

[3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-essigsäure (VII): a) Aus V: 2 g V wurden in 5–6 ccm 75-proz. Schwefelsäure gelöst, dann langsam auf 130° erhitzt und solange auf dieser Temperatur gehalten, bis die Gasentwicklung aufhörte (4–6 Min.). Nach Abkühlen wurde mit Wasser vorsichtig gefällt, nach 3 Stdn. abgesaugt und das Rohprodukt mit Natriumhydrogencarbonatlösung gelöst. Beim Ansäuern des Filtrates fiel die gewünschte Verbindung aus und wurde aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 70%. Farblose Säulen. Schmp. etwa zwischen 150–160° (Zers.).

$C_5H_6O_2N_2S_2$  (190.2) Ber. C 31.57 H 3.18 N 14.73 Gef. C 31.70 H 3.26 N 14.88

b) Aus VI: 0.4 g VI wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 1.5 ccm Wasser ohne Kühlung versetzt. Es trat lebhaft Gasentwicklung ein, bis zu ihrer Beendigung wurde weiter erwärmt, dann mit Wasser ausgefällt und nach a) gereinigt.

[3-Methylmercapto-1.2.4-thiodiazolyl-(5)]-essigsäure-äthylester: Durch Behandeln von VII mit Diazoäthan in Äther oder durch Erhitzen mit Äthanol und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (2 Stdn.). Nach Verdampfen des Äthers bzw. Fällern mit Wasser wurde das erhaltene Rohprodukt aus Aceton-Petroläther oder Chloroform umkristallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 70–71°. Gut löslich in Methanol, Aceton, Äther und Benzol, wenig in Ligroin.

$C_7H_{10}O_2N_2S_2$  (218.3) Ber. C 38.51 H 4.62 N 12.83 Gef. C 38.28 H 4.62 N 12.97

WALTER HÜCKEL, ERWIN VEVERA und UDO WÖRFFEL

## ULTRAVIOLETT-, RAMAN- UND INFRAROT-SPEKTREN PARTIELL HYDRIRTER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 12. Januar 1957)

Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden mitgeteilt und diskutiert die UV-Spektren von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin, 1.2.3.5.6.7-Hexahydronaphthalin, 1-Methyl- $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -dihydronaphthalin, 1.2-Dimethyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin, 1.2.4-Trimethyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin,  $\Delta^1$ -Dihydro- $\beta$ -naphthol-methyläther,  $\alpha$ -Naphthol-methyläther; die Raman-Spektren von 1.2-Dimethyl-hexadien-(1.4), 1.4.5.8-Tetrahydronaphthalin (Isotetralin), 1.2.3.4.5.8-Hexahydronaphthalin; die IR-Spektren von 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1), 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4),  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin, 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin (Isotetralin), 1.2.3.4.5.8-Hexahydronaphthalin,  $\Delta^9$ .<sup>10</sup>-Oktalin.

Im Verlaufe der Arbeiten über Reduktionen in flüssigem Ammoniak wurde eine größere Anzahl partiell hydrierter aromatischer Kohlenwasserstoffe teils neu darge-

stellt, teils erstmalig in reinem Zustand gewonnen<sup>1)</sup>. Zur Aufklärung der Konstitution und zur Reinheitsprüfung wurden bei den meisten von ihnen UV-, Raman- und IR-Spektren aufgenommen. Dabei stellten sich, zumal bei den IR- und Raman-Spektren, einige bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten heraus, die der Wiedergabe der einzelnen Spektren vorausgeschickt werden sollen.

Die UV-Spektren wurden teils in Hexan, teils in Alkohol bei Zimmertemperatur aufgenommen, wobei sich in beiden Lösungsmitteln keine Unterschiede zeigten.

Die UV-Spektren von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin sind bereits von R. A. MORTON und A. J. A. DE GOUVEIA<sup>2)</sup> aufgenommen worden. Sie müssen sich kleine Korrekturen gefallen lassen; schon MORTON und DE GOUVEIA haben die Anwesenheit von Naphthalin in ihren Präparaten für möglich gehalten, eine Vermutung, die jetzt ihre Bestätigung findet. Das  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin hatten sie über die Quecksilberacetat-Additionsverbindung gereinigt, aber diese wahrscheinlich nicht genügend ausgewaschen. Eines ihrer  $\Delta^1$ -Präparate war durch Umlagerung des  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalins mit Alkoholat erhalten worden, die anderen waren technischen Ursprungs. Unser  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin war aus Naphthalin mit Natrium in flüssigem Ammoniak gewonnen und über seine Quecksilberacetat-Verbindung gereinigt, die gründlich mit Wasser und Äther ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert worden war. Schmp. 24,6--25°.

Die bei 267  $m\mu$  ( $\epsilon = 439$ ) und 274  $m\mu$  ( $\epsilon = 449$ ) liegenden Maxima stimmen, ebenso wie eine Schulter bei 262  $m\mu$  ( $\epsilon = 332,5$ ), der Lage nach mit den Angaben von MORTON und DE GOUVEIA überein, ihre Extinktionen wurden aber nur wenig mehr als halb so stark gefunden. Die von MORTON und DE GOUVEIA beobachteten schwächeren Maxima zwischen 280 und 330  $m\mu$ , die größtenteils mit beim Naphthalin beobachteten Maxima übereinstimmen, wurden nicht gefunden (Abbild. 1). Da Anwesenheit von Naphthalin auch die Überhöhung der Hauptmaxima bei MORTON und DE GOUVEIA erklären würde, dürfte die von diesen Autoren außerdem diskutierte Möglichkeit der Anwesenheit eines isomeren  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalins nunmehr als ausgeschlossen gelten.

Da die Doppelbindung des  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalins isoliert steht, ist dessen Spektrum dem des 1.2.3.4-Tetralins, das erneut aufgenommen wurde, sehr ähnlich: Maximum 266,5  $m\mu$  ( $\epsilon = 559$ ); 273,5  $m\mu$  ( $\epsilon = 605$ ); Buckel 260  $m\mu$  ( $\epsilon = 380$ ).

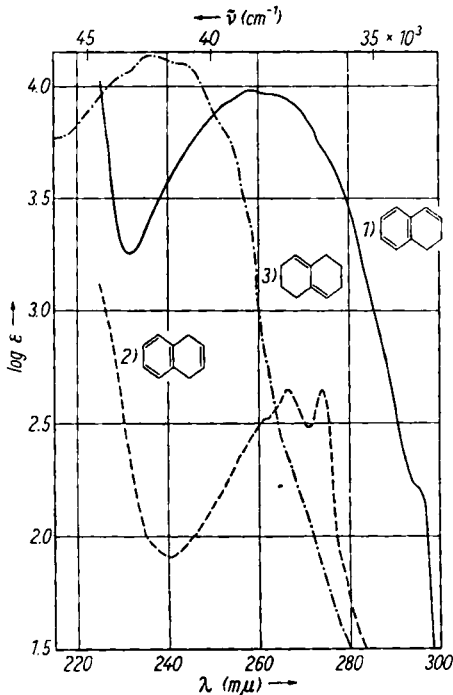
$\Delta^1$ -Dihydronaphthalin war aus Tetralin über das 1.2-Dibrom-tetralin mit Zinkstaub<sup>3)</sup> gewonnen worden, Schmp.  $-8^\circ$ . (Ein durch Umlagerung aus  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin mit Kaliumamid in Ammoniak gewonnenes Präparat, Schmp.  $-10^\circ$ , erwies sich spektroskopisch als nicht ganz rein.) Charakteristisch ist die Überdeckung der Maxima des aromatischen Kerns durch das breite, starke Maximum der mit ihm konjugierten Doppelbindung bei 259  $m\mu$  ( $\epsilon = 9449$ ). Lage und hier auch Intensität stimmen nahe mit den Angaben von MORTON und DE GOUVEIA (262  $m\mu$ ,  $\epsilon = 10200$ ) überein,

<sup>1)</sup> Reduktionen in flüssigem Ammoniak III, IV, VII und VIII, W. HÜCKEL und Mitarbb., Chem. Ber. 88, 338, 346 [1955]; 89, 2098, 2105 [1956].

<sup>2)</sup> R. A. MORTON und A. J. A. DE GOUVEIA, J. chem. Soc. [London] 1934, 916; R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds. J. Wiley and Sons, Inc., New York; Chapman and Hall, Ltd., London 1951.

<sup>3)</sup> J. V. BRAUN und G. KIRSCHBAUM, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 601 [1921]; vgl. R. WILLSTÄTTER und V. L. KING, ebenda 46, 532 [1913].

dagegen fehlen deren sehr schwache Maxima zwischen 310 und 325  $m\mu$ . Die bei 296  $m\mu$  gelegene, von ihnen festgestellte schwache Einbuchtung wurde dagegen erneut beobachtet (Abbild. 1).



Abbild. 1. UV-Spektren von  $\Delta^1$ -Dihydronaphthalin (1),  $\Delta^2$ -Dihydronaphthalin (2) und 1.2.3.5.6.7-Hexahydro-naphthalin (3) in Äthanol

Tetralin = 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin stimmte genau mit den besten Angaben der Literatur <sup>2)</sup> überein.

Isotetralin = 1.4.5.8-Tetrahydro-naphthalin und 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin zeigen oberhalb von 200  $m\mu$  nur noch einen kontinuierlichen Abfall der schwachen Absorption, ebenso auch das 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4), wie wegen Fehlens einer Konjugation zu erwarten.

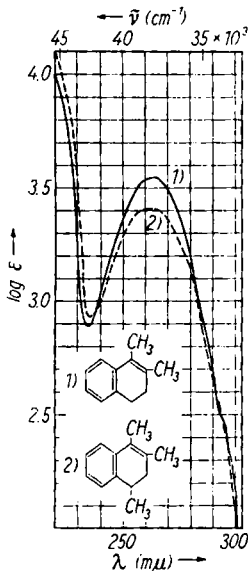
Dagegen besitzt das 1.2.3.5.6.7-Hexahydro-naphthalin ein ausgeprägtes Maximum bei 236  $m\mu$  ( $\epsilon = 13\,650$ ) (Abbild. 1). Es entspricht der Lage des Maximums beim 2.3-Dimethyl-butadien, aber nicht der beim Cyclohexadien-(1.3) und anderer Diene mit konjugierten Doppelbindungen in einem Ring. Die Doppelbindungen müssen sich daher in verschiedenen Ringen befinden, der „trans“-Konstellation des Butadiens entsprechend.

Das mit Alkoholat erhaltene Umlagerungsprodukt des 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalins, das nach der Dienzahlbestimmung 13% konjugiertes Dien enthält, zeigt dagegen ein breites Maximum bei 265.5–266.5  $m\mu$  ( $\epsilon = 1670$ ), das seiner Lage nach den Maxima von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen im gleichen Ring entspricht. Auch seine Intensität entspricht unter Berücksichtigung des auf che-

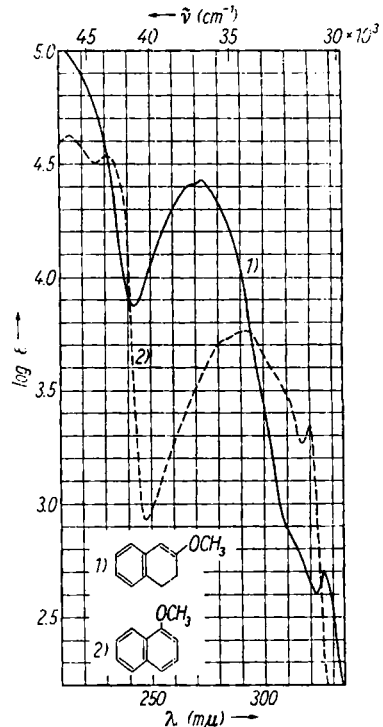
mischem Wege festgestellten Gehaltes von 13%, wobei sich  $\epsilon$  für den reinen Stoff zu 12 500 errechnet, der Größenordnung nach der Intensität bei anderen solchen cyclischen Dienen. Die kleine Einbuchtung bei 274  $m\mu$  spricht für Anwesenheit von Spuren 1.2.3.4-Tetralin.

Das Umlagerungsprodukt des Isotetralins, das nach der chemischen Analyse neben viel unverändertem Isotetralin noch Tetralin, wenig Naphthalin und wahrscheinlich zwei Diene mit konjugierten Doppelbindungen in zwei verschiedenen Ringen enthält, besitzt, dieser komplizierten Zusammensetzung entsprechend, ein kaum zu entwirrendes Spektrum, jedoch mit den für Diene charakteristischen Maxima bei 236  $m\mu$  und, weniger deutlich, bei 245  $m\mu$ .

Beim Vergleich methylierter Kohlenwasserstoffe fällt auf, daß bei sehr ähnlichem Verlauf der Absorptionskurve bei  $\Delta^2$ -Lage der Doppelbindung ( $\lambda_{\max}$  266  $m\mu$ ) die Absorption sehr viel schwächer ist als bei  $\Delta^1$ -Lage ( $\lambda_{\max}$  262  $m\mu$ ); mit zunehmender Zahl der Methylgruppen in den  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoffen nimmt bei fast gleicher Lage des Maximums die Intensität ab, aber nicht so stark wie bei einem  $\Delta^2$ -Kohlenwasserstoff (Abbild. 2).



Abbild. 2. UV-Spektren von 1.2-Dimethyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin (1) und 1.2.4-Tri-methyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin (2) in Äthanol



Abbild. 3. UV-Spektren von  $\Delta^1$ -Dihydro- $\beta$ -naphthol-methyläther (1) und  $\alpha$ -Naphthol-methyläther (2) in Äthanol

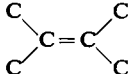
Der Dihydro- $\beta$ -naphthol-methyläther hat eine noch höhere Intensität der Absorption als die  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoffe, gehört also in die  $\Delta^1$ -Reihe, wie auch durch den oxydativen Abbau erwiesen worden ist. Das Maximum ( $\lambda_{\max}$  272  $m\mu$ ) ist etwas nach größeren Wellenlängen verschoben (Abbild. 3).

Für das Dihydro-2.7.8-trimethoxy-naphthalin haben G. B. DIAMOND und M. D. SOFFER<sup>4)</sup> ein bei 277.5 m $\mu$  liegendes Maximum,  $\log \epsilon = 3.28$  ( $\epsilon = 1900$ ), gefunden und halten danach die  $\Delta^2$ -Lage der Doppelbindung für wahrscheinlich. Nun ist aber beim 1-Methyl- $\Delta^2$ -dihydronaphthalin  $\log \epsilon_{\max} 2.95$  ( $\epsilon = 870$ ), und auch für das 1.2.4-Trimethyl- $\Delta^1$ -dihydronaphthalin die Extinktion bereits auf  $\log \epsilon = 3.4$  gesunken. Da bislang noch unbekannt ist, wie sich mehrere Methoxyle am Kern auf die Intensität der Absorption auswirken, und es durchaus möglich erscheint, daß sich, wie bei der Einführung mehrerer Methylgruppen, die Intensität erniedrigt, läßt sich aus der am 2.7.8-Trimethoxy-dihydronaphthalin gefundenen Intensität kein bindender Schluß auf die Lage der Doppelbindung ziehen.

Das Spektrum des  $\alpha$ -Naphthol-methyläthers ist zwar schon aufgenommen<sup>5)</sup>, aber an einem offensichtlich unreinen Präparat, weshalb hier das mit der reinsten Verbindung aufgenommene und durch größere Klarheit ausgezeichnete wiedergegeben wird, das sich davon deutlich unterscheidet (Abbild. 3).

#### RAMAN- UND INFRAROT-SPEKTREN

Bei den *Raman-Spektren* ist als besonders bemerkenswert die Lage der Frequenz der

ditertiären Doppelbindung  hervorzuheben. Für das Tetramethyläthylen

ist dafür 1676 cm<sup>-1</sup> angegeben. 1.2-Dimethyl-cyclohexen<sup>6)</sup> hat nach eigener Messung 1683,  $\Delta^9$ -Oktalin 1681 cm<sup>-1</sup>, mithin ist die Frequenz im einfach ungesättigten Sechsring höher geworden. Noch weiter geht diese Verschiebung bei den zweifach ungesättigten Sechsringen mit isolierten Doppelbindungen; sie führt zu bisher in dieser Höhe noch nicht beobachteten C=C-Frequenzen: 1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) 1701, 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin 1698, Isotetralin gar 1710 cm<sup>-1</sup>. Eine ungefähr ebenso starke Verschiebung um etwa 30 cm<sup>-1</sup> nach höheren Frequenzen hin ist beim Cyclohexadien-(1.4) von H. GERDING und F. A. HAAK<sup>7)</sup> festgestellt worden, 1683 gegenüber 1653 cm<sup>-1</sup> beim Cyclohexen. Eine hohe Frequenz für die *cis*-HC=CH-Doppelbindung findet sich auch beim Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) mit 1692 cm<sup>-1</sup>, liegt also der für die ditertiäre Doppelbindung charakteristischen Frequenz nahe, ist aber nur etwa halb so stark. Beim 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin ist dagegen die entsprechende Frequenz mit 1659 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem Cyclohexen nur wenig erhöht, noch weniger beim Isotetralin mit 1656 cm<sup>-1</sup>. Diese beiden letzteren Kohlenwasserstoffe gleichen sich also den *cis*-Olefinen an, für die 1660 cm<sup>-1</sup> angegeben wird.

Diese Beobachtungen weisen auf eine gegenseitige Beeinflussung der Doppelbindungen hin, die sich besonders stark bei der ditertiären Doppelbindung auswirkt. Eine theoretische Deutung dafür zu geben, erscheint zur Zeit nicht möglich: Eine Versteifung des doppelt ungesättigten Sechsrings kann nicht die Ursache sein, da beim 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin und Isotetralin die Frequenz der *cis*-CH=CH-Doppelbindung nur wenig, bei den einkernigen Cyclohexadienen dagegen erheblich verändert ist.

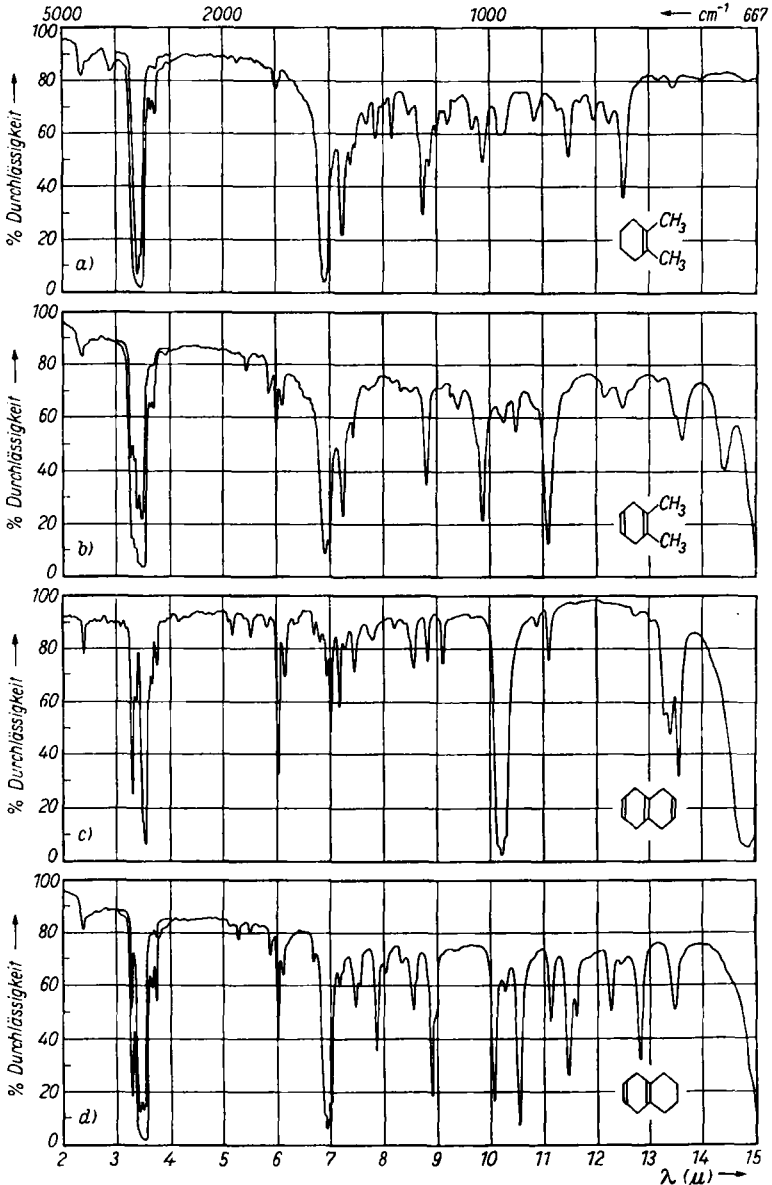
<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 4126 [1952].

<sup>5)</sup> R. A. FRIEDEL und M. ORCHIN, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds Nr. 238. J. Wiley and Sons, Inc., New York; Chapman and Hall, Ltd., London 1951.

<sup>6)</sup> G. CHIURDOGLU und A. GUILLEMONAT. Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1624 [1938], geben 1685 cm<sup>-1</sup> an.

<sup>7)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 293 [1949].

Im übrigen möge noch auf folgende Einzelheiten hingewiesen werden. Die für Olefine mit ditertiärer Doppelbindung charakteristische starke Raman-Linie bei ungefähr  $690\text{ cm}^{-1}$ <sup>8)</sup> ist auch bei den partiell hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen vor-



Abbild. 4. IR-Spektren von a) 1,2-Dimethyl-cyclohexen-(1), b) 1,2-Dimethyl-cyclohexadien-(1,4), c) Isotetralin und d) 1,2,3,4,5,8-Hexahydro-naphthalin

<sup>8)</sup> J. GOUBEAU, E. KÖHLER, E. LELL, M. NORDMANN und E. TSCHENTSCHER, Beiheft z. Angew. Chem. 56 [1948].

handen und nicht oder nur sehr wenig verschoben. Die bei  $1424\text{ cm}^{-1}$  beobachtete starke Linie ist auch bei allen Olefinen mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen und beim Cyclohexadien-(1.4) (dort bei  $1430\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden. Das Raman-Spektrum des Isotetralins ist, der hohen Symmetrie des Moleküls entsprechend, linienarm.

Die Infrarot-Spektren sind hier nicht so charakteristisch wie die Raman-Spektren, hauptsächlich deshalb, weil in ihnen die Frequenzen der ditertiären Doppelbindungen wegen der Symmetrie nicht bzw. beim 1.2-Dimethyl-cyclohexen und Hexahydronaphthalin nur so schwach auftreten können, daß sie im Spektrum nicht in Erscheinung treten. Zur Charakterisierung und zur Reinheitsprüfung der einzelnen Kohlenwasserstoffe sind die IR-Spektren aber gleichwohl geeignet.

Charakteristisch ist die Lage der  $\text{C}=\text{C}$ -Banden im  $6\mu$ -Bereich. Außer den weiter unten ausführlich besprochenen Verbindungen befindet sich diese Bande nach eigenen Messungen, die, soweit ein Vergleich möglich, mit den Literaturangaben übereinstimmen, für Cyclohexen (*cis*- $\text{R}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{R}$ ) bei  $6.04\mu = 1656\text{ cm}^{-1}$ , für 1-Methylcyclohexen-(1) ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{R}$ ) bei  $5.95\mu = 1681\text{ cm}^{-1}$ , für  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin und 1.2-Dimethyl-cyclohexen-(1) ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ) inaktiv bzw. praktisch inaktiv; bei letzterem weist eine schwache Bande bei  $6.0\mu = 1667\text{ cm}^{-1}$  auf die Verunreinigung durch ein anderes Cycloolefin hin. Die Darstellung aus 1.2-Dimethyl-cyclohexanol-(1) und starker Schwefelsäure<sup>9)</sup> verbürgt auch nicht die Gewinnung eines ganz reinen Präparates; das  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin war dagegen aus seinem Nitrosochlorid regeneriert und durch mehrfache Destillation über Natrium gereinigt worden. Sein bandenarmes Spektrum läßt auf die Abwesenheit anderer, verunreinigender Oktaline schließen. Bei den beiden letztgenannten Kohlenwasserstoffen mit ditertiärer Doppelbindung fehlt die für eine  $\text{C}-\text{H}$ -Bindung an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom charakteristische Frequenz.

Der Vergleich von Raman- und IR-Spektrum führte zu einer bemerkenswerten Feststellung.

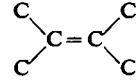
Die *cis*- $\text{CHR}=\text{CHR}'$ -Banden, die um  $6.0\mu$  liegen, entsprechend Frequenzen um  $1670\text{ cm}^{-1}$ , fallen nicht immer genau mit der Raman-Frequenz der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zusammen. Um festzustellen, ob es sich hier um Beobachtungsfehler oder um reelle Abweichungen handelt<sup>10)</sup>, wurden die IR-Banden durch gleichzeitige Aufnahme des im Bereich von 4 bis  $7\mu$  sehr bandenreichen Wasserdampf-Absorptionsspektrums auf  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Dabei ergibt sich bei den einzelnen Verbindungen folgendes Bild.

1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4) hat im IR-Spektrum die  $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei  $1675$ ; im Raman-Spektrum liegen Linien bei  $1661$  (schwach),  $1692$  (stark) und  $1701\text{ cm}^{-1}$  (sehr stark). Obwohl die Linie  $1661$  mit dem IR-Spektrum am besten übereinstimmt, ist sie im Raman-Spektrum für eine normale *cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ -Frequenz reichlich schwach. (Die Linie  $1701$  gehört der ditertiären Doppelbindung zu.) Beim Isotetralin ist die Übereinstimmung besser, aber auch nicht vollkommen: IR  $1662$ , Raman  $1656\text{ cm}^{-1}$ . Bei der genauen Festlegung der IR-Bande wie der Raman-Linie erscheint ein Beobachtungsfehler ausgeschlossen. Es ist denkbar, daß im IR-

<sup>9)</sup> Nach S. NAMETKIN und N. DELEKTORSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 583 [1924].

<sup>10)</sup> Vgl. Hs. H. GÜNTARD und L. RUZICKA, Helv. chim. Acta 32, 2125 [1949].

Spektrum eine Verschiebung durch benachbarte ramaninaktive Schwingungsbanden statthat. Eine Überlagerung durch andere Banden ist auch vielleicht der Grund dafür, daß die im Raman-Spektrum so charakteristische ditertiäre Doppelbindung bei allen drei miteinander verglichenen Kohlenwasserstoffen im IR-Spektrum nicht eindeutig hervortritt, trotz des gegenüber  $\Delta^9,10$ -Oktalin geringeren Symmetriegrades. Im 1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin fällt die *cis*-CH=CH-Frequenz im IR-Spektrum ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) und im Raman-Spektrum ( $1659\text{ cm}^{-1}$ ) praktisch zusammen. Ob die nur in letzterem beobachtete, ebenso starke, aber



### Raman-Spektren

A. Aufnahmen mit lichtelektrischem Spektrometer („Quantometer“), Applied Res. Laboratories Glendale von Prof. Dr. J. GOUBEAU und Dr. BUES. Übereinstimmend damit Aufnahmen von Dr. MATZ und Dr. H. KIENITZ, Ludwigshafen, Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

B. und C. Aufnahmen mit Apparat Steinheil 195/640, Plattensorte Gevaert von Dr. MATZ und Dr. H. KIENITZ.

A		B		C	
1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)		Isotetralin		1.2.3.4.5.8-Hexahydro-naphthalin	
Frequenz $\text{cm}^{-1}$	relative Intensität	Frequenz $\text{cm}^{-1}$	relative Intensität	Frequenz $\text{cm}^{-1}$	relative Intensität
386	1	359	1	264	2
442	1	387	1	306	2
487	2	399	3	321	2
506	5	443	5	397	2
541	1	485	3	426	5
583	2	643	2	444	3
636	1	709	6	489	3
667	1	846	1	511	1
681	1	884	2	541	1
694	6	936	4	583	2
734	1*	989	4	668	2
924	2	1176	10	694	6
974	2	1430	10	724	1*
986	1	1556	2	817	2 dopp.
1044	1	1710	6	864	2
1055	2			877	2
1174	4			927	3
1203	2			975	4
1223	1*			1056	2
1376	3			1077	3
1424	10			1123	3
1449	4			1177	7
1611	1			1202	4
1645	1			1276	3
1661	1			1330	1
1692	3			1341	2
1701	7			1376	2
				1403	1
				1429	10
				1446	4
				1607	½
				1659	1
				1688	1
				1698	8

\* Fremddlinie *o*-Xylol

\* Fremddlinie Tetralin



an sich schwache Linie  $1688\text{ cm}^{-1}$ , die nahe der freilich deutlich stärkeren Linie  $1692\text{ cm}^{-1}$  des 1.2-Dimethyl-cyclohexadiens liegt, ebenso wie die Linie  $1692\text{ cm}^{-1}$  eine Fremdlinie ist, ist möglich, erscheint jedoch bei der großen Reinheit der Präparate immerhin zweifelhaft; vielleicht ist sie eine zweite der ditertiären Doppelbindung zuzuordnende Linie.

Die IR-Spektren der methylierten Naphthaline und Dihydronaphthaline, die in Arbeit VIII<sup>1)</sup> dargestellt worden sind, lassen im Zusammenhang mit inzwischen dargestellten weiteren Verbindungen dieses Typus Gesetzmäßigkeiten erkennen, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden soll.

Herrn Prof. Dr. GOUBEAU und Dr. BUES, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart, den Herren Dr. H. KIENITZ und Dr. MATZ, Ludwigshafen, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, danken wir für die Aufnahme von Raman- und IR-Spektren.

---

SIEGFRIED PETERSEN und ERNST TIETZE

## REAKTIONEN CYCLISCHER LACTIMÄTHER MIT ACYLIERTEN HYDRAZINDERIVATEN

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

(Eingegangen am 16. Januar 1957)

*Herrn Professor Dr. Burckhardt Helferich zum 70. Geburtstag  
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet*

Cyclische Iminoäther vom Typ des Caprolactim-methyläthers reagieren leicht mit Acylhydrazinen, insbesondere mit Carbonsäurehydraziden. Dabei bilden sich in erster Stufe „amidrazonartige“ Verbindungen, die unter Wasserabspaltung in 1.2.4-Triazole mit einem in 4.5-Stellung angegliederten Ring übergehen. Die „Amidrazone“ aus cyclischen Lactimäthern und Hydrazin-monocarbonsäureestern erleiden einen ähnlichen Triazolringschluß, jedoch unter Abspaltung von Alkohol; es bilden sich 3-Hydroxy-triazole. Für diese Arbeiten wurden einige neue cyclische Lactimäther hergestellt.

Der durch Methylieren von Caprolactam mit Dimethylsulfat leicht zugängliche Caprolactim-methyläther (I)<sup>1,2)</sup> ist zu zahlreichen Umsetzungen fähig<sup>2,3)</sup>. Anlässlich der Sondersitzung des GdCh-Ortsverbandes Bonn zum 65. Geburtstag von B. HELFERICH

<sup>1)</sup> P. SCHLACK, Amer. Pat. 2356622; C. A. **39**, 1420 [1945].

<sup>2)</sup> R. E. BENSON und T. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2115 [1948].

<sup>3)</sup> S. PETERSEN, Angew. Chem. **64**, 602 [1952].