein Spektrum von dem eines Umwandlungsproduktes unterscheiden. Die Existenz wenigstens einer Ketoform in der Lösung wird nachgewiesen.

Die Radikalumwandlung in Tetrachlorkohlenstoff führt nicht sofort zu den chemisch gefaßten Endprodukten, sondern zu einem bisher-unbekannten instabilen langlebigen Zwischenprodukt, das Oxy- und Carbonylgruppen enthält. Ob es sich um eine einheitliche Molekülsorte handelt, bleibt offen.

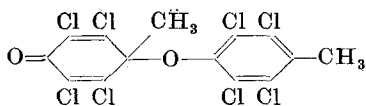
Die Konstitution des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seine Umwandlung in Lösung sind noch nicht völlig aufgeklärt. Unsere eigene Arbeit zur Aufhellung dieses Gebietes wurde durch äußere Umstände unterbrochen. Wir halten es jedoch für angebracht, über sie zu berichten, da sie zur Feststellung einiger Tatsachen führte, die bei Überlegungen über die Konstitution des Dehydro-tetrachlor-p-kresols und seiner Umwandlungsprodukte berücksichtigt werden sollten.

A. Zur Konstitution des Dehydro-tetrachlor-p-kresols¹.

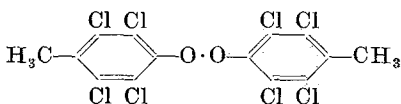
Im Jahre 1920 haben *Pummerer* und *Cherbuliez* für die feste zitronengelbe Verbindung, die durch Einwirkung von Methanol auf Tetrachlor-

¹ Über die Chemie des Dehydro-tetrachlor-p-kresols siehe *R. Pummerer*, *G. Schmidutz* und *H. Seifert*, Chem. Ber. 85, 535 (1952).

p-kresol-chinitrol entsteht, ohne nähere Untersuchung die folgende Chinolätherformel



angenommen, während neuerdings *Pummerer* und Mitarbeiter die Vermutung aussprachen, daß der Hauptmasse des festen gelben Körpers eine Peroxydformel zukomme¹:



Die Ultrarotspektroskopie sollte die Entscheidung ermöglichen, ob mit der Anwesenheit von C=O-Gruppen zu rechnen ist oder nicht. Daher wurde das Ultrarotspektrum des festen gelben Körpers kurz nach seiner Präparation aufgenommen, wobei die Einbettungstechnik für feste Substanzen mit Kaliumbromid als Einbettungsmittel² angewendet wurde. Beim Spektroskopieren nach der Doppelstrahlmethode mit dem Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation wurde ein leerer Kaliumbromidpreßling in den Vergleichsstrahl gestellt. Im Ultrarotspektrum der festen gelben Substanz (Abb. 1) gibt es eine starke C=O-Bande bei 5,98 μ . Eine OH-Bande haben wir nicht gefunden. Auch die unten beschriebene ultrarotspektroskopische Untersuchung der

Tetrachlorkohlenstofflösung des Dehydro-tetrachlor-p-kresols führt nicht zum zwingenden Schluß, daß im Dehydro-tetrachlor-p-kresol eine Oxygruppe existiert. Wir möchten jedoch in diesem Punkte die Untersuchung der festen Substanz vorsichtig bewerten, da sie zu unseren ersten Versuchen mit der Kaliumbromid-Einbettungstechnik gehörte. Wenn der

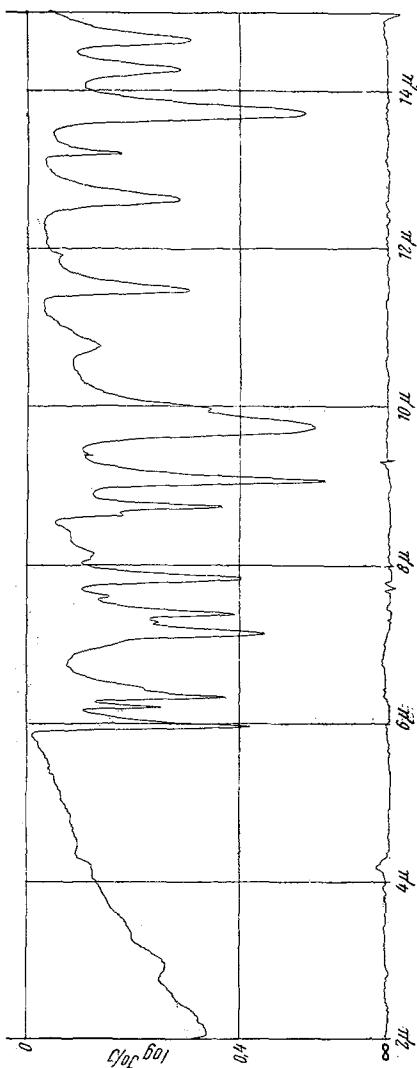


Abb. 1. UR-Spektrum des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols.

² U. Schiedt, Z. Naturforsch. 8 b, 66 (1953).

festen gelben Substanz nur eine einzige Strukturformel zukommt³, so müßte die Peroxyformel ausscheiden, da wir ein positives Kennzeichen für eine Formulierung mit (wenigstens) einer C=O-Gruppe gefunden haben.

B. Zur Umwandlung des Dehydro-tetrachlor-p-kresols in Lösung.

Beim Auflösen des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols z. B. in Tetrachlorkohlenstoff bildet sich eine unbeständige gelbe Lösung. Wir haben versucht, Teile des Spektrums der gelösten gelben Verbindung, die nach *Pummerer* als Radikal anzusehen ist, möglichst kurze Zeit nach dem Zerfall des Kristallgitters zu fassen, was mit folgender Technik gelang:

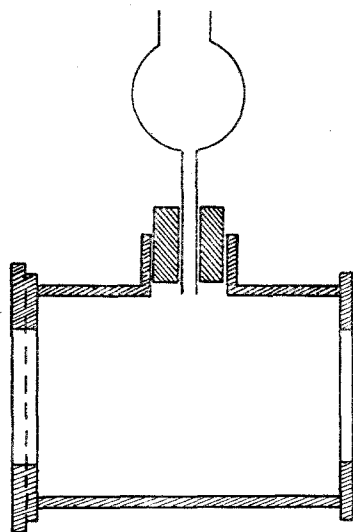


Abb. 2.

Technik der Aufnahme der Ultrarotspektren.

Eine mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllte Küvette (Schichtdicke 2 cm; Steinsalzfenster) mit breiten Einfüllstutzen und aufgesetzter Glaskugel (Abb. 2) wurde an das Ultrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation angesetzt und das Spektrometer auf den Anfang des kleinen Wellenlängenbereiches eingestellt, der jeweils untersucht werden sollte. Eine beliebige, jedoch hinsichtlich der Durchlässigkeit der zu spektroskopierenden Lösung passende Menge der gelben festen Substanz (nicht gewogen) wurde in ein schmales Glasrohr gedrückt, das in die Küvette eingeführt werden sollte. Durch einen Preßluftstoß ließ sich die feste Substanz in die Küvette einbringen und im Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) aufwirbeln. Gleichzeitig wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt und nach Entfernen des Glasrohres aus der Küvette die Registrierung des Ultrarotspektrums begonnen. Die Zeit des Durchganges durch die Maxima der interessierenden Banden wurde abgelesen, das Spektrometer schnell zurückgestellt und die Bande von neuem registriert. Auf diese Weise konnte ein Bandenpaar innerhalb von ~ 12 Sek. erfaßt werden. Das Lösungsmittelspektrum wurde dabei durch eine Zelle mit Tetrachlorkohlenstoff im Vergleichsstrahl herauskompensiert.

Diskussion der Spektren.

In Abb. 3 sind die Befunde im Bereiche der C=O-Valenzschwingung wiedergegeben.

³ *Pummerer* und Mitarbeiter lassen die Frage nach der Einheitlichkeit der gelben Substanz offen. Siehe hierzu *R. Pummerer, G. Schmidutz und H. Seifert*, Chem. Ber. 85, 542 (1952).

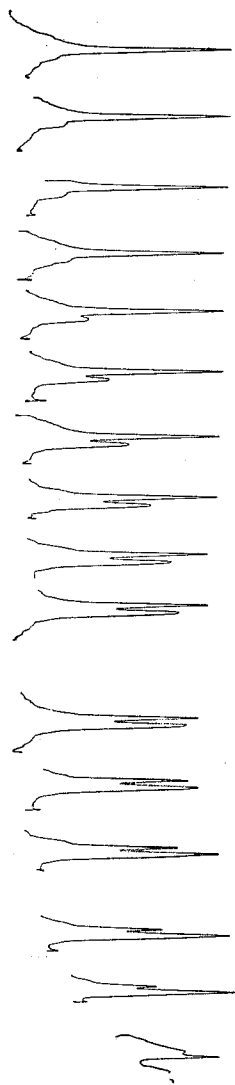


Abb. 3. Carbonylbanden. In der Liste sind die Zeiten angegeben, zu welchen das rechts liegende Bandenmaximum registriert wurde. Das linke Bandenmaximum wurde etwa 1,5 Sek. vorher registriert. Beginn links. 1. 12,4', 2. 43,4', 3. 1' 16", 4. 1' 51", 5. 2' 38,6", 6. 3' 22", 7. 4' 30", 8. 5' 12", 9. 7' 13", 10. 9' 55, 11. 12' 11", 12. 16' 24", 13. 20' 14", 14. 23' 41", 15. 26' 31", 16. 38' 48".

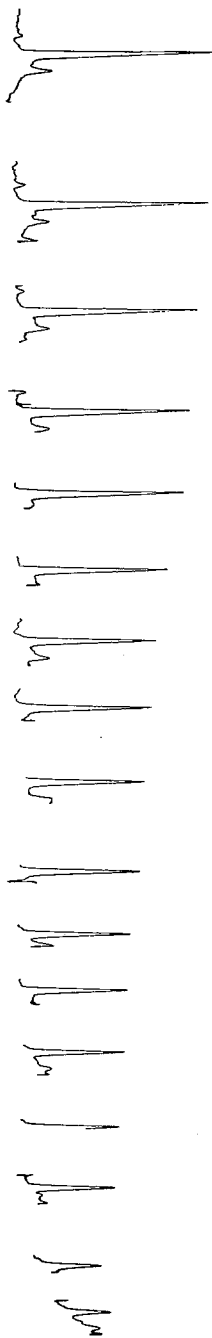


Abb. 4. Hydroxylbande. Registrierzeiten (Beginn links). 1. 25", 2. 40", 3. 65", 4. bis 5. 87", 6. 103", 7. 120", 8. 136", 9. 158", 10. 187", 11. 220", 12. 324", 13. 460", 14. 585", 15. 763", 16. 1120", 17. 1187".

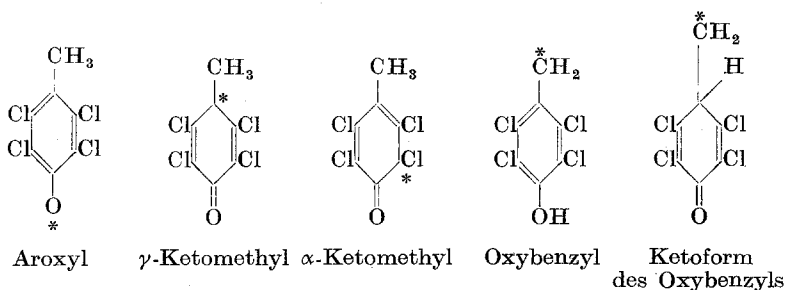
Zunächst sei auf die Verschiebung des Untergrundes hingewiesen, auf dem die Bandenfüße stehen. Im Laufe der ersten Aufnahmen senkte sich dieser Untergrund. Dies weist darauf hin, daß die Lösung in der Küvette zunächst noch trüb war und sich allmählich klärte, so daß die Lichtstreuung an den festen Teilchen verschwand. Dadurch stieg die Konzentration der homogenen Lösung, was sich in der Verstärkung des registrierten Bandenpaares äußert. Dieser Auflösungsprozeß dauerte etwa 2 Min. Unabhängig von diesen Änderungen des Lösungsspektrums erfolgt eine Verschiebung der relativen Intensitäten der beiden registrierten Banden. In den ersten Aufnahmen ist die kurzwellige Bande intensiver. Sie nimmt allmählich ab, während sich gleichzeitig die langwelligere stärker entwickelt und schließlich allein übrig bleibt. In der gleichen Zeit entfärbt sich die gelbe Tetrachlorkohlenstofflösung. Während der eben besprochenen Aufnahmen wurde dies nicht genau beobachtet. In einem zweiten Versuch, der entsprechend angesetzt worden war, war die Lösung nach 23 Min. 45 Sek. farblos. Die Maxima der beiden Banden liegen bei $5,88 \mu$ und $5,98 \mu$. In diesem Gebiet absorbieren C=O-Gruppen. Im Spektrum des Chloranils gibt es eine C=O-Bande bei $5,88 \mu$, im Spektrum des Tetrachlor-p-toluchinols bei $5,91 \mu^4$. Die Ultrarotspektren zeigen also die Umwandlung einer Carbonylverbindung in eine andere an. Das Auftreten einer C=O-Bande noch während des Auflösungs Vorganges überrascht nicht, da eine Carbonylbande ja auch im Spektrum des festen gelben Körpers nachgewiesen wurde. Dagegen ist nach der chemischen Untersuchung der Endprodukte der Radikalumwandlung, die nach Pummerer und Mitarbeitern zur Bildung von Oktachlor-p,p'-dioxy-diphenyläthan führt¹, im Spektrum des Endproduktes keine C=O-Bande zu erwarten. Tatsächlich rührt die zunächst weiterbestehende C=O-Bande auch nicht vom Endprodukt der Umlagerung her, sondern von einem bis jetzt unbekanntem Zwischenprodukt, das jedoch eine weit größere Lebensdauer hat als das gelbe Radikal. Absorptionsmessungen an der $5,98\text{-}\mu$ -Bande innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stdn. nach Herstellung einer Lösung des festen gelben Körpers in Tetrachlorkohlenstoff zeigten bereits das Schwächerwerden der Bande. Eine Lösung des Dehydro-tetrachlor-p-kresols in Tetrachlorkohlenstoff wurde über Nacht stehengelassen, der sich bildende weiße Niederschlag nicht abfiltriert, sondern nur absitzen lassen und die gesättigte Lösung spektroskopiert. Ihr Spektrum war von der Carbonylbande frei, während beispielsweise Hydroxyl- und CH-Valenzschwingungsbanden und andere ohne Schwierigkeiten beobachtet werden konnten. In einem anderen Versuche verschwand die Carbonylbande etwas langsamer.

Auch im Gebiete der Hydroxylabsorption ($2,85 \mu$) wurde mit der

⁴ H. Hoyer und G. Schmidutz, Chem. Ber. 86, 84 (1953).

gleichen Technik des Aufwirbelns des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols in Tetrachlorkohlenstoff und dem schnellen Registrieren versucht, in die Konstitution des gelösten gelben Stoffes Einblick zu gewinnen. Die erste Registrierung erfolgte in diesem Falle 25 Sek. nach Herstellung der Lösung zu einer Zeit, als die Partikel des festen gelben Körpers noch nicht vollständig gelöst waren, wie auch hier an der Veränderung des Untergrundes (Abb. 4) erkannt werden kann, die in ungefähr 1 Min. beendet war. Während der Dauer von etwa 20 Min. wurde die Hydroxylabsorption dauernd wieder registriert und eine immer stärkere Absorption beobachtet. Während der Umlagerung des carbonylgruppenhaltigen Radikals in eine andere Carbonylverbindung bildet sich also auch eine Oxyverbindung. Ob dabei verschiedene Molekülsorten oder nur eine im Spiele sind, ist aus diesen Beobachtungen nicht unmittelbar zu erkennen. Für die Bestimmung der Reaktionsordnung der Umsetzung des gelösten gelben Stoffes waren sie zu ungenau.

Bei der kürzlichen Diskussion der Konstitution des Radikals wurden durch *Pummerer* und Mitarbeiter¹ folgende Formeln berücksichtigt:



Nach den Ultrarotergebnissen ist die Existenz einer Ketoform sicher. Die Hydroxylbande der Radikallösung ist um so kleiner, je mehr man sich zeitlich der Auflösung des festen Stoffes nähert. 25 Sek. nach dem Beginn der Auflösung des gelben Körpers wurde die kleinste Hydroxylbande registriert. Innerhalb dieser Zeit hatte sich im Bereiche um 6μ bereits die C=O-Bande des Umlagerungsprodukts deutlich entwickelt. Es könnte danach sein, daß das Oxybenzyl nicht zu den ursprünglichen radikalischen Bruchstücken des festen Dehydro-tetrachlor-p-kresols gehört. Die Untersuchung der C—H-Absorption hätte vielleicht klären können, ob mit dem Oxybenzyl oder seiner Ketoform zu rechnen ist. Einen Hinweis auf das Aroxyyl wird man in den genauer untersuchten Spektralbereich nicht erwarten. Die Valenzschwingung einer —C—O—Bindung von der Art, wie sie in der Aroxyylform erscheint, sollte bei längeren Wellen absorbieren, als der Lage der C=O-Bande ($\sim 6\mu$) entspricht.