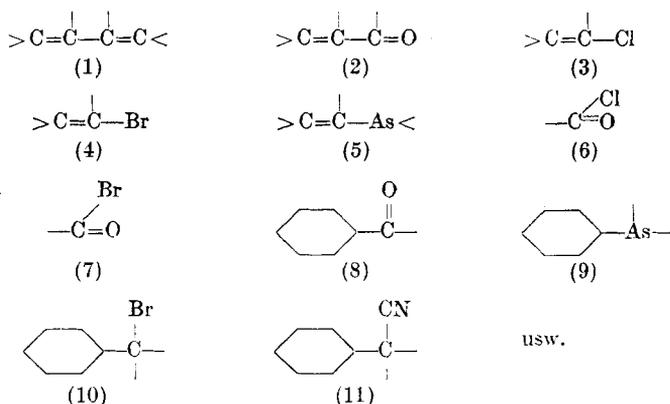


39. Lichtabsorption der R₁-R₁-Systeme I. Spektren von Cholestenon, Cholestenon-oxim, Mesityloxyd, Pulegon und Carvon

von H. Mohler.

(15. II. 37.)

Mit R₁ bezeichnen wir: >C=C<, >C=O, —C≡N, —, C<, >As—, —Cl, —Br, —J (auch —NO₂, —N=N—), d. h. gewisse Chromophore in spektroskopischem Sinne¹). Durch geeignete Kombination dieser Chromophore entstehen beispielsweise folgende R₁-R₁-Systeme:



Diese Systeme zeigen gemeinsame Eigenschaften: Die Chromophore befinden sich in Nachbarstellung; die Systeme sind auf Grund unserer Kenntnisse über Valenzwinkel und Gruppenmomente offenbar polar²), absorbieren selektiv und treten in physiologisch wirksamen Körpern, wie in Vitaminen (1—2) und in gewissen Hormonen (2) auf; sie bilden das Grundgerüst zahlreicher chemischer Kampfstoffe (3—11). Die Gruppierung nach kombinierten chromophoren Systemen beansprucht vorerst nicht den Wert einer physiologischen Klassifikation, ihr liegt der Hauptzweck einer spektroskopischen Einteilung zugrunde.

Das System >C=C-C=C< wurde von *K. W. Hausser, R. Kuhn* und Mitarbeitern³) besonders an den Reihen der Polyen-aldehyde,

¹) *H. Mohler*, Lösungsspektren S. 21, Jena (1937).

²) s. z. B. *O. Fuchs* und *K. L. Wolf*, Dielektrische Polarisation, Hand- und Jahrbuch der Chem. Physik, Bd. 6, Abschn. I B, Leipzig (1935).

³) *Z. physikal. Ch. [B]* **29**, 363—454 (1935); 6 Arbeiten.

Polyen-carbonsäuren, Furyl-polyen-carbonsäuren, Diphenyl-polyene und an natürlichen Farbstoffen aus der Reihe des Carotins und Bixins studiert, und es wurden zahlenmässige Beziehungen zwischen Farbe (Absorptionsspektrum) und chemischer Konstitution aufgestellt.

Wir berichten hier zunächst über Versuche mit dem System $>C=C-C=O$, welches durch das Auftreten in verschiedenen Hormonen zurzeit ein spezielles Interesse beansprucht. Das gleiche System findet sich im Vitamin C, wenn auch nicht in chemisch gleichwertiger Form wie beispielsweise in α, β -ungesättigten Ketonen mit Hormonwirkung. Da uns Hormonpräparate in genügender Menge nicht zur Verfügung standen, arbeiteten wir mit Cholestenon (I) als Modellkörper.

α, β -ungesättigte Ketone sind durch ein starkes Absorptionsband ($\log \sim 4$) bei $\sim 240 \text{ m}\mu$ ausgezeichnet, das nach der photographischen Methode mit einigen Gamma Substanz noch erhalten wird. Betrachtet man die Strukturformel von Cholestenon, so fällt die spektroskopische Verwandtschaft mit Mesityloxyd (II) sofort auf. Beide Körper besitzen das gleiche chromophore System ($C=C$ in Konjugation zu $C=O$), das nicht nur chemisch und energetisch, sondern auch spektroskopisch als ziemlich isoliert aufzufassen ist. Die hydrierten Ringe und die CH_3 -Gruppe sind im leicht zugänglichen Spektralbereich weitgehend durchlässig, so dass die Selektivabsorption beider Verbindungen nur durch das $>C=C-C=O$ -System verursacht sein kann. Vom Mesityloxyd ist bekannt, dass es ein weiteres Absorptionsband (Vorbande) bei $\sim 330 \text{ m}\mu$ aufweist¹⁾, weshalb es naheliegend war, auch Cholestenon in dieser Hinsicht zu prüfen. Wie Fig. 1 und 2 zeigen, wird dieses Band ebenfalls mit Cholestenon erhalten. Später stellten wir fest, dass bereits *W. Menschik, I. H. Page* und *K. Bossert*²⁾ auf die spektroskopische Verwandtschaft von Cholestenon mit Mesityloxyd und auf die Existenz dieser Vorbande hingewiesen hatten, die schon früher von *I. M. Heilbron, R. A. Morton* und *W. A. Sexton*³⁾ experimentell festgelegt worden war. Wir hätten also keinen Anlass gehabt, unsere Messung mitzuteilen, wenn dabei nicht ein differenziertes Verhalten der Vorbanden der beiden Körper aufgetreten wäre. Während in alkoholischer Lösung, entsprechend den Messungen von *Heilbron* und Mitarbeitern, eine Verschiedenheit nicht festgestellt wurde, zeigt Cholestenon in Hexanlösung Feinstruktur, nicht aber Mesityloxyd (Fig. 1 und 2).

¹⁾ *V. Henri*, Etudes de Photochimie, Paris (1919); *G. Scheibe*, Z. El. Ch. **1928**, 497; *H. Ley* und *H. Wingchen*, B. **67**, 501 (1934).

²⁾ A. **495**, 225 (1932).

³⁾ Soc. **1928**, 47.

Es handelt sich wahrscheinlich um Schwingungen, die jedoch bereits durch die Dipole der Alkoholmolekeln gestört werden und daher in alkoholischer Lösung nicht zum Vorschein kommen. Das gleiche System finden wir in Pulegon (III) und in Carvon (IV).

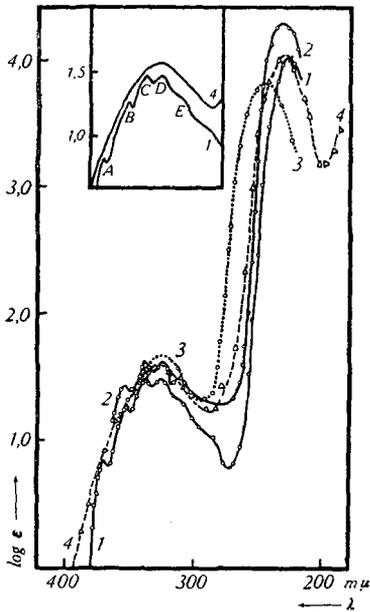
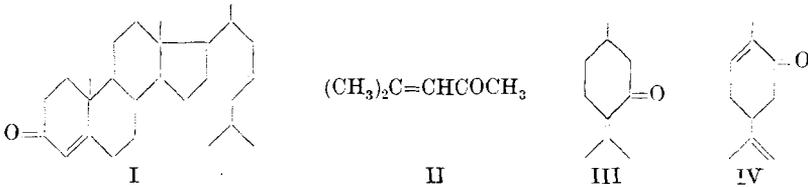


Fig. 1.

- | | | |
|----------------|---|----------|
| 1. Carvon | } | in Hexan |
| 2. Cholestenon | | |
| 3. Pulegon | | |
| 4. Mesityloxyd | | |

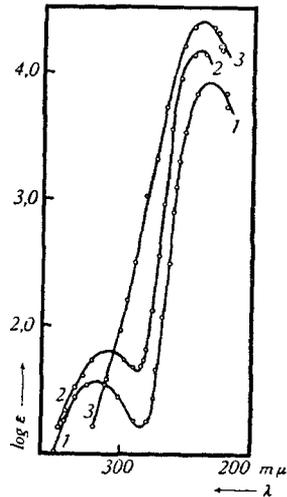


Fig. 2.

- | | | |
|---------------------|---|-------------------------|
| 1. Carvon | } | in abs.
Äthylalkohol |
| 2. Cholestenon | | |
| 3. Cholestenon-oxim | | |

Von diesen beiden Verbindungen zeigt erstere weder in Alkohol noch in Hexan Feinstruktur, wohl aber lässt sich das in Alkohol auftretende Carvonband in Hexanlösung aufspalten (Fig. 1 und 2). Carvon ist mit Cholestenon spektroskopisch insofern verwandt, als in beiden Verbindungen das ganze C=C-C=O-System im Ring auftritt, während im Pulegon die C=C-Bindung und im Mesityloxyd auch noch die C=O-Gruppe in offener Kette liegt. Diese Feststellung, die wir an weiteren Beispielen noch überprüfen werden, ist chemisch und physikalisch interessant; chemisch, weil sie sich

zur einfachen Lagebestimmung der C=C-Bindung in α, β -ungesättigten Ketonen eignen dürfte, physikalisch, weil das Ketoband hier aufgelöst werden kann, während es sonst kontinuierlich erscheint¹⁾. Auch im Acetophenon, einer Verbindung, in der die C=O-Gruppe ausserhalb des Kerns liegt (wobei die Doppelbindungen des Benzolkerns, die in Konjugation zur C=O-Gruppe stehen, nicht ohne weiteres mit der C=C-Bindung verglichen werden können), zeigt die Vorbande in Hexan ebenfalls keine Feinstruktur²⁾.

Dass die Vorbande auch im Cholestenon der Ketogruppe zukommt, wurde durch das Spektrum des Cholestenon-oxims bewiesen. In dieser Verbindung ist die Vorbande verschwunden (Fig. 2), was durch die verschiedene Bindung des Sauerstoffs in den Gruppen C=C und C=N-OH erklärt wird³⁾.

Physikalisch ist hervorzuheben, dass die Teilbanden im Cholestenon und im Carvon annähernd die gleichen Abstände besitzen und nicht den Anschein einer zufälligen Anordnung erwecken, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt.

Carvon	λ m μ	$\gamma' = 1/\lambda$ cm ⁻¹	Cholestenon	λ m μ	$\gamma' = 1/\lambda$ cm ⁻¹
A	370	27020	A	—	—
B	356	28080	B	354	28240
C	340	29400	C	338	29580
D	327	30570	D	324	30860
E	313	31940	E	313	31940

	B—A cm ⁻¹	C—B cm ⁻¹	D—C cm ⁻¹	E—D cm ⁻¹
Carvon	1060	1320	1170	1370
Cholestenon	—	1340	1280	1080

Es ist daher noch von Interesse zu prüfen, ob sie sich einer bestimmten Raman-Frequenz zuordnen lassen.

Für experimentelle Mitarbeit danke ich Frau Dr. H. Lohr und Herrn H. Forster.

Experimenteller Teil.

Cholestenon und Cholestenon-oxim wurden uns von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein, Zürich, gereinigt zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Nach seinen Angaben wurde Cholestenon im Hochvakuum sublimiert, aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum eingeschmolzen. Smp. 78—78,5°. Das Präparat war rein weiss und wurde direkt verwendet. Die gleiche Cholestenon-

¹⁾ H. Mohler, Helv. 20, 285 (1937).

²⁾ H. Mohler und J. Pólya, Helv. 19, 1222 (1936).

³⁾ H. Ley und H. Wingehen, B. 67, 501 (1934).

lösung wurde während 4½ Monaten fünfmal gemessen. Die Feinstruktur in der Vorbande trat auch in der belichteten Lösung stets auf. Cholestenon-oxim wurde im Hochvakuum destilliert und aus Pentan umkrystallisiert. Smp. 152—153°. Auch dieses Präparat war rein weiss und wurde direkt verwendet.

Pulegon (*Kahlbaum*). Einmal im Vakuum destilliert. Sdp. 29 mm 100,5—101°. Im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Carvon (*Fraenkel und Landau*). Zweimal im Vakuum destilliert. Sdp. 19 mm 108—109°. Getrocknet wie Pulegon.

Mesityloxyd (*Fraenkel und Landau*) reinst. Destilliert. Sdp. 717 mm 128°. Getrocknet wie Pulegon.

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in früheren Arbeiten¹⁾.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

40. Méthode d'analyse de l'ozone, à l'état très dilué, fondée sur l'action catalytique exercée par ce gaz dans l'oxydation des aldéhydes

par E. Briner et E. Perrottet²⁾.

(15. II. 37.)

Dans une note précédente³⁾, portant aussi sur le sujet traité ici, on a relevé l'intérêt spécial qui s'attache à l'analyse de l'ozone depuis que l'on a reconnu la présence de ce gaz dans l'atmosphère à l'état permanent, en faibles proportions il est vrai. Les physiciens spécialisés dans l'étude de l'atmosphère ont déterminé la teneur en ozone en étudiant les bandes d'absorption que possède ce gaz et dont la plus intense a son maximum dans l'ultraviolet, vers 2550 Å. Ces méthodes sont assez sensibles pour permettre d'évaluer des concentrations de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} auxquelles se trouve l'ozone dans l'air; mais elles nécessitent un appareillage: spectrographe, monochromateur, compteur d'électrons⁴⁾, compliqué et coûteux et, de plus, les mesures elles-mêmes sont particulièrement délicates. On aurait donc avantage à disposer d'un procédé chimique suffisamment sensible et basé sur une réaction bien spécifique de l'ozone; répondant à ces conditions, le procédé serait alors susceptible d'apporter un contrôle aux résultats des mesures optiques qui peuvent être faussées par la présence de substances absorbant dans la même région spectrale que l'ozone.

¹⁾ Hclv. **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937).

²⁾ Une note préliminaire sur ce sujet est insérée dans les Comptes Rendus de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, séance du 4 février 1937.

³⁾ Briner et Paillard, Hclv. **18**, 234 (1935).

⁴⁾ C'est à l'aide d'un compteur d'électrons, appareil très sensible, que B. Stoll a pu évaluer récemment à 1×10^{-8} en moyenne la concentration en ozone de l'air en été au-dessus de la ville de Zurich. (Voir pour plus de détails sur ce sujet: B. Stoll, thèse Bâle 1935.)