

das nicht umgesetzte Tetralon wurde als Semicarbazon entfernt. Das Endprodukt hatte den Sdp.<sub>12</sub> 138°; es wurde über 3 Gew.-% Palladium-Tierkohle bei 250° zu  $\alpha$ -*n*-Butyl-naphthalin dehydriert.

In gleicher Weise wurden die übrigen  $\alpha$ -*n*-Alkyl-naphthaline gewonnen.

$\beta$ -*n*-Butyl-naphthalin<sup>36)</sup>: 200 g Tetralin und 80 g Butyrylchlorid wurden in 300 ccm Schwefelkohlenstoff bei 50° teilweise mit 100 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 6 Stdn. wurde aufgearbeitet; es ergaben sich 142 g  $\beta$ -*ar*-Tetralyl-propyl-keton mit dem Sdp.<sub>12</sub> 170–172° (88% d.Th., bez. auf Säurechlorid).

Das  $\beta$ -Tetralyl-propyl-keton wurde nach Clemmensen mit 65-proz. Ausbeute zu  $\beta$ -*ar-n*-Butyl-tetralin vom Sdp.<sub>12</sub> 138–139° reduziert und über 5% eines 1/2 Stde. im Wasserstrahlvak. ausgeheizten Palladium-Tierkohle-Katalysators bei 200–280° zum  $\beta$ -*n*-Butyl-naphthalin dehydriert.

Die Darstellung des  $\beta$ -*n*-Octyl-naphthalins verlief analog über das  $\beta$ -*ar*-Tetralyl-heptyl-keton vom Sdp.<sub>12</sub> 195–197° und das  $\beta$ -*n*-Octyl-tetralin vom Sdp.<sub>12</sub> 182°; die Dehydrierung erfolgte in der oben beschriebenen Weise.

### 30. Josef Goubeau und Irmgard Sander\*): Raman-spektralanalytische Untersuchung der beim Debromieren von Tetrabrompentaerythrit entstehenden Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1948.)

Es werden die Raman-Spektren der beim Debromieren von Tetrabrompentaerythrit entstehenden Kohlenwasserstoffe nach der fraktionierten Destillation aufgenommen. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen liefert den Nachweis für die Gegenwart von 2-Methyl-buten-(1), Spiropentan und Methylencyclobutan. Methylcyclobuten konnte nicht festgestellt werden. Die Spektren der einzelnen Kohlenwasserstoffe werden diskutiert.

Seit im Jahre 1896 G. Gustavson<sup>1)</sup> aus Tetrabrompentaerythrit durch Behandeln mit Zink einen Kohlenwasserstoff der Formel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> erhalten hatte, wurde diese Reaktion häufig untersucht, teilweise unter Variation der Versuchsbedingungen. Die Ergebnisse unterschieden sich in bezug auf Ausbeute; vor allem aber war die Ausdeutung verschieden. Die meisten Autoren waren sich darüber im klaren, daß ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorlag. Während Gustavson<sup>1)</sup> die Bildung von Vinylcyclopropan annahm, wurde später aus Reaktionen und Reaktionsprodukten auf Methylencyclobutan und Cyclopenten<sup>2)</sup> bzw. auf Spiropentan<sup>3)</sup> und schließlich von O. Philipow<sup>4)</sup> auf Methylcyclobuten und Methylencyclobutan geschlossen, eine Anschauung, der sich auch Ch. K. Ingold<sup>5)</sup> anschloß.

Später untersuchte F. Rogowski<sup>6)</sup> den Kohlenwasserstoff durch Elektronenbeugung und fand die beste Übereinstimmung mit Spiropentan. Während und nach dem Kriege erschienen einige Arbeiten<sup>7, 8)</sup>, die sich teilweise sehr eingehend<sup>9)</sup> mit den Reaktionsprodukten dieser Umsetzung befaßten, und die erst jetzt zu unserer Kenntnis gelangten. M. J. Murray und E. H. Stevenson<sup>9)</sup> benutzten zur Identifizierung der Reaktionsprodukte die Ramanspektren. Die genaue Überprüfung und Wiedergabe der Molekül-

<sup>36)</sup> Gemeinsam mit J. Operskalski.

\*) I. Sander, Diplomarbeit Göttingen, eingereicht März 1945.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **54**, 98 [1896].

<sup>2)</sup> E. Wagner, Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**, 265 [1898].

<sup>3)</sup> H. Fecht, B. **40**, 3383 [1907]; N. Demjanow, B. **41**, 915 [1908]; N. Zelinsky, B. **46**, 160 [1913]. <sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **93**, 162 [1916].

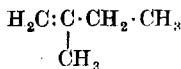
<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **123**, 1706 [1923]. <sup>6)</sup> B. **72**, 2021 [1939].

<sup>7)</sup> Whitmore u. Williams, Journ. Amer. chem. Soc. **64**, 1142 [1942].

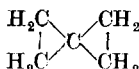
<sup>8)</sup> V. A. Slabey, Journ. Amer. chem. Soc. **68**, 1335 [1946].

<sup>9)</sup> M. J. Murray u. E. H. Stevenson, Journ. Amer. chem. Soc. **66**, 812 [1944].

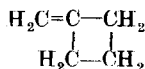
spektren folgte in einer späteren Arbeit von F. F. Cleveland, M. J. Murray und W. S. Gallaway<sup>10)</sup>. Alle diese Arbeiten ergaben trotz verschiedener Reaktionsbedingungen gleichmäßig als Reaktionsprodukte 2-Methyl-buten-(1) (I) Spiropentan (II), Methylencyclobutan (III) und etwas 1.1-Dimethyl-cyclopropan (IV).



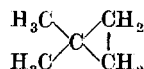
I.



II.



III.



IV.

Wir hatten die Untersuchung aufgenommen, um die Gesetzmäßigkeiten der Raman-Spektren von Cyclobutan<sup>11)</sup>, Cyclobuten und deren Derivaten zu studieren. Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe erfolgte in der üblichen Weise. Das Rohprodukt zeigte im Raman-Spektrum zwei Doppelbindungslinien, die wir zunächst dem Methylcyclobuten und dem Methylencyclobutan zuordneten. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe versuchten wir durch fraktionierte Destillation. Dabei ergab sich bereits eine sehr niedrig siedende Fraktion vom Sdp.<sub>760</sub> 30–32°, die sich bei der Untersuchung des Raman-Spektrums als 2-Methyl-buten-(1) (I) herausstellte. Im Gegensatz zu allen anderen Proben dieses Kohlenwasserstoffes, die wir auf anderem Weg erhalten hatten, erwies sich diese als frei von 2-Methyl-buten-(2)<sup>12)</sup>.

Wie die nachfolgende Diskussion zeigt, kann mit großer Sicherheit aus dem Spektrum der höchst siedenden Fraktion vom Sdp.<sub>760</sub> 41.5° gefolgert werden, daß es sich bei dieser um Methylencyclobutan (III) handelt.

Schwierigkeiten bereitete die Ausdeutung des Spektrums der mittleren Fraktion, das eindeutig die Anwesenheit eines weiteren Kohlenwasserstoffes ergab. Da keine der für die beiden Methylcyclobutene zu erwartenden Doppelbindungslinien beobachtet wurde, so mußte die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration von 1% und höher ausgeschlossen werden; am besten paßt das gefundene Spektrum, wie die Diskussion zeigt, zum Spiropentan (II).

#### Diskussion der Spektren.

Das Spektrum des 2-Methyl-butens-(1), das den Hauptbestandteil der niedrig siedenden Fraktion ausmacht, wurde im Rahmen einer größeren Arbeit über Olefine<sup>12)</sup> gedeutet, so daß sich dies hier erübrigt.

Die qualitative Ausdeutung des Spektrums der höchst siedenden Fraktion beginnt am zweckmäßigsten bei der Doppelbindungslinie 1678 cm<sup>-1</sup>. Normalerweise liegt diese für unsymmetrisch disubstituierte Olefine bei 1650 cm<sup>-1</sup><sup>13)</sup>. Auch im ringförmigen Methylencyclohexan wurde sie bei 1652 cm<sup>-1</sup> gemessen<sup>13)</sup>. Mit steigender Ringspannung nimmt aber die Frequenz einer unmittelbar am Ring sitzenden Doppelbindung sehr deutlich zu, wie die Reihe Cyclohexanon (1703 cm<sup>-1</sup>), Cyclopentanon (1733 cm<sup>-1</sup>) und Cyclobutanon (1774 cm<sup>-1</sup>) zeigt<sup>14)</sup>. Es kann demnach die erhöhte Frequenz 1678 cm<sup>-1</sup> als Beweis für das Vorliegen einer Doppelbindung am stark gespannten Cyclo-

<sup>10)</sup> Journ. chem. Phys. 15, 742 [1947].

<sup>11)</sup> Vergl. H. Pajenkamp, Ztschr. Elektrochem. 52, 104 [1948].

<sup>12)</sup> J. Goubeau u. Mitarbb., Beiheft Nr. 56 zu Angew. Chem. 1948.

<sup>13)</sup> J. Goubeau u. E. Tschentscher, unveröffentlicht.

<sup>14)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. R. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. 48, 282 [1937].

butanring angesehen werden. Wird die Übereinstimmung zwischen gemessenen Frequenzen und weiteren „konstanten Frequenzen“ der  $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} : \text{CH}_2$ -Gruppe überprüft, so findet man 5 von den 6 Wasserstoffschwingungen nahezu unverändert im vorliegenden Spektrum: 718 (gegenüber 703), 1393 (1383), 1425 (1414), 2987 (2987) und 3073 (3078)  $\text{cm}^{-1}$ , die sechste 991 (1002) wurde im Ultrarot beobachtet<sup>10)</sup>, während sich bei den Gerüstschwingungen keinerlei Übereinstimmung ergibt, im Gegensatz zu zahlreichen Beobachtungen an Olefinen. Diese Zuordnung für 718, 1425 und 3073 wird auch durch das Fehlen dieser Linien im sonst sehr ähnlichen Cyclobutanon bestätigt. Es liegt also eine  $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} : \text{CH}_2$ -Gruppe vor, aber mit stark veränderten Kohlenstoffschwingungen (s. Tafel I). Dafür treten charakteristische Linien des substituierten Cyclobutanringes<sup>15)</sup> auf, wie 658, 909, 955 und 1193  $\text{cm}^{-1}$ , so daß die Gegenwart dieses Ringsystems wahrscheinlich ist. Dies zeigt besonders deutlich der Vergleich mit Cyclobutanon<sup>14)</sup>.

Tafel I. Vergleich der Spektren von Methylencyclobutan, Cyclobutanon, Cyclobutan und unsymmetrisch disubstituierten Äthylenen.

Methylencyclobutan	Cyclobutanon	Cyclobutan	disubstituierte Äthylen
$\omega_1$ 354(6)	403(3)		261(2) $\omega_6$
$\omega_7$ 374(6)	458(6)		394(4) $\omega_3$
		542(0)	434(4) $\omega_5$
$\omega_5$ 658(7)	674(4)		
718(0)			703(3) $\gamma\text{-CH}$
$\omega_8$ 794(0)		745(0)	804(10) $\omega_2$
$\omega_4$ 873(3)			
	898(5b)	932(4)	888(5) $\omega_4$
$\omega_2$ 909(5)			
$\omega_3$ 955(10)	957(8)	1005(8)	
(991)			1002(2) $\gamma\text{-CH}$
$\omega_6$ (1029)	1013(00) ?		
	1141(00) ?		
1195(5)	1196(2)	1235(1)	
		1340(1)	
1393(6)	1398(4b)		1383(4) $\delta\text{-CH}$
1425(6)			1414(8) $\delta\text{-CH}$
	1442(00) ?	1435(6b)	
		1469(6b)	
$\omega_9$ 1678(9)	1774(3)		1653(12) $\omega_4$
2332(2)			
2359(1)	2882(0)	2867(7)	
2901(8)			
2922(8)	2929(12b)	2915(8)	
2955(7)	2970(6b)	2937(8)	
2937(9)	2994(2)	2973(7)	
3073(8)			2987(11) $\nu\text{-CH}$
			3078(6) $\nu\text{-CH}$

Eine quantitative Ausdeutung des Spektrums wurde bereits von F. F. Cleveland und Mitarbeitern<sup>10)</sup> durchgeführt. Es handelt sich um ein Molekül der

<sup>15)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. R. Skrabal, Monatsh. Chem. 70, 44, 377 [1937].

Symmetrie  $C_{2v}$  mit 13 Atomen, das 33 im Raman-Effekt erlaubte Schwingungen ergibt, aufgeteilt in vier Gruppen  $A_1$  (polarisiert<sup>10)</sup>),  $A_2$ (5),  $B_1$ (9),  $B_2$ (8) (depolarisiert), davon 9 Gerüstschwingungen, die von K. W. F. Kohlrusch und R. Skrabal<sup>16)</sup> für das analoge Cyclobutanon angegeben wurden. Wir stimmen mit F. F. Cleveland in der Auswahl der Gerüstschwingungen überein: 354, 374, 658, 794, 873, 909, 955, 1029 oder 1195 und 1678  $\text{cm}^{-1}$ , mit Ausnahme von 718, da diese Linie auf Grund unserer Erfahrungen an Olefinen zur

$\begin{matrix} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{-Gruppe}$  gehört, ebenso wie 991  $\text{cm}^{-1}$ . An Stelle von 718 schlagen wir 794 vor, für 991 eine etwas höhere (1029), in Übereinstimmung mit F. F. Cleveland und nicht 1195, die von K. W. F. Kohlrusch in Betracht gezogen wurde. Trotz fehlender genauer Polarisationsmessungen kann ein Versuch unternommen werden, die einzelnen Frequenzen bestimmten Schwingungen zuzuordnen, wenn Cyclobutan, unsymmetrisch disubstituierte Olefine und besonders Cyclobutanon zum Vergleich herangezogen werden. Unter Benützung der von K. W. F. Kohlrusch<sup>16)</sup> angegebenen Bezifferung der Schwingungen, betrachten wir als  $A_1$ -Schwingungen  $\omega_3 \text{---} 955$ ,  $\omega_9 \text{---} 1678$ ,  $\omega_5 \text{---} 658 \text{ cm}^{-1}$ , während die vierte,  $\omega_2$ , unsicher ist, vielleicht 909  $\text{cm}^{-1}$ , da im Cyclobutan die entsprechende Schwingung bei 932  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Die beiden ersten sind auf Grund ihrer Frequenzhöhe und ihrer großen Intensität als gesichert zu betrachten. Auch bei  $\omega_5$  spricht die Intensität der Linie für diese Zuordnung.

Als  $B_1$ -Schwingungen kommen 873 ( $\omega_4$ ), 794 ( $\omega_8$ ) und 1029 ( $\omega_6$ ) in Frage, wobei  $\omega_2$  und  $\omega_4$  im Cyclobutanon zufällig entarten (breite Linie), weshalb beide nicht gleichrassig sein dürfen. Die beiden  $B_2$ -Schwingungen setzen wir mit Kohlrusch als die niedrigsten ein; 354 ( $\omega_1$ ) und 374 ( $\omega_7$ ), in Übereinstimmung mit der entsprechenden  $\omega_6$  bei den Äthylen-Derivaten. Als CH-Schwingungen des Cyclobutaurings verbleiben dann noch 1195, 1393, 2832, 2859, 2901, 2922, 2955 und 2987  $\text{cm}^{-1}$ . Gegenüber Cyclobutan sind die Valenzschwingungen erhöht, die Deformationsschwingungen erniedrigt, entsprechend einer stärkeren Ringspannung, welche durch die Doppelbindung am Ring bedingt ist. Damit sind alle wesentlichen Befunde der qualitativen und quantitativen Ausdeutung des Spektrums in vollständiger Übereinstimmung mit den Erwartungen für das Methylen-cyclobutan (III), auch in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden.

Für die mittlere Fraktion wurde meistens das Vorliegen von Methylcyclobuten angenommen. Aus der Reihe Cycloocten 1653, Cyclohepten 1651, Cyclohexen 1652, Cyclopenten 1615 muß gefolgert werden, daß mit steigender Ringspannung die Doppelbindungsfrequenz deutlich erniedrigt wird. Da im Cyclobuten die Ringspannung gegenüber dem Fünfring erhöht ist, so ist die Linie des Cyclobutens bei ungefähr 1580  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten. Befindet sich unmittelbar an der Doppelbindung eine Methylgruppe, so wird bei ungespanntem Ring die Doppelbindungsfrequenz um 21  $\text{cm}^{-1}$  erhöht, im gespannten Cyclopenten um 43  $\text{cm}^{-1}$ , im stärker gespannten Cyclobutenring erwartungsgemäß um 60  $\text{cm}^{-1}$ . Damit in Übereinstimmung geben F. F. Cleveland und

<sup>16)</sup> Proc. Indian. Acad. Sci. 8, 424 [1938].

Mitarbb.<sup>10)</sup> für das 1-Methyl-cyclobuten 1641  $\text{cm}^{-1}$  an<sup>17)</sup>. Nun konnten in den Spektren der mittleren Fraktion keine Linien des Methylcyclobutens beobachtet werden, so daß die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes innerhalb der Fehlergrenze der Methode ausgeschlossen werden kann.

Bei dem Versuch, das Spektrum der mittleren Fraktion qualitativ auszu-  
deuten, muß zunächst berücksichtigt werden, daß keine Doppelbindungs-  
linie vorhanden ist. Demnach kann es sich bei der gegebenen Zusammensetzung  
 $\text{C}_5\text{H}_8$  nur um einen Bicyclus handeln. Von den verschiedenen Möglichkeiten  
ist Spiropentan der wahrscheinlichste. Dafür spricht die Erhöhung der Pul-  
sationsschwingung vom Tetramethylmethan 731 auf 1032 in dem fraglichen  
Spektrum, genau wie vom Propan (867) zum Cyclopropan (1186). Auch die  
CH-Frequenzen entsprechen den Werten für einen substituierten Cyclopropan-  
ring. Eine weitere Aufklärung bringt das Spektrum des 1,1-Dimethyl-cyclo-  
propan<sup>10)</sup>, indem zu erwarten ist, daß die  $\text{CH}_2$ -Schwingungen des Ringes in  
beiden Stoffen identisch sind. Dies trifft zu für 779, 1150, 1392, 1426, 2988  
und 3066  $\text{cm}^{-1}$ .

Auch hier wurde die quantitative Ausdeutung bereits von F. F. Cleve-  
land<sup>10)</sup> durchgeführt. Im Spiropentan liegt ein Molekül der Symmetrie  $\text{V}_d$   
(bzw.  $\text{D}_{2d}$ ) mit 13 Atomen vor, das im Raman-Effekt 22 erlaubte Schwingun-  
gen ergibt, davon 7 Gerüstschwingungen und 15  $\text{CH}_2$ -Schwingungen, die 4 Klas-  
sen angehören:  $\text{A}_1(2+3)$ , polarisiert,  $\text{B}_1(1+3)$ ,  $\text{B}_2(2+3)$  und  $\text{E}(2+6)$ , sämt-  
liche depolarisiert. Eine primäre Schwierigkeit, die gegen Spiropentan spricht,  
ist eine zu geringe Zahl der Linien. An Stelle von 22 erlaubten Schwingungen  
wurden 15 beobachtet. Es muß entweder zufällige Entartung verschiedener  
Schwingungen angenommen werden oder Unvollständigkeit des Spektrums.  
Als Gerüstschwingungen betrachten wir mit F. F. Cleveland 305, 433, 581,  
613, 798, 872 und 1033  $\text{cm}^{-1}$ . Die zwei  $\text{A}_1$ -Ringschwingungen sind nach Inten-  
sität und Polarisation 581 (0.69) und 1033 (0.03), als antisymmetrische Ring-  
schwingung ist 872  $\text{cm}^{-1}$  zu betrachten. Diese Frequenzen liegen wesentlich  
anders als im Cyclopropan selbst (865, 1186) und auch wiederum anders als im  
1,1-Dimethyl-cyclopropan (wahrscheinlich 678, 836 und 928  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Ver-  
änderungen sind einmal bedingt durch die veränderten Massenverhältnisse,  
aber auch durch veränderte Bindungsverhältnisse. Sie sprechen dafür, daß bei  
substituierten Cyclopropanen die Ringspannung sich ungleichmäßig verteilt,  
indem die Bindung gegenüber dem Substituenten stärker geschwächt wird.  
Wahrscheinlich sind die Valenzwinkel an einem Kohlenstoffatom, das vier C-C-  
Bindungen betätigt, schwerer zu deformieren, als wenn noch zwei Wasserstoff-  
atome gebunden sind. Dieser Effekt muß beim Spiropentan noch stärker sein,  
da sämtliche vier Valenzen deformiert sind. Auf dieser Grundlage läßt sich das  
starke Absinken der Deformationsfrequenz vom Cyclopropan, 865, Dimethyl-  
cyclopropan, 678, zum Spiropentan, 581  $\text{cm}^{-1}$ , verstehen. Diese Lockerung  
der äußeren C-C-Bindungen hat aber größere Abstände zur Folge und damit

<sup>17)</sup> Da in diesem Spektrum auch eine Linie 1586  $\text{cm}^{-1}$  angegeben wird, die für 3-Methyl-  
cyclobuten zu erwarten ist, so muß mit einer Anwesenheit dieses Isomeren gerechnet  
werden ( $\sim 10\%$ ). Außerdem enthält diese Probe noch rund 25% 2-Methyl-buten-(2), da  
dessen stärkste Linien 444, 527, 767, 1678  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wurden.

nähert sich die Molekülsymmetrie der des Tetraeders. Dieser würden wegen der höheren Symmetrie weniger Linien entsprechen. Vielleicht ist die geringe Linienzahl und die geringe Intensität zahlreicher Linien darauf zurückzuführen. Wenn auch die spektroskopische Identifizierung des Spiropentans unsicherer ist als die des Methylencyclobutans, so darf doch behauptet werden, daß das beobachtete Spektrum der Annahme, daß es sich um Spiropentan handelt, in keinem wesentlichen Punkte widerspricht.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe erfolgte in der bei O. Philipow<sup>4)</sup> angegebenen Weise. Wir variierten lediglich den Zusatz von Alkohol, indem wir Versuche mit 0, 0.1, 1, 20, 50 und 96% Alkohol ansetzten. Dabei ergab sich in der Hauptsache eine Veränderung der Ausbeuten. Die besten von ~60% erzielten wir mit 50% Alkohol. Von diesem Rohprodukt mit dem Sdp. 30–42° wurde das Raman-Spektrum aufgenommen ( $\frac{1}{4}$  Stde. Belichtungszeit, Agfa-Spektralplatte blau, ohne Filter): 194(1), 219(1), 265(1), 355(8), 372(8), 426(1), 488(2), 506(1), 583(2), 662(6), 716(0), 770(2), 877(7), 904(7), 953(10), 1035(2), 1085(1), 1191(2), 1269(0), 1393(6), 1426(8), 1458(0), 1649(3), 1673(8), 2916(9), 2953(8).

Nachdem entsprechend den Frequenzen 1649 und 1673  $\text{cm}^{-1}$  2 Doppelbindungen vorliegen, müssen mindestens zwei Kohlenwasserstoffe im Gemisch vorhanden sein; deshalb wurden die Kohlenwasserstoffe einer fraktionierten Destillation unterworfen. Da uns nur kleinere Mengen zur Verfügung standen, so wählten wir hierbei die Drehbandkolonne nach H. Koch und F. Hilberath<sup>18)</sup> mit ungefähr 25 theoret. Böden, die wir mit einem Band aus V2a-Stahl betrieben. Dabei mußten wir feststellen, daß wesentliche Anteile der Probe während der Destillation polymerisierten. Dies führen wir auf den Metall- bzw. Glasstaub zurück, der wahrscheinlich als Katalysator bei dieser Polymerisation wirkte. Deshalb benutzten wir für eine etwas größere Substanzprobe eine Spiralkolonne nach Jantzen, wobei wir wegen der geringen Bodenzahl auf vollständige Trennung verzichten mußten. Destilliert wurde mit einem Rücklaufverhältnis von 1 : 30, aufgefangen wurden 5 Fraktionen: I) 29.5–32°, 10 ccm, II) 32–36°, 10 ccm, III) 36–39.5°, 9 ccm, IV) 39.5–41.5°, 30 ccm, und V) 41.5°, 20 ccm. Von Fraktion I und V wurden die Spektren aufgenommen, die übrigen drei Fraktionen wurden nochmals vereinigt. Um den mittleren Kohlenwasserstoff möglichst angereichert zu erhalten, wurde die Fraktion 37.2–38.0° herausgeschnitten und spektroskopiert. Bei der Destillation durch die Jantzen-Kolonne konnten wir keinerlei Polymerisation feststellen.

Zur sicheren Festlegung der Spektren wurden mehrere Aufnahmen mit Agfa-Spektralplatten mit e- und k-Filter und ungefiltert ausgeführt (Belichtungszeiten  $\frac{1}{2}$ –20 Stdn.) und die Ergebnisse gemittelt; sie sind in der Tafel 2 zusammengestellt. Die Auswertung der Fraktion I ist verhältnismäßig einfach, da bereits mehrere Untersuchungen des Spektrums von 2-Methyl-buten-(1) vorliegen<sup>12)</sup>. So lassen sich die wenigen Fremddlinien 361, 877 und 1677  $\text{cm}^{-1}$  mit großer Sicherheit erkennen. Einige Linien wie 658, 957, 1033  $\text{cm}^{-1}$  sind deutlich intensiver als in anderen Proben. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich das Spektrum des 2-Methyl-butens-(1) zu: 221(0), 256(1), 285(1), 400(4), 433(3), 495(2), 532(2), 586(2), 658(0), 707(2), 774(9), 792(2), 889(3), 936(1), 957(0), 1014(3), 1033(2), 1083(5), 1244(1), 1286(1), 1393(2), 1415(5), 1434(5), 1459(3), 1654(9), 2882(5), 2897(5), 2919(5), 2940(5), 2971(3), 2993(4), 3074(3).

Beim Vergleich der letzten Fraktion mit der mittleren ergibt sich, daß zahlreiche Linien der mittleren Fraktion mit verstärkten Intensitäten in der höheren auftreten, während nur wenig Linien an Intensität abnehmen (873, 1032, 3066) bzw. ganz verschwinden (433, 580, 772, 1088, 1649). Bei 873, 1032 und 3066 besteht die Möglichkeit, daß sie Fremddlinien der höheren Fraktion bilden. Da jedoch bei 1032 die Intensität von 7 auf 2 fällt, so müßte 873 entsprechend 1 bzw. 3066 0 haben. Die beobachteten Intensitäten sind deutlich höher, so daß lediglich 1032(2) als Fremddlinie zu betrachten ist. Als Spektrum des Methylencyclobutens ergibt sich demnach in bester Übereinstimmung mit F. F. Cleveland<sup>10)</sup>: 354(6), 374(6), 658(7), 718(0), 794(0), 873(3), 909(5), 955(10), 1195(5), 1393(6), 1425(6), 1678(9), 2832(2), 2859(1), 2901(8), 2922(9), 2955(7), 2987(9), 3073(2).

<sup>18)</sup> H. Koch, F. Hilberath u. F. Weinrotter, Chem. Fabr. 14, 387 [1941].

Tafel 2. Die Spektren der drei Fraktionen.

Fraktion I 29.5-32 <sup>o</sup>	Mittelfraktion 37.2-38 <sup>o</sup>	Fraktion V 41.5 <sup>o</sup>
221(0)		
256(1)		
285(1)		
[361(2)] $\begin{matrix} \rightarrow \\ \rightarrow \end{matrix}$	[354(4)] $\rightarrow$	354(6)
	[373(4)] $\rightarrow$	374(6)
400(4)		
433(3)	433(0)	
495(2)		
532(2)		
586(2)	580(2)	
658(2) $\rightarrow$	[659(5)] $\rightarrow$	658(7)
687(0)		
707(2)		718(0)
774(9)	$\leftarrow$ [772(1)]	
792(2)	798(0)	794(0)
[877(3)] $\rightarrow$	873(6)	873(4)
889(3)		
	[904(3)] $\rightarrow$	909(5)
936(1)		
957(5) $\rightarrow$	[955(8)] $\rightarrow$	955(10)
1014(3)		
1033(6)	1032(7)	$\leftarrow$ [1032(2)]
1083(5)	$\leftarrow$ [1088(0)]	
	[1192(1)] $\rightarrow$	1195(5)
1244(1)		
1286(1)		
1393(3)	1392(4) $\rightarrow$	1393(6)
1415(5)		
1434(5)	1426(4) $\rightarrow$	1425(6)
1459(3)		
1654(9)	$\leftarrow$ [1649(1)]	
[1677(2)] $\rightarrow$	[1673(6)] $\rightarrow$	1678(9)
		2832(2)
2882(5)		2859(1)
2897(5)	[2902(5)] $\rightarrow$	2901(8)
2919(5)	[2925(6)] $\rightarrow$	2922(9)
2940(5)	[2955(4)] $\rightarrow$	2955(7)
2971(3)		
2993(7)	2988(7) $\rightarrow$	2987(9)
3074(3)	3066(3)	3073(2)

Am unsichersten liegen die Verhältnisse in der mittleren Fraktion. Lediglich die Linien 873 und 1032  $\text{cm}^{-1}$  haben in dieser Fraktion die größten Intensitäten und erbringen den Nachweis für eine eigene Substanz. Da die stärksten Linien der Fraktion I, 774(9), 1083(5) und 1654(9), nur mit sehr geringen Intensitäten (1,0,1) auftreten, so sind Linien dieser Fraktion unter Intensität 5 nicht im Spektrum zu erwarten. Diese drei Linien aber müssen als Fremdlinien gestrichen werden. Andererseits findet sich der größte Teil der Linien der mittleren Fraktion auch in der höheren, und zwar bis ungefähr 1000  $\text{cm}^{-1}$  um 2 Intensitätsgrade höher, dann schwankend zwischen 4 und 2. Da für alle diese Linien die Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie zur höheren Fraktion gehören, so verbleiben als sichere Linien der mittleren Fraktion 433(0), 580(2), 798(0), 873(6), 1032(7), 3066(3). Da aber auch  $\delta$ -CH-Frequenzen vorhanden sein müssen, so kommen dafür die Linien über 1000 in Frage, die am wenigsten zur höheren Fraktion hin zunehmen, das sind 1392, 1426, 2988. Clevelands Ergebnisse stimmen in den starken Linien gut mit unseren Messungen überein. Er gibt außerdem noch schwache Linien an bei 305, 613, 779, 1150, 2836, 2881, nicht aber 433 und 798. Bei 772 beobachten wir wohl auch eine Linie, aber diese müssen wir aus Intensitätsgründen dem 2-Methyl-buten-(1) zuschreiben.

Aus den Intensitäten der Raman-Linien kann auf ungefähr folgende Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen geschlossen werden, in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Brechungsindizes und Dichten:

1. Fraktion:	70%	2-Methyl-buten-(1),	20%	Spiropentan,	10%	Methyleucyclobutan
2. Fraktion:	10%	"	50%	"	40%	"
3. Fraktion:		"	5%	"	95%	"

Daraus ergibt sich ungefähr folgende Gesamtausbeute: 15% 2-Methyl-buten-(1), 35% Spiropentan und 50% Methyleucyclobutan in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Murray und Stevenson<sup>1)</sup> und Slabey<sup>2)</sup>. Da die Linienzahl für Spiropentan zu niedrig ist, so nehmen wir an, daß sämtliche dieser schwachen Linien zum Spektrum gehören, dem also folgende Linien angehören: 305(0), 433(0), 580(2), 613(0), 776(0), 798(0) (diese beiden Linien sind u. U. identisch), 873(0), 1032(7), 1150(0), 1362(2), 1426(2), 2836(0), 2881(00), 2988(4), 3066(3).

### 31. Georg Lockemann und Johannes Kalikowsky †: Über Nitrobenzoylverbindungen und Vorgänge bei ihrer Reduktion, VI. Mittell: Versuche mit Propyliden-, Isopropyliden-, Äthyliden- und Methylenphenylhydrazin<sup>\*)</sup>.

[Aus der Chemischen Abteilung des Robert-Koch-Instituts, Berlin.]  
(Eingegangen am 20. September 1948.)

Es wurden vom *N*-Propyliden und von *N*-Isopropyliden-*N'*-phenylhydrazin *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-Derivate nach dem „Pyridinverfahren“ und nach dem „Kondensationsverfahren“ (aus *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-*N'*-phenylhydrazin und Propylaldehyd oder Aceton) hergestellt. Während die Nitrogruppe in *o*-Stellung die Kondensation des Benzoyls mit dem am Benzolring haftenden Stickstoff-Atom der Hydrazonmolekel hindert, wirkt sie in *m*- oder *p*-Stellung darauf fördernd. Obwohl das Isopropyliden-phenylhydrazin gegen Säure beständiger ist als das Propyliden-phenylhydrazin, wird die Isopropylidengruppe unter der Einwirkung von Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid leichter hydrolytisch abgespalten, was stereochemisch zu erklären ist. Durch Reduktion wird aus dem *N*-Propyliden-*N'*-[4-nitrobenzoyl]-*N'*-phenylhydrazin das zu erwartende 4-Propylamino-benzanilid gewonnen, aus der entsprechenden Isopropylidenverbindung jedoch nur 4-Amino-benzanilid.

Vom Äthyliden-phenylhydrazin wurde das *N'*-2-Nitrobenzoyl-Derivat nach dem „Pyridin-“ und dem „Kondensationsverfahren“ dargestellt. Methylen-phenylhydrazin bildete mit Benzoyl- oder Nitrobenzoylchlorid nur amorphe Polymerisationsprodukte; nach dem Kondensationsverfahren konnten die normalen Verbindungen gewonnen werden.

Die in den früheren 5 Mitteilungen<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche zur Gewinnung von *N'*-Benzoyl- und *N'*-Nitrobenzoyl-Derivaten der *N'*-Phenylhydrazone wurden mit Propyliden- und Isopropyliden-phenylhydrazin fortgesetzt und auf Äthyliden- und Methylen-phenylhydrazin ausgedehnt; es wurden zweierlei Verfahren angewendet:

a) Das früher beschriebene „Pyridinverfahren“<sup>2)</sup> (allmählicher Zusatz des Säurechlorids zu der eisgekühlten Lösung des Hydrazons in trockenem

<sup>\*)</sup> Unvollendete Dissertation von Joh. Kalikowsky, der krankheitshalber seine Versuche wiederholt längere Zeit unterbrechen mußte und schließlich vor Vollendung seiner Arbeit dem schweren Leiden (Tbc) im Jahre 1926 erlag.

<sup>1)</sup> I. Mittell.: B. 75, 1911 [1942]; II. Mittell.: B. 80, 310 [1947]; III. Mittell.: B. 80, 479 [1947]; IV. Mittell.: B. 80, 485 [1948]; V. Mittell.: B. 81, 45 [1948].

<sup>2)</sup> G. Lockemann u. O. Liesche, A. 342, 39 [1905].