

l'acide iodhydrique et au phosphore. Ce dernier procédé permet d'obtenir les deux résultats en même temps.

Le 19,34-dioxy-19,34-diéthyl-dopentacontadiyne-17,35 est chauffé pendant 24 heures à 270° en tube fermé en présence d'acide iodhydrique et de phosphore rouge. Le produit de la réaction est traité avec la soude; on extrait l'hydrocarbure avec l'éther de pétrole. Après avoir chassé le solvant, on obtient une cire cristalline, que l'on purifie par recristallisations répétées dans un mélange d'alcool méthylique et d'éther butylique. On obtient, avec un rendement de 30%, le produit pur qui fond à 26°.

C <sub>56</sub> H <sub>114</sub>	Calculé C 85,49	H 14,50%
	Trouvé „ 85,37	„ 14,42%

Nous exprimons notre reconnaissance au Dr. *Wehrli* qui a exécuté quelques-unes des expériences. *L'I. G. Farbenindustrie A.-G.* a mis à notre disposition plusieurs produits; nous remercions vivement cette société.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique  
et organique de l'Université.

#### 144. Lichtabsorption der R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-Systeme III.

##### Spektren von Δ<sup>1</sup>-p-Menthenon-(3), p-Xylochinon, Thujon, Cyclohexanon, Menthon, Cyclo-pentanon und Cyclo-hexen

von H. Mohler und Hanna Lohr.

(2. IX. 37.)

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Artikelserie konnten wir zeigen, dass die Vorbande des  $>C=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ -Systems Struktur besitzt, wenn das ganze System im Sechsring auftritt. Ein weiteres Beispiel hierfür finden wir im Δ<sup>1</sup>-p-Menthenon-(3) (Piperiton, I) (Fig. 1). Im p-Xylochinon (Phloron) (II) liegt dieses System nicht einmal, sondern zweimal vor. Die Vorbande, die erwartungsgemäss nach längeren Wellen verschoben und verbreitert ist<sup>2)</sup>, zeigt auch bei dieser Verbindung Feinstruktur (Fig. 1). Kurzweiliger sind drei weitere Absorptionsgebiete festzustellen, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Eine andere Kombination der C=O-Gruppe liegt im Thujon (III) vor. Hier tritt statt der C=C-Bindung ein stark gespannter Cyclo-propanring auf, der auch dem ganzen Ringsystem eine gewisse Spannung verleiht<sup>3)</sup>. Die Vorbande dieser Verbindung

<sup>1)</sup> Helv. 20, 289 (1937).

<sup>2)</sup> Siehe z. B. V. *Henri*, Etudes de Photochimie, Paris (1919); H. *Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937).

<sup>3)</sup> K. W. F. *Kohlrausch* und R. *Skrabal*, Z. El. Ch. 43, 282 (1937) führen diese Verbindung mit Cyclo-pentanon in der Reihe schwach gespannter Ringe auf.

ist ebenfalls deformiert (Fig. 1). Betrachten wir nun Kurven hydrierter Ringe, die nur die Ketogruppe aufweisen, z. B. Cyclo-hexanon (IV), Menthon (V) und Cyclo-pentanon (VI), so ist bei IV und V Struktur der Vorbande kaum zu beobachten, wohl aber bei Cyclo-

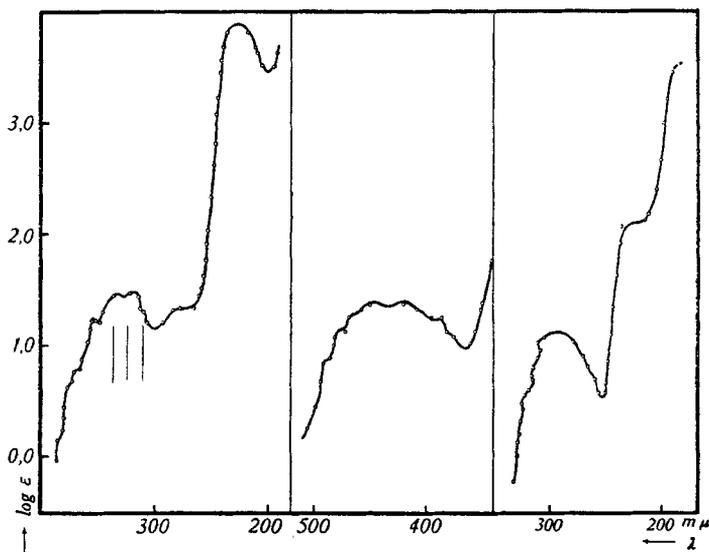
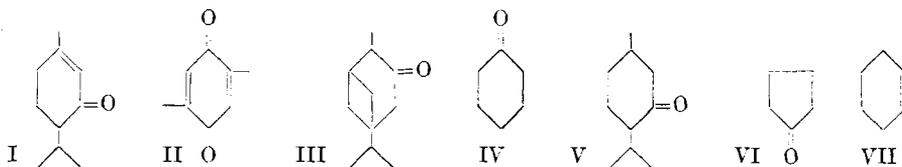


Fig. 1.  
 $\Delta^1$ -p-Menthenon-(3) Xylochinon (Phloron) Thujon  
 (Piperiton) alles in Hexan

pentanon<sup>1)</sup> (Fig. 2). Ganz anders verhält sich ein hydrierter Ring mit der zweiten Komponente des zur Diskussion stehenden Systems, der C=C-Bindung, z. B. Cyclo-hexen (VII) (Fig. 2). Hier tritt ebenfalls eine Bande mit Struktur auf, deren Habitus, grundverschieden von der C=O-Bande, sofort die drei deutlich ausgeprägten, uns in der II. Mitteilung<sup>2)</sup> schon begegneten Teilbanden erkennen lässt, die von *Hausser*, *Kuhn* und Mitarbeitern<sup>3)</sup> auf einen Elektronensprung, dem die Schwingungsfrequenz der C=C-Bindung überlagert ist, zurückgeführt wurden.



<sup>1)</sup> Auf die Struktur der Vorbande des Cyclo-pentanons wies schon *P. Ramart-Lucas*, Structures des molécules et spectres d'absorption, Traité de Chimie organique 2, Paris (1934) hin. Neuerdings hoben *G. Förster*, *R. Skrabal* und *J. Wagner*, Z. El. Ch. 42, 290 (1937) diese Tatsache hervor. Eine Struktur der CO-Bande im Benzaldehyd stellten *P. Ramart-Lucas* (loc. cit.) und *F. Almasy*, J. chim. phys. 30, 528, 634 und 713 (1933) fest.

<sup>2)</sup> Helv. 20, 811 (1937).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. [B] 29, 363—454 (1935).

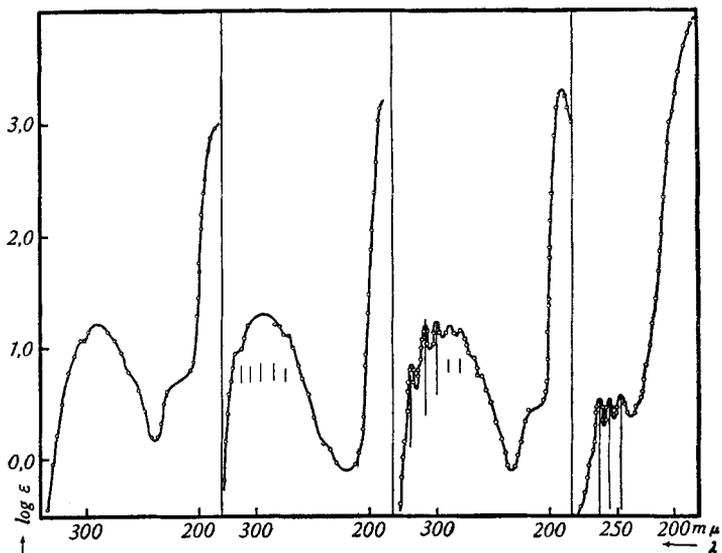


Fig. 2.  
Cyclo-hexanon    l-Menthon    Cyclo-pentanon    Cyclo-hexen  
alles in Hexan

Verbindung	Formel	C=C cm <sup>-1</sup>	C=O cm <sup>-1</sup>
1) u. 2) Methyl- und Äthyl- cyclo-hexanon . . . . .		1638 1636	1670 1670
3) Pulegon . . . . .		1617	1673
4) Carvenon . . . . .		1632	1673
5) Carvon . . . . .		1646	1676
6) Carvo-tanaceton . . . . .		1646	1680
7) Verbenon . . . . .		1619	1679

In der I. Mitteilung wiesen wir darauf hin, dass die Teilbanden der C=O-Bande nicht den Anschein einer zufälligen Anordnung erwecken würden und es von Interesse sei zu prüfen, ob sie sich einer bestimmten Raman-Frequenz zuordnen liessen. Von Hrn. Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch, Graz, erhielten wir in freundlicher

Weise Resultate über das einschlägige Versuchsmaterial zugestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Die *Raman*-Frequenzen<sup>1)</sup> der C=C- und C=O-Gruppe finden sich nachstehend aufgeführt.

Im Bereich von 1000 bis 1400  $\text{cm}^{-1}$  (also mit Ausschluss der zur CH-Schwingung gehörigen Frequenz um 1440  $\text{cm}^{-1}$ ) werden ferner folgende stärkere Linien angegeben:

1)	1023	1055	1083	1141	1175	1255	1323	1360
2)	—	1057	1093	—	1175	1248	—	1380
3)	—	—	—	—	—	—	—	—
4)	—	—	1106	—	—	1223	—	—
5)	1000	1062	1110	1158	—	1262	—	1374
6)	1029	1055	1105	1138	1186	1267	—	1371
7)	1000	1050	1085	1128	1170	1267	1300	1385

Es wäre also möglich, in diesen linienreichen Spektren irgendeine Linie zu finden, die hinreichend nahe an dem beobachteten Bandenabstand liegt. Jedoch ist keine dieser Linien besonders intensiv und keine reicht an die Intensität der Doppelbindungs-frequenzen heran. Nach Hrn. Prof. Dr. *Kohlrausch* käme am ehesten die Linie um 1380  $\text{cm}^{-1}$  in Frage. Sie tritt aber auch beim Pulegon auf, dessen C=C—C=O-System nicht vollständig im Ring liegt und deshalb, wie wir in der I. Mitteilung zeigten, eine Vorbande ohne Struktur besitzt. Es kann sich daher nicht um die gesuchte Frequenz handeln. Vorläufig dürfte es also nicht möglich sein, die gewünschte *Raman*-Frequenz zu finden, besonders auch deshalb nicht, weil die Teilbanden doch nicht genügend scharf ausgeprägt sind, um mit einer für den Vergleich mit *Raman*-Linien nötigen Genauigkeit ausgemessen werden zu können<sup>2)</sup>.

Wenn von einer quantitativen Behandlung vorerst Umgang genommen werden muss, so ist es immerhin möglich, gewisse qualitative Aussagen schon jetzt zu machen. Wir haben gesehen, dass die Teilbanden im Cyclo-hexanon bedeutend weniger ausgeprägt sind als im Cyclo-pentanon. Ersterer Ring gilt als ungespannt, letzterer als schwach gespannt. Andererseits werden im Cyclo-hexanon-ring die Teilbanden verschärft, wenn eine C=C-Gruppe in Konjugation zur C=O-Gruppe in den Ring eingeführt wird. Diese beiden Gruppen stehen in Koppelungsbeziehung miteinander. Energetisch

<sup>1)</sup> Die Literaturangaben finden sich in der inzwischen erschienenen Arbeit von *K. W. F. Kohlrausch* und *R. Skrabal*, *Z. El. Ch.* **43**, 282 (1937).

<sup>2)</sup> *Förster*, *Skrabal* und *Wagner*, loc. cit., bringen eine Frequenzdifferenz der Teilbanden isocyclischer Ketone von etwa 1200  $\text{cm}^{-1}$ , die wir in unseren Fällen schon festgestellt hatten, mit dem von *G. Scheibe* und *H. Grieneisen*, *Z. physikal. Ch.* [B] **25**, 52 (1934) bei der Untersuchung von Cyclo-pentanon und Cyclo-hexen im *Schumann*-Gebiet beobachteten Frequenzunterschied von gleicher Grösse in Zusammenhang. *F. Almasy*, loc. cit., diskutiert die Möglichkeit der Zuordnung der im Benzaldehyd auftretenden Frequenzen von 1388 und 1459  $\text{cm}^{-1}$  zu Schwingungen der Bindung C—C zwischen dem aromatischen Kohlenstoff und der Carbonylgruppe.

scheint dies auf die Absorption der C=O-Gruppe im untersuchten Spektralbereich den gleichen Effekt auszuüben, wie wenn diese Gruppe in einen schwach gespannten Ring eingebaut ist. In gleicher Richtung wirkt der Effekt, wenn im Ring statt der C=C-Gruppe ein Cyclo-propanring auftritt, wie das Beispiel Thujon zeigt.

### Experimenteller Teil.

$\Delta^1$ -p-Menthenon-(3) (Piperiton) wurde uns von Hrn. Prof. Dr. *H. Rupe*, Basel, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Das Präparat war schwach gelb gefärbt. Es wurde im Vakuum destilliert. Der Hauptanteil (Sdp.  $_{26\text{ mm}}$  bis  $115,5^\circ$ ) wurde abgetrennt, und die Fraktion vom Sdp.  $_{26\text{ mm}}$   $115,5$ — $118^\circ$ ;  $d_{20} = 0,9444$ ;  $[\alpha]_D = -30,05^\circ$  (in Hexan) zur Untersuchung verwendet.

p-Xylochinon (Phloron) (*Schuchardt*), goldgelbe Krystallnadeln vom Smp.  $123,6^\circ$ , wurde direkt verwendet. Die Substanz war stark photosensibel.

Thujon (*Schimmel*) wurde über das Semicarbazon<sup>1)</sup> gereinigt. (Semicarbazon nach Umkrystallisieren Smp.  $168^\circ$  (korr)). Für die Spaltung wurde statt der sonst üblichen verdünnten Schwefelsäure oder des Phtalsäure-anhydrids, Oxalsäure verwendet. Das regenerierte Thujon vom Sdp.  $_{725\text{ mm}}$   $201,1^\circ$  (korr.) war farblos und zeigte in Hexan  $[\alpha]_D = +77,45^\circ$ .

Cyclo-hexanon reinst (*Fraenkel* und *Landau*), war farblos und wurde sofort nach Erhalt bei gewöhnlichem Druck destilliert. Abgetrennt wurde ein Vorlauf vom Sdp.  $_{733\text{ mm}}$   $130$ — $152,3^\circ$ . Die Hauptfraktion vom Sdp.  $_{733\text{ mm}}$   $152,3$ — $153,3^\circ$  wurde im Vakuum-Exsikkator über konz. Schwefelsäure und Ätznatron getrocknet. Mikro-Sdp.  $_{733\text{ mm}}$   $153,5^\circ$  (nach *Emich*);  $d_{15} = 0,9462$ .

Menthon (*Schimmel*), wurde über das Semicarbazon gereinigt. 4,0 g Menthon in ganz wenig absolutem Äthylalkohol wurden mit der filtrierten Lösung von 3,97 g Semicarbazid-hydrochlorid, 4,9 g Natriumacetat und ca. 70 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol vermischt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Nach dem Absaugen, Waschen mit kaltem absolutem Alkohol und Trocknen im Vakuum-Exsikkator über konz. Schwefelsäure und Ätznatron, wurden 4,26 g Semicarbazon vom Smp.  $176$ — $180^\circ$  erhalten. Dieses wurde noch viermal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bis man schliesslich ein ganz reines Produkt erhielt (2,76 g Semicarbazon vom Smp.  $184,7$ — $185^\circ$ ). Zur Spaltung wurden 5 g Oxalsäure und 5 g Wasser verwendet. Die Destillation unter vermindertem Druck ergab 1,17 reines Menthon, Sdp.  $_{80\text{ mm}}$   $85$ — $98^\circ$ ; Mikro-Sdp.  $_{716\text{ mm}}$   $206,5^\circ$  (korr.);  $d_{15} = 0,896$ ;  $[\alpha]_D = -13,8^\circ$ . Das aus dem Semicarbazon regenerierte Menthon verhielt sich also linksdrehend, während das als Ausgangsmaterial verwendete Menthon, ein *d*-Menthon von der Drehung  $[\alpha]_D = +\text{ca. } 5,41^\circ$  war. Es handelt sich demnach um einen Fall optischer Inversion<sup>2)</sup>. Vielleicht erklären sich auch dadurch die Verschiedenheiten zwischen der von uns gefundenen Absorptionskurve des Menthons und denjenigen von *L. Marchlewski* und *O. Wyrobek*<sup>3)</sup>, sowie von *K. Dijkstra*<sup>4)</sup>, nachdem die Lage der Absorptionsbanden auch von den Drehungsverhältnissen abhängig ist<sup>5)</sup>. Jene Verfasser machen hierüber keine Angaben. Das von uns untersuchte Menthon war, wie erwähnt, ein *l*-Menthon.

<sup>1)</sup> *H. Mohler* und *W. Hämmerle*, Z. Unters. Lebensm. **70**, 340 (1935).

<sup>2)</sup> *Teikichi Hiraidzumi*, Unters. über Menthone, Festschr. z. 60. Geb.-tag von Prof. *M. Chikashige*, 85—110 (1930), Kyoto Univ., Sep., aus C. **1931**, I, 1277.

<sup>3)</sup> Bull. int. acad. polon. sc. lettr. **1929**, 93.

<sup>4)</sup> Diss. Groningen (1935).

<sup>5)</sup> Veröffentlichung darüber folgt später.

Cyclo-pentanon reinst (*Fraenkel* und *Landau*), wurde sofort nach Erhalt destilliert. Ein niedrig siedender Vorlauf Sdp.  $719 \text{ mm}$  ca.  $100\text{--}126,7^{\circ}$  wurde abgetrennt. Die Hauptfraktion Sdp.  $719 \text{ mm}$   $126,7\text{--}127,7^{\circ}$  wurde im Vakuum-Exsikkator über konz. Schwefelsäure und Ätznatron getrocknet. Mikro-Sdp.  $715 \text{ mm}$   $127,7^{\circ}$  (nach *Emich*) (korr.);  $d_{15} = 0,9525$ .

Cyclohexen (*Fraenkel* und *Landau*) war eine farblose Flüssigkeit und wurde direkt verwendet. Sdp.  $725 \text{ mm}$   $81,6^{\circ}$  (korr.).

Die Aufnahmetechnik war gleich wie in früheren Arbeiten<sup>1</sup>).

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

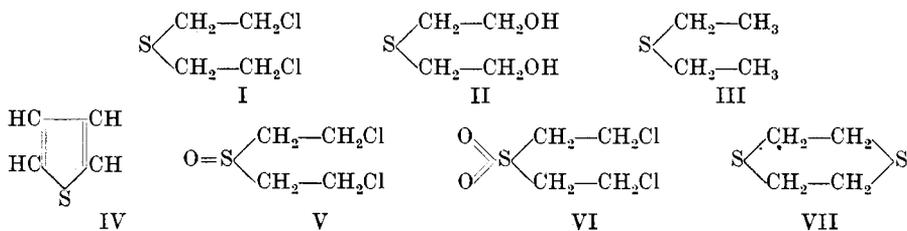
### 145. Chemische Kampfstoffe V.

#### Diskussion der Absorptionsbande von $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid

von H. Mohler.

(2. IX. 37.)

In der IV. Mitteilung<sup>2</sup>) wurde gezeigt, dass  $\beta, \beta'$ -Dichlor-diäthyl-sulfid (I) in Hexan und in Äthylalkohol bei  $202 \text{ m}\mu$  ein deutliches Absorptionsband aufweist, das über ein Minimum zu einem weiteren, wahrscheinlich bei  $\sim 180 \text{ m}\mu$  liegenden Band führt. Zur Diskussion der Bande wurden folgende Modellkörper gemessen: Thio-diglykol (II), Diäthyl-sulfid (III), Thiophen (IV), Dichlor-diäthyl-sulfoxyd (V), Dichlor-diäthyl-sulfon (VI) und Diäthylen-disulfid (Dithian) (VII). Die Kurve von Dichlor-diäthyl-sulfid konnte unter Anwendung hoher Konzentration neuerdings bis  $300 \text{ m}\mu$  verfolgt werden.



Die Kurven sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Dichlor-diäthyl-sulfid lässt nach den neuesten Aufnahmen ausser dem erwähnten Band eine deutlich ausgebildete Inflexion bei  $280 \text{ m}\mu$  erkennen. Dadurch wurde ein charakteristischer Spektraltypus erhalten, der sich durch einen steilen, bei  $\sim 300 \text{ m}\mu$  beginnenden, über die Inflexion zum Band bei  $\sim 200 \text{ m}\mu$  führenden Kurvenzug auszeichnet.

<sup>1</sup>) *Helv.* **19**, 283 (1936) und **20**, 282 (1937). Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn *J. Sorge*.

<sup>2</sup>) *Helv.* **20**, 287 (1937).