

Heptacenchinon-(7.16) (VIII).

1 g 7.16-Dihydro-heptacen wird in 30 ccm Nitrobenzol mit 1 g Seleniger Säure $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Schon in der Hitze fällt das sehr schwer lösliche Chinon in feinen braunen Krystallen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Durch Sublimation läßt sich das Selen leicht vom Chinon trennen. Heptacenchinon-(7.16) sublimiert bei 1 mm im CO_2 -Strom bei etwa 330° in braunen Krystallen, die bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen langsam verkohlen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich braungrün. Der daraus mit Wasser gefällte Niederschlag ist zum Unterschied vom nicht umgefällten, unverküpfbaren Chinon schwer, teilweise mit brauner Farbe, verküppbar. Mit Luft fällt dann aus dieser Küpe ein gelbbrauner Niederschlag. Das Chinon ist offenbar durch Schwefelsäure teilweise oxydiert worden.

22.45 mg Sbst.: 72.14 mg CO_2 , 7.48 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (408.43). Ber. C 88.21, H 3.95. Gef. C 87.69, H 3.73.

186. Hermann Specker und Helmut Gawrosch: Über die Ultraviolettabsorption der Benztriazole, der Pyridone und ihrer Salze*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1942.)

In einer Abhandlung „Zur Konstitutionsbestimmung auf Grund von Lösungsspektren“ hatten H. Ley und H. Specker¹⁾ von der rein methodischen Seite zu erklären versucht, warum bei der Deutung gewisser Tautomeriefälle in bestimmten Fällen die absorptiometrische Methode versagen kann. Das ist besonders bei der Lactam-Lactim-Tautomerie der Fall. So führten z. B. Konstitutionsbestimmungen in der Harnsäurereihe mit physikalisch-chemischen Methoden zu anderen Schlüssen als diejenigen auf Grund chemischer Reaktionen. Umfangreiche Untersuchungen und theoretische Erwägungen²⁾ zeigten, daß hier aus der Ultraviolettabsorption die Konstitution nicht eindeutig erschlossen werden kann.

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der oben angeführten Arbeit von H. Ley und H. Specker. Sie bringt unter Auswertung weiteren Versuchsmaterials das noch von H. Ley gestellte Problem zu einem gewissen Abschluß³⁾.

Zwei Aufgaben behandelt diese Arbeit:

- I. Die Ultraviolettabsorption des Benztriazols, seiner Alkylderivate und die auffallende Änderung des Spektrums des Benztriazols bei der Salz-
bildung.

*) Die vorliegende Untersuchung bildet den wesentlichen Inhalt der an der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät in Münster 1942 eingereichten Doktor-Dissertation von Helmut Gawrosch.

¹⁾ B. **72**, 192 [1939].

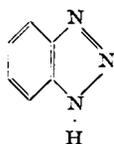
²⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **71**, 2040 [1938].

³⁾ Durch den plötzlichen Tod von Prof. H. Ley mußte die Fortsetzung seiner Arbeiten zunächst eingestellt werden. Durch freundliches Entgegenkommen von Prof. M. Trautz konnten wir die offen gebliebenen Fragen seiner letzten Arbeit im wesentlichen zum Abschluß bringen.

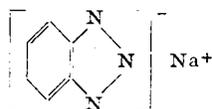
II. Bei den Pyridonen war zu prüfen, wieweit die absorptionsspektroskopische Methode zu entscheiden gestattet, ob bei diesen Verbindungen die Lactam-Lactim-Form ($-\text{CO}\cdot\text{NH}$, $\text{HO}-\text{C}=\text{N}-$) bzw. Gleichgewichte beider Formen vorliegen oder nur sogenannte Grenzformen. Wie früher untersuchten wir auch den Einfluß der Salzbildung eingehend.

Bekanntlich genügen bei stark absorbierenden Stoffen oft geringe Verunreinigungen, um zu falschen Schlüssen zu führen; besonders dann, wenn die verunreinigende Verbindung bei Wellenlängen absorbiert, wo der zu untersuchende Stoff keine Absorption zeigt. So ließ sich z. B. zeigen, daß Verunreinigungen von weniger als 0.1% Banden vortäuschten, die nach langwierigen Reinigungsarbeiten verschwanden. Es war also weitgehende Reinigung der Versuchspräparate besonders nötig.

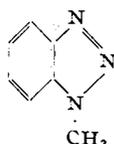
I. Die Absorptionsspektren des Benztriazols, des Natriumsalzes und seiner an einem Stickstoffatom methylierten Derivate.



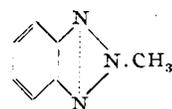
Benztriazol.



Benztriazol-natrium.



1-Methyl-benztriazol.



2-Methyl-benztriazol.

Die Absorptionsspektren des Benztriazols und einiger Derivate sind in den letzten Jahren wiederholt unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Wir beabsichtigten durch möglichst genaue Absorptionsmessungen festzustellen, inwieweit die im wesentlichen von Krölpfeiffer und Mitarbeitern⁴⁾ aufgeklärte Konstitution der Triazole durch die absorptiometrische Methode bestätigt werden kann.

a) Benztriazol hat nach Messungen von K. Macbeth und J. R. Price⁵⁾ in alkoholischer und wäßriger Lösung zwei Absorptionsgebiete. Die beiden Forscher teilen das kurzwellige Gebiet dem $\text{C}=\text{C}$ -System, das langwellige der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung des Triazolringes zu. Bei dem heutigen Stand der Absorptionsspektroskopie dürfte eine derartige Entscheidung verfrüht sein^{6) 7)}.

Nach Untersuchungen von Krölpfeiffer und Mitarbeitern, die neben anderen Methoden die Absorptionsspektren der Triazole zur Strukturaufklärung heranzogen, hat das Benztriazol in alkoholischer Lösung ein sehr schön ausgeprägtes Band (λ_{max} 2650 Å; $\log \epsilon = 3.80$). Nach unseren Messungen ist dieses Band in methylalkoholischer Lösung in zwei Einzelbänder aufgespalten mit Maxima bei ungefähr 2750 Å ($\log \epsilon = 3.68$) und 2540 Å ($\log \epsilon = 3.74$) (Abbild. 1).

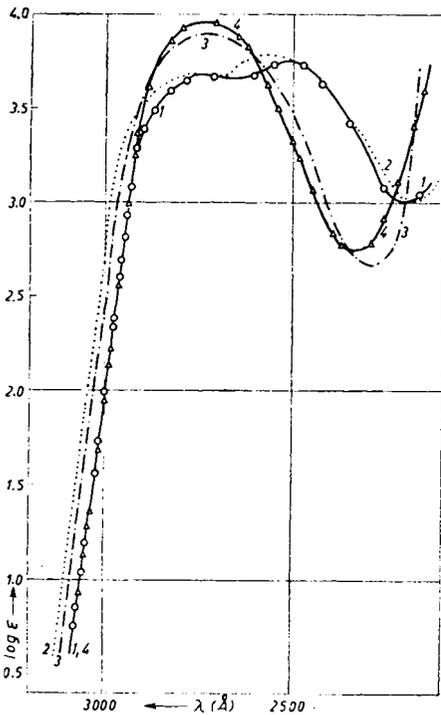
⁴⁾ F. Krölpfeiffer, H. Pötz u. A. Rosenberg, B. **71**, 596 [1938].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 111.

⁶⁾ G. Kortüm, Ztschr. Elektrochem. **47**, 55 [1941].

⁷⁾ G. Kortüm, Ztschr. physik. Chem. [B] **42**, 39 [1939].

Salzbildung mit Natriummethylat ändert das Absorptionsspektrum des Benztriazols weitgehend (Abbild. 1); während die langwellige Grenze der Absorption fast erhalten bleibt, wird der Charakter der gesamten Kurve wesentlich modifiziert, das Maximum rückt nach 2750 Å ($\log \epsilon = 3.95$). Das zweite Band bei 2540 Å verschwindet, wodurch die Absorptionskurve des Salzes wesentlich schmäler erscheint. Die Messungen des Salzes geschahen bei verschiedenen Natriummethylat-Konzentrationen, zwischen 10–50-fachem Überschuß, um Alkoholyse zurückzudrängen. Der Kurvenverlauf änderte sich in diesen Konzentrationsbereichen nicht wesentlich.



Abbild. 1.

- 1) Benztriazol in Methanol
—○—○—○—○—
- 2) 1-Methyl-Benztriazol in Methanol
.....
- 3) 2-Methyl-Benztriazol in Methanol
- - - - -
- 4) Benztriazol in $\frac{1}{10}$ -mol. Natriummethylat
-Δ-Δ-Δ-Δ-Δ-

b) 1-Methyl- und 1-Äthyl-Benztriazol⁸⁾ gleichen optisch sehr dem Benztriazol. Die Absorptionskurve ist um 50 bzw. 70 Å nach längeren Wellen verschoben; dieser Effekt wird allgemein beobachtet, wenn ein am Stickstoff haftendes Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt wird. Krollpfeiffer und Mitarbeiter⁴⁾ bestimmten die Absorption des 1-Methyl-Benztriazols in Hexan und in alkoholischer Lösung. Sie fanden Bänder bei λ_{\max} 2840 Å ($\log \epsilon = 3.66$) und λ_{\max} 2540 Å ($\log \epsilon = 3.82$). Eigene Messungen in Methanol (Abbild. 1) ergaben fast gleiche Werte. Das Maximum des ersten Bandes liegt bei 2830 Å ($\log \epsilon = 3.68$), das des kurzwelligen bei 2550 Å ($\log \epsilon = 3.81$). Diese geringfügigen Abweichungen liegen schon innerhalb der Fehlergrenzen und sind wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel bedingt.

c) 2-Methyl-Benztriazol unterscheidet sich wesentlich in Absorption von Benztriazol und seinen 1-Derivaten. Auch hier liegen bereits Absorptionsmessungen in Hexan von Krollpfeiffer und Mitarbeitern vor. Unsere Messungen in Methanol stimmen sehr gut damit überein. 2-Methyl-Benztriazol hat in methylnalkoholischer Lösung ein sehr gut ausgeprägtes Band (s. Abbild. 1) mit Maximum bei 2750 Å ($\log \epsilon = 3.90$). Auch das 2-Äthyl-Benztriazol wurde von uns auf Absorption untersucht und zeigte neben einer sehr geringen Rotverschiebung dieselbe Absorptionskurve.

⁸⁾ Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Krollpfeiffer für wertvolle präparative Hinweise unseren ergebensten Dank auszusprechen.

d) Die Hydrochloride des Benztriazols und des 1-Methyl-benztriazols zeigen gleiches optisches Verhalten. Die Aufteilung in die beiden Einzelbänder ist verschwunden, das Maximum des neuen Bandes liegt bei ungefähr 2700 Å ($\log \epsilon = 3.86$). Zum Unterschied davon wird das Spektrum des 2-Methyl-benztriazols durch Hinzufügen von Salzsäure kaum verändert. Die Absorptionsspektroskopie bestätigt also die von Krollpfeiffer gemachte Beobachtung, daß das Benztriazol und die 1-Derivate leicht salzsaure Salze bilden, die 2-Derivate dagegen nicht (s. Abbild. 2).

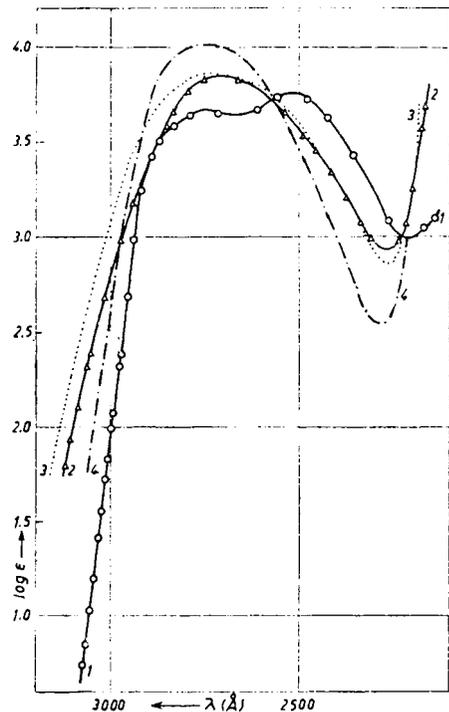
Die Untersuchungen in der Benztriazol-Reihe ergaben folgendes: Die Absorptionsspektren des Benztriazols und des 1-Methyl-benztriazols stimmen weitgehend miteinander überein. Durch unsere Messungen wurde auch die Übereinstimmung in der Bandaufteilung festgestellt. Es läßt sich demnach aus unseren Kurven der Lösungsspektren für das Benztriazol ein eindeutiger Strukturbeweis



ableiten⁹⁾. Das Natriumsalz des Benztriazols und die 2-Alkyl-Derivate absorbieren gleich. Unsere Versuche bestätigen die früher von H. Ley geäußerte Vermutung, daß dem Natriumsalz die Elektronenanordnung der 2-Derivate des Benztriazols zukommt. Inwieweit darüber hinaus das Natriumkation zu allen drei Stickstoffatomen des Triazolringes in Beziehung steht, läßt sich aus Absorptionsspektren nicht schließen. Auch geben die Absorptionsspektren keine Auskunft, welche der beiden im Schrifttumerwähnten Formeln bzw. Elektronenzustände für die 2-Derivate des Benztriazols bevorzugt sind.

II. Die Absorptionsspektren der Pyridone.

Zur Klärung von Tautomerieproblemen sind absorptiometrische Methoden oft und mit Erfolg herangezogen worden. Besonders bei der Keto-Enol-Tauto-

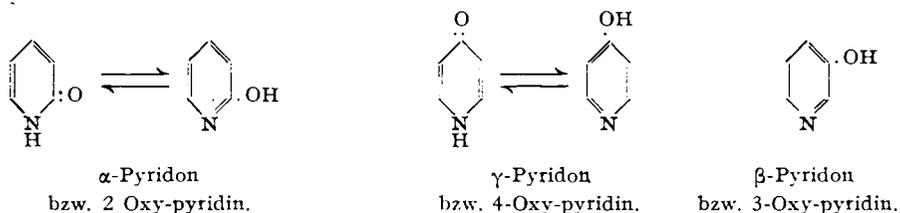


Abbild. 2.

- 1) Benztriazol in Methanol
—○—○—○—○—
- 2) Benztriazol in $n/_{10}$ -HCl (Methanol)
—△—△—△—△—
- 3) 1-Methyl-benztriazol in $n/_{10}$ -HCl (Methanol)
.....
- 4) 2-Methyl-benztriazol in $n/_{10}$ -HCl (Methanol)
- - - - -

⁹⁾ In der Arbeit Krollpfeiffer und Mitarbb. (B. 71, 596 [1938]) wurde das Absorptionsspektrum des Benztriazols bereits mit gewisser Reserve von H. Ley in diesem Sinne gedeutet.

merie haben sie zu schönen Ergebnissen geführt. Allerdings liegen hier die Verhältnisse ausgesprochen günstig. Einmal hat die CO-Gruppe ein aus-



geprägtes Band, das auch bei Anwesenheit anderer chromophorer Gruppen fast immer nachzuweisen ist¹⁰); dann geht bei der Keto-Enol-Tautomerie die Abwanderung eines Protons mit einer Änderung des Elektronensystems parallel, was stets optische Effekte und bestimmte Änderungen der Absorptionsspektren bedingt²). Wie bereits eingangs erwähnt, liegen bei der Lactam-Lactim-Tautomerie die Verhältnisse ungünstiger. Hier braucht mit der Abwanderung des Protons keine Änderung des Elektronensystems erfolgen, und damit scheiden durch Absorptionsspektren nachweisbare Verschiedenheiten aus. Es sollte aber möglich sein, mit optischen Methoden über diese Tautomerieverhältnisse eine gewisse Klarheit zu erhalten, wenn, wie beim Carbo-styryl und den Pyridonen, die fragliche Gruppe, in den Chromophor eingebaut ist und so das gesamte System durch Umlagerung, etwa der Lactam- in die Lactim-Form, eine wesentliche Änderung erfährt.

Bei den Pyridonen würde die $-N=C-OH$ -Form dem Pyridin die $-CO-NH$ -Form einem Dihydrokörper des Pyridinrings entsprechen. Nun ist bekannt, daß partiell hydrierte Pyridinabkömmlinge gegenüber dem Pyridin eine erhebliche Verschiebung des Absorptionsspektrums nach Rot bedingen¹¹). Auch weisen diese Verbindungen hohe Exaltationen der Molefraktion auf, wie K. von Auwers¹²) neben anderen Verbindungen, z. B. beim *N*-Methyl-dihydrokollidin-dicarbonsäurediäthylester, nachwies. Dies ist mit gewissen Einschränkungen mit einer Rotverschiebung der Absorptionsspektren in Parallele zu setzen¹³)¹⁴).

α -Pyridone.

Das α -Pyridon ist bereits qualitativ über einen engen Wellenbereich von F. Baker und E. B. C. Baly gemessen worden¹⁵). Es hat nach unseren in Methanol ausgeführten Messungen ein sehr breites ausgeprägtes Band bei λ_{\max} 2970 Å ($\log \epsilon = 3.80$). Im kurzwelligen Ultraviolett ist noch ein zweites Maximum vorhanden bei ungefähr 2270 Å ($\log \epsilon = 4.00$) (Abbild. 3).

¹⁰) H. Ley u. Manecke, B. **56**, 77 [1923].

¹¹) H. Ley u. K. v. Engelhardt, Ztschr. physik. Chem. **74**, 1 [1910].

¹²) K. v. Auwers, B. **63**, 2111 [1930].

¹³) K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 [1923]; K. Fajans u. Joos, Physik. Ztschr. **23**, 1 [1924].

¹⁴) H. Ley u. H. Specker, Ztschr. wiss. Photogr. **38**, 105 [1939].

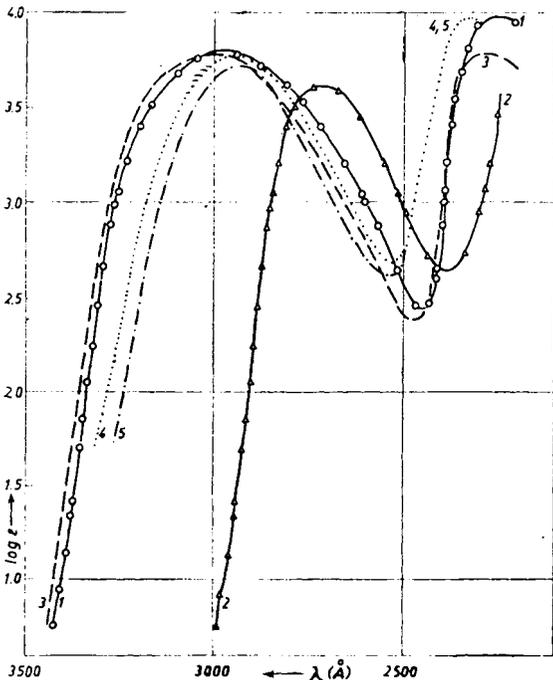
¹⁵) F. Baker u. E. B. C. Baly, Journ. chem. Soc. London **91**, 1122 [1907].

Die Kurve des *N*-Methyl- α -pyridons gleicht völlig der des α -Pyridons. Das langwellige Band liegt bei 3000 Å, das kurzwellige bei 2270 Å ($\log \epsilon = 3.64$).

Wesentlich verschieden von diesen beiden ist die Absorption des α -Äthoxy-pyridins CCOC1=CC=CN=C1, wo die OH-Gruppe durch den Alkylrest festgelegt

ist. Das Maximum des langwelligeren Bandes ist um etwa 300 Å nach Ultraviolett gerückt ($\log \epsilon = 3.63$), die gesamte Kurve erscheint erheblich schmaler. Der Vergleich der Absorptionskurven der α -Pyridon-Abkömmlinge ergibt eindeutig, daß das α -Pyridon als Oxo-Verbindung vorliegt in Übereinstimmung mit auf anderem Wege gefundenen Ergebnissen.

Salzbildung mit Natriummethylat modifiziert die Absorptionskurve des α -Pyridons nicht wesentlich. Zum Unterschied der Salzbildung des Carbstyriols verschiebt sich die Kurve etwas nach kürzeren Wellen, das langwellige Band erscheint etwas zusammengerückt. Dieser Effekt ist, wie aus Abbild. 3 hervorgeht, abhängig von der Natriummethylat-Konzentration. Es dürfte nicht möglich sein, aus den Spektren auf eine Bindung des Alkali-Ions am Stickstoff schließen zu wollen, bzw. im Ion die freie Ladung am Stickstoff anzunehmen. Zwar zeigen Salzbildungen dieser Art im allgemeinen nur geringe optische Effekte. Man wird aber erst nach Heranziehung weiteren Untersuchungsmaterials und durch andere physikalisch-chemische Methoden eindeutige Aussagen machen können. Sehr auffallend ist, daß die Absorptionsspektren der Hydrochloride des α -Pyridons, des *N*-Methyl- α -pyridons und des α -Äthoxy-pyridins weitgehend miteinander übereinstimmen. Da diese Effekte bei den γ -Pyridonen noch augenscheinlicher sind, soll darüber



Abbild. 3.

- 1) α -Pyridon in Methanol
—○—○—○—○—○—
- 2) α -Äthoxy-pyridin in Methanol
—Δ—Δ—Δ—Δ—Δ—
- 3) *N*-Methyl- α -pyridon in Methanol
- - - - -
- 4) α -Pyridon in $m/10$ -Natriummethylat
.....
- 5) α -Pyridon in $m/10$ -Natriummethylat
- -

bei der Diskussion der Absorptionsspektren dieser Verbindungen eingehender berichtet werden.

b) γ -Pyridon.

Von allen Pyridonen sind die γ -Pyridone am häufigsten untersucht und ihre Konstitution ist im Zusammenhang mit den Pyronen diskutiert worden¹²⁾ 15)–19). Mit optischen und chemischen Methoden führte die alte Strukturlehre bei diesen Verbindungen zu keinem eindeutigen Ergebnis. An Hand neuerer Anschauungen faßt B. Eistert²⁰⁾ die für die Konstitution des γ -Pyridons im Schrifttum angegebenen möglichen Strukturen als Elektronenzustände auf, die im Verhältnis der Mesomerie stehen. Es sollte aber durch Untersuchung der Lösungsspektren des freien γ -Pyridons, des *N*-Methyl- γ -pyridons und des γ -Methoxy-pyridins auch nach den neueren, von E. Hückel entwickelten Ansichten möglich sein, zu entscheiden, welche der Elektronenzustände im freien γ -Pyridon bevorzugt sind. Quantitativ haben in den letzten Jahren R. Riegel und M. C. Reinhard²¹⁾ γ -Pyridon im Vergleich mit Piperidinen auf Absorption untersucht. Die Kurve ist jedoch nicht vollständig, es fehlen die Punkte für kleinere Extinktionen ($\log \epsilon < 2.7$). Dieses Gebiet ist aber wichtig für die Prüfung der Reinheit der untersuchten Präparate, da sich etwa vorhandene Verunreinigungen gerade hier bemerkbar machen würden.

Die Ergebnisse unserer Messungen in Methylalkohol mit einem sehr eingehend gereinigten Präparat sind in Abbild. 4 eingetragen. Das Maximum des gut ausgeprägten Bandes liegt bei 2560 Å ($\log \epsilon = 4.15$). Im kurzwelligen Ultraviolett unterscheidet sich unsere Kurve etwas von der von Riegel und Reinhard. Vielleicht rührt dieser geringe Unterschied von der Verschiedenheit der Lösungsmittel her.

Weitgehend ähnliche Verhältnisse der Absorption zeigt das *N*-Methyl- γ -pyridon. Das sehr gut ausgebildete Maximum (λ_{\max} 2625 Å, $\log \epsilon = 4.26$) ist gegenüber dem γ -Pyridon um 65 Å nach Rot verschoben. Der Extinktionskoeffizient kann nur mit einem gewissen Vorbehalt angegeben werden, da eine genaue Einwaage wegen der großen Luftempfindlichkeit und Hygroskopizität sehr schwierig war (s. Versuchsteil).

Sehr stark unterscheidet sich das γ -Methoxy-pyridin im optischen Verhalten vom γ -Pyridon; die gesamte Absorptionskurve ändert sich durchgreifend und ist um fast 300 Å nach kürzeren Wellen gerückt (s. Abbild. 4). Bei ungefähr 2450 Å ($\log \epsilon = 3.0$) ist ein Band angedeutet. Bei 2320 Å verläuft die Kurve wieder steil, um dann bei 2180 Å ($\log \epsilon = 3.9$) wieder deutliche Bandandeutung zu zeigen. Diese absorptiometrischen Verhältnisse beim γ -Methoxy-pyridin fallen außerordentlich auf, zumal diese Verbindung noch kurzwelliger absorbiert als der Grundkörper Pyridin. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu den allgemein beobachteten Effekten bei ringförmigen

¹²⁾ B. Willstätter u. Pummerer, B. **38**, 1461 [1905].

¹⁷⁾ F. Arndt u. A. Kalischek, B. **63**, 587 [1930].

¹⁸⁾ F. Arndt, B. **63**, 2965 [1930].

¹⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **43**, 827 [1937].

²⁰⁾ Mesomerie u. Tautomerie 1938, S. 57.

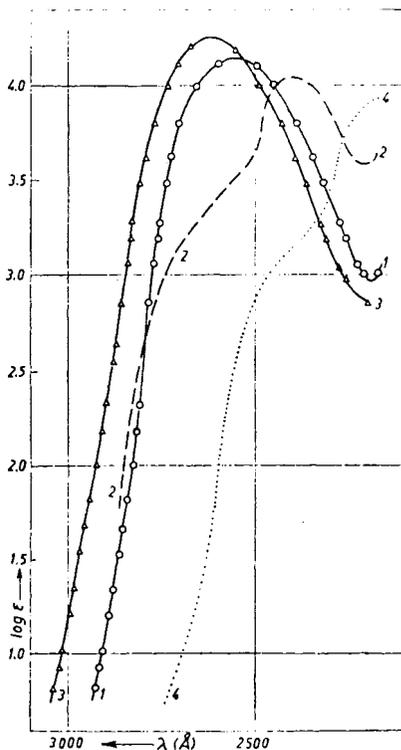
²¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1334 [1936].

Kohlenwasserstoffen, wo ein Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methoxygruppe stets eine Verlagerung nach langen Wellen bedingt. Wiederholte Reinigung und eine Analyse haben ergeben, daß das zu untersuchende Präparat einwandfrei war.

Das freie γ -Pyridon und das *N*-Methyl- γ -pyridon haben fast gleiche Absorptionsspektren zum Unterschied von dem γ -Methoxy-pyridin, wo das Proton durch einen Alkylrest am Sauerstoff ersetzt ist. Eine Elektronen-anordnung, wie sie der benzoiden Formel entspricht, scheidet demnach für das freie γ -Pyridon aus. Es läßt sich mit gewisser Reserve aus den Absorptionsspektren schließen, daß dem freien γ -Pyridon weitgehend die parachinoide Grenzstruktur zuzuordnen ist. Dafür spricht besonders die kurzwellige Absorption des γ -Methoxy-pyridins, in dem die benzoide Struktur festgelegt ist. Inwieweit die besonders von B. Eistert diskutierte Betainstruktur an der Mesomerie beteiligt ist, läßt sich durch die Absorptionsspektren nicht feststellen.

Salzbildung mit Natriummethylat verschiebt das Absorptionsspektrum nach kürzeren Wellen (Abbild. 4). Es liegt die Annahme nahe, eine ähnliche Elektronen-anordnung wie beim γ -Methoxy-pyridin anzunehmen. Es dürfte aber verfrüht sein, aus diesen optischen Befunden bestimmte Aussagen in dieser Richtung zu machen.

Sehr auffallende Ergebnisse zeigen, wie auch bereits beim α -Pyridon angedeutet, die Absorptionmessungen bei den Hydrochloriden des γ -Pyridons, des *N*-Methyl- γ -pyridons und des γ -Methoxy-pyridins (Abbild. 5). Alle drei Absorptionskurven stimmen fast genau miteinander überein. Demnach kann man allen salzsauren Salzen dieselbe Struktur bzw. Elektronen-anordnung zusprechen. Die absorptiometrische Methode bestätigt und ergänzt hier die in letzter Zeit von L. Kahovec und K. W. Kohlrausch²²⁾ auf Grund von Raman-Spektren gemachte Erfahrung, daß die Hydrochloride der Pyrone ein ganz anderes Verhalten zeigen als die freien Pyrone. Dabei beweisen die Raman-Spektren, daß nicht nur, wie zu erwarten, die CO-Frequenz sich ändert, sondern auch die C=C-Frequenz sich erniedrigt. Dies läßt auf eine tiefgreifende Änderung des gesamten Systems schließen, die nicht allein

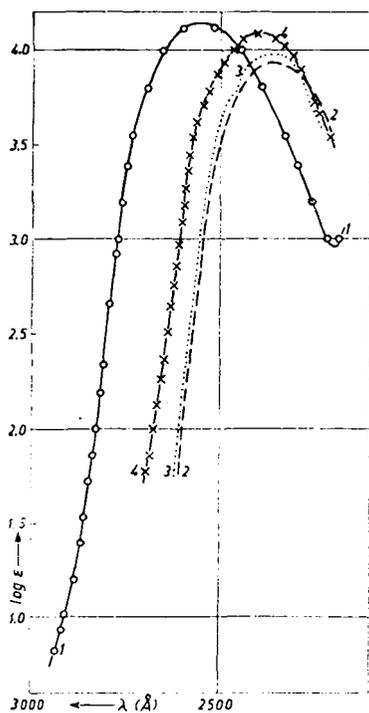


Abbild. 4.

- 1) γ -Pyridon in Methanol
—○—○—○—○—
- 2) γ -Pyridon in $m/10$ -Natriummethylat
— — — — —
- 3) *N*-Methyl- γ -pyridon in Methanol
—△—△—△—△—
- 4) γ -Methoxy-pyridin in Methanol
.....

²²⁾ B. 75, 627 [1942].

durch die Anlagerung eines Protons erklärt werden kann. Genauer über diese Änderungen des Elektronensystems läßt sich zur Zeit weder aus Raman-Spektren noch aus Absorptionsspektren schließen. Die hier gefundenen Ergebnisse dürften aber einer weiteren Behandlung dieser Frage gute Unterlagen gegeben haben.



Abbild. 5.

- 1) γ -Pyridon in Methanol
—○—○—○—○—
- 2) γ -Pyridon in $n/10$ -HCl (Methanol)

- 3) γ -Methoxy-pyridin in $n/10$ -HCl (Methanol)
.....
- 4) *N*-Methyl- γ -pyridon in $n/10$ -HCl (Methanol)
—x—x—x—x—x—

3010 Å ($\log \epsilon = 3.62$); es ist demnach gegenüber dem freien β -Pyridon um 240 Å nach Rot gerückt. Nach kürzeren Wellen zu wurde noch ein zweites Maximum bei 2400 Å festgestellt. Fast gleiche optische Effekte bei der Salzbildung mit Natriummethylat zeigt Phenol. Bei diesem rückt durch Salzbildung mit Natriumäthylat die Kurve um etwa 250 Å nach Rot²⁴). Aus der Gleichheit der Absorptionsspektren des β -Pyridons und des 3-Methoxy-pyridins, ferner aus dem bathochromen Effekt bei der Salzbildung läßt sich die phenolische Struktur des β -Pyridons folgern.

β -Pyridon.

Auf Grund chemischer Reaktionen ist die Struktur des β -Pyridons schon seit längerer Zeit bekannt²³). Bestimmung der Molrefraktion¹²) unterstützt weitgehend diese Befunde. Wir haben aber das β -Pyridon noch in den Kreis unserer Untersuchungen aufgenommen, da einmal u. W. noch keine quantitativen Absorptionsmessungen vorliegen; dann sollte auch hier untersucht werden, ob durch Lösungsspektren die vorhandenen Ergebnisse bestätigt werden.

Unsere quantitativen Messungen sind in Abbild. 6 aufgetragen. Die Kurve zeigt ein Maximum bei 2770 Å ($\log \epsilon = 3.61$); im kurzwelligen Ultraviolett ist noch ein weiteres bei etwa 2180 Å angedeutet.

3-Methoxy-pyridin zeigt vollkommene Übereinstimmung mit dem freien β -Pyridon. Die Lage des Maximums ist nur sehr wenig nach längeren Wellen gerückt, etwa 20 Å. Es bestätigt sich auch hier, worauf schon früher hingewiesen wurde, daß ein Ersatz des Protons am Sauerstoff durch Alkyle im allgemeinen nur geringe Rotverschiebung hervorruft.

Salzbildung des β -Pyridons mit Natriummethylat verändert die Absorptionskurve kaum, die Absorption verschiebt sich fast parallel nach längeren Wellen. Das Maximum des langwelligen Bandes liegt bei

²³) H. Meyer, Monatsh. Chem. **26**, 1312 [1905].

²⁴) H. Ley u. R. Dreinhöfer, Ztschr. wiss. Photogr. **29**, 140 [1930].

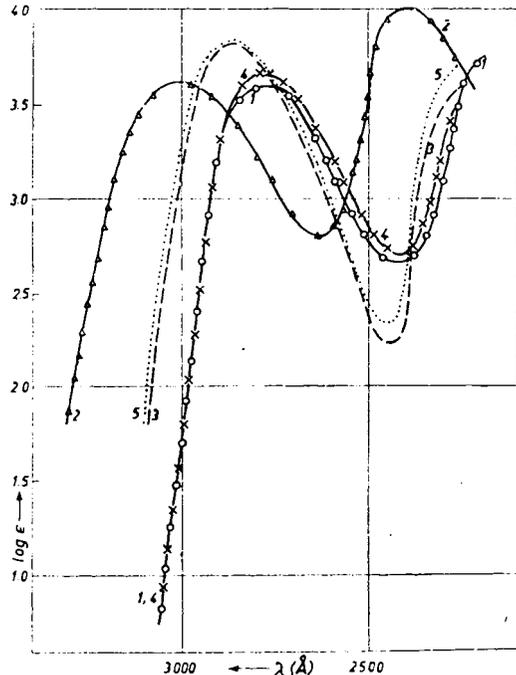
Methodisches.

Die Methode war die klassische nach Hartley: Die zu untersuchende Verbindung wird mit den Spektren solcher Derivate verglichen, in denen das bewegliche Wasserstoffatom durch Alkyle festgelegt ist.

Für die Absorptionsmessungen stand uns ein großer Quarzspektrograph von Steinheil zur Verfügung. Die Auswertung der Spektren geschah nach der Methode von Henri²⁵⁾ und nach H. Ley und F. Volbert²⁶⁾. Bei dem Steinheil-Quarzspektrographen besteht im Gebiet zwischen 2200 und 2300 Å aus technischen Gründen eine gewisse Unsicherheit.

In den graphischen Darstellungen ist der Logarithmus der Molarextinktion ($\log \epsilon$) gegen die Wellenlänge (λ in Å) aufgetragen. Die Molarextinktion ist definiert durch die Beziehung $\epsilon = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$, wobei n in Mol/l und d in cm gemessen ist. Der Plattenfaktor n wurde bei den hier benutzten Hauff-Extra-Rapid-Platten gleich 0.93 gesetzt.

In der Regel maßen wir an 0.1-, 0.01- und 0.001-mol. Lösungen. Den Alkalisalzen wurde ein großer Überschuß von Natriummethylat beigelegt, für die 0.01-mol. Lösung etwa das 10–100-fache der stöchiometrischen Menge; wurden die Lösungen verdünnt, so geschah das mit dem ursprünglich benutzten Methylat, um die Hydrolyse möglichst zurückzudrängen.



Abbild. 6.

- 1) β -Pyridon in Methanol
—○—○—○—○—○—
- 2) β -Pyridon in m'_{10} -Natriummethylat
—△—△—△—△—△—
- 3) β -Pyridon in m'_{10} -HCl (Methanol)
—□—□—□—□—□—
- 4) β -Methoxy-pyridin in Methanol
—x—x—x—x—x—
- 5) β -Methoxy-pyridin in m'_{10} -HCl (Methanol)
—•—•—•—•—•—

Präparate.

Benztriazol und Alkylderivate stellten wir nach persönlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Krollpfeiffer her. α -Pyridon wurde durch Diazotieren von α -Amino-pyridin nach R. Camps²⁷⁾ erhalten, die Alkylderivate nach Vor-

²⁵⁾ Physik. Ztschr. **14**, 515 [1913].

²⁶⁾ Ztschr. wiss. Photogr. **23**, 41 [1924].

²⁷⁾ Arch. Pharmaz. **240**, 350 [1902].

schriften von v. Pechmann und Baltzer^{2a)}. Besondere Schwierigkeiten machte die Reindarstellung des β -Pyridons. Wir haben durch geringe Abänderung eines von der I. G. Farbenindustrie angegebenen Patentes für die Sulfurierung von Pikolin^{2b)} gute Ausbeuten von β -Pyridinsulfonsäure erhalten und dieses dann mit Ätzkali umgesetzt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren unter Verwendung von Tierkohle zeigte es optische Konstanz.

Das *N*-Methyl- γ -pyridon war sehr schwer rein zu erhalten. Trotz mehrfacher Destillation im Hochvakuum und 8-maligen Umkrystallisierens mit Tierkohle hatte es ein Vorband bei ungefähr 3200 Å ($\log \epsilon = 1.80$), das sich nur sehr wenig in seiner Extinktion nach den üblichen Reinigungsmethoden erniedrigen ließ. Auch das Absorptionsspektrum des *N*-Methyl- γ -pyridons von Riegel und Reinhard²¹⁾ zeigt dieses Vorband. Wir haben es aber durch weitere Reinigungsmethoden zum Verschwinden gebracht, so daß an einer Verunreinigung des Präparates, das Riegel und Reinhard benutzten, nicht zu zweifeln ist.

187. Anton von Wacek, Karl Kratzl und André von Bézard: Über die Synthese von Modellsubstanzen für die Ligninsulfonsäuren. Synthese von α -Phenyl-aceton- α -sulfonsäure und Propioveratron- α -sulfonsäure.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien, Organ. Abteil. u. Abteil. für Chemie d. Holzes.]

(Eingegangen am 30. September 1942.)

Nach den Arbeiten der letzten Jahre, besonders von K. Freudenberg sowie von H. Hibbert und deren Mitarbeitern, sind als monomere Bausteine des Lignins mit größter Wahrscheinlichkeit Derivate des Phenylpropans anzunehmen, die in der Seitenkette noch Hydroxyl- bzw. Carbonylgruppen enthalten. Beim Sulfitaufschluß des Holzes ertstehen aus dem Lignin unter Eintritt von Sulfogruppen wasserlösliche Produkte, die Ligninsulfonsäuren, über deren Konstitution man noch im Unklaren ist, da es bisher nicht gelungen ist, eine definierte Sulfonsäure aus Sulfitablaugen zu isolieren. Zweifellos liegt, wie aus den in jüngster Zeit angestellten, ausführlichen Untersuchungen von K. Schwabe und L. Hasner¹⁾ jetzt mit Sicherheit hervorgeht, ein sehr schwer aufteilbares Gemisch verschieden hochmolekularer Sulfonsäuren vor. Über den Mechanismus der Sulfitierung sind verschiedene Anschauungen entwickelt worden²⁾. Am meisten Wahrscheinlichkeit haben diejenigen für sich, die einen Eintritt der Sulfogruppe in die Seitenkette annehmen, da aus Ligninsulfonsäuren der Sulfitablauge bei alkalischer Oxydation unter Eliminierung der Sulfogruppe Vanillin gebildet wird, und zwar, wie besonders K. Freudenberg mit seinen Mitarbeitern³⁾ bei Oxydation mit Nitrobenzol oder in Gegenwart von Katalysatoren nachweisen konnte, in ungefähr gleicher Menge, wie bei Oxydation des Lignins im Holz direkt. Für einen solchen Sulfitierungsvorgang konnten auch an Modellsubstanzen

^{2a)} B. **24**, 3148 [1891]. ^{2b)} C. **1930** II, 2576.

¹⁾ Cellulosechem. **20**, 61 [1942].

²⁾ Vergl. dazu E. Hägglund, Holzchemie, 2. Aufl., Akad. Verl.-Ges. m. b. H., Leipzig 1939, S. 145 usw.

³⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch u. K. Engler, B. **73**, 167 [1940].