

## 277. Veilchenriechstoffe.

33. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Infrarot- und Ramanspektren in der Ironreihe<sup>2)</sup>

von Hs. H. Günthard und L. Ruzicka.

(3. IX. 49.)

Zur weiteren Klärung der Zusammenhänge von Konstitution und Schwingungsspektren in der Ironreihe ermittelten wir die Infrarot-Absorptionsspektren (I.R.) bzw. *Raman*-Streuspektren (R.E.) von einigen Ironen und Ironabkömmlingen sowie von einer Anzahl anderer Verbindungen, deren Spektren für Vergleichszwecke wichtig waren. Die *Raman*-Spektren einiger weniger Substanzen wurden aufgenommen, um zu zeigen, dass auch in der Ironreihe die gleichartigen Frequenzen nach der Infrarot- und der *Raman*-Methodik praktisch innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Bei der Aufnahme neuer Infrarot-Spektren verfolgten wir das Ziel, durch Verbesserung der üblichen Versuchsbedingungen genauere Beiträge zu erhalten für die Deutung der Frequenzen, die verschiedenen Kohlenstoffdoppelbindungen zugeschrieben werden, als dies bei unserer ersten Publikation möglich war, wo wir uns der allgemein üblichen Aufnahmemethodik bedienten.

#### Bemerkungen zur Aufnahmetechnik der Infrarotspektren.

Sofern im folgenden keine anderen Angaben gemacht werden, wurden die früher von uns beschriebenen Arbeitsbedingungen<sup>2)</sup> eingehalten. Im Gebiete von ca. 1600 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$  wurde bei den neuen Aufnahmen die spektrale Spaltweite auf 5  $\text{cm}^{-1}$  (gegenüber 8–10  $\text{cm}^{-1}$  bei den früheren<sup>2)</sup> Messungen) vermindert und das Band auf den 4fachen Betrag gedehnt, d. h. die Geschwindigkeit der Prismendrehung wurde so weit erniedrigt, dass 1 mm auf der Frequenzkoordinate des Schreiberstreifens weniger als 1  $\text{cm}^{-1}$  betrug (bei den früheren<sup>2)</sup> Messungen waren es 4  $\text{cm}^{-1}$  auf 1 mm). Da die erwähnte Verengung der Spalte durch erhöhte elektrische Verstärkung kompensiert werden musste, erforderte das Ansteigen des Rauschpegels die Ermittlung vieler Messpunkte (bis zu 150 zwischen 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$ ). Zudem tritt in dieser Frequenzbande die 6,2  $\mu$ -Bande des Wasserdampfes in der Atmosphäre auf. Der Fehler in der Frequenzmessung in diesem Gebiet dürfte  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  nicht übersteigen, während der absolute Fehler der Absorptionszahlen  $\pm 2\%$  beträgt.

Alle Substanzen wurden im flüssigen Zustande in Schichten von  $0,021 \pm 0,003$  mm spektroskopiert, gegenüber früher gewöhnlich 0,1 und ausnahmsweise 0,02 mm. Überdies wurde in einigen Fällen, die in den Zeichnungen angegeben sind, mit Schichtdicken von ca. 0,001 mm gearbeitet.

Die Abszissen in den I.R.-Absorptionskurven bedeuten, wie üblich, die Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ , während als Ordinate hier die Absorption genommen wurde, an Stelle der früher angegebenen Durchlässigkeit (vgl. die Fig. 1–6).

<sup>1)</sup> 32. Mitt. Helv. **32**, 2102 (1949).

<sup>2)</sup> H. Günthard und L. Ruzicka, Helv. **31**, 642 (1948).

Bemerkungen zur Aufnahmetechnik der *Raman*-Spektren.

Gearbeitet wurde unter Verwendung des *Hilger*-Glasspektrographen des Physikalischen Instituts der Universität Basel<sup>1)</sup> unter folgenden Versuchsbedingungen:

Substanzmenge . . . . .	1,8—2,0 g
Spaltweite . . . . .	0,020 mm
Lineare Dispersion . . . . .	ca. 30 Å/mm bei 4358 Å
Lichtquelle . . . . .	2 Quecksilberdampf Brenner von je 100 W
Öffnungsverhältnis der Kamera . . . . .	ca. 1:6
Filmmaterial . . . . .	Gevaert Superchrom 31 <sup>0</sup> Sch
Referenzspektrum . . . . .	Eisenbogen
Belichtungszeit . . . . .	8—13 Stunden
Temperatur . . . . .	21 <sup>0</sup> ± 0,6 <sup>0</sup>

Da die *Raman*-Linien, besonders des Irols und des Dihydro-irols, und in geringerem Masse auch des Dihydro-irolacetats, relativ breit und schwach auftraten, wurde auf das Ausmessen der Filme mittels Messmikroskop<sup>2)</sup> verzichtet. Dafür wurden die Filme auf dem *Moll*'schen Photometer<sup>3)</sup> samt Referenzspektrum photometriert. Das Streuvermögen wurde auf dasjenige für die Erregerlinie Hg e ( $\tilde{\nu} = 22938 \text{ cm}^{-1}$ ) bezogen und ist in den graphischen Darstellungen (vgl. Fig. 7) grössenordnungsmässig richtig wiedergegeben. Als Abszisse wurde in diesen Darstellungen die Frequenzverschiebung der *Stoke*'schen Linien gegenüber Hg e gewählt. *Antistoke*'sche Linien waren nicht beobachtbar. Auf der Ordinate ist noch die Wurzel aus dem mittleren Schwankungsquadrat ( $\sqrt{\bar{\Delta}^2}$ ) der Untergrundschwärzung im gleichen Masstab angegeben. Diese Grösse wurde für die Beobachtbarkeit einer Linie als massgebend angesehen. Der Fehler in der Frequenzmessung ist für die einzelnen *Raman*-Linien sehr verschieden und wird der Grösse nach durch die Breite der Maxima in der graphischen Darstellung wiedergegeben (d. h. je breiter die Bande, um so ungenauer die Frequenzmessung).

## Bemerkungen zu den I.R.- und R.E.-Spektren der einzelnen Substanzen.

Hier sind besondere Bemerkungen zu den einzelnen Substanzen angebracht. Im übrigen sei auf die in den Figuren 1—7 sowie in Tabelle A enthaltenen Angaben verwiesen.

## Irene.

$\gamma$ -Iron (I.R. 63, Fig. 1). Dieses Präparat<sup>4)</sup> wurde aus dem bei 177—178<sup>0</sup> schmelzenden Phenylsemicarbazon bereitet,  $[\alpha]_D = +8,2^0$ . Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 128—129<sup>0</sup>. Es handelt sich hier um ein sehr reines  $\gamma$ -Iron, da das I.R.-Spektrum keine Andeutung der für die Ringdoppelbindung des  $\alpha$ -Irons typischen Frequenzen aufweist. Der eventuelle Gehalt an  $\alpha$ -Iron muss jedenfalls weniger als 5% betragen.

Durch die neue Versuchstechnik wurden die meisten früheren breiten Banden schmaler, und daher genauer bestimmbar, wie z. B. die 890- und die 1680-Bande. Neu ist das jetzt beobachtete Auftreten der für die semicyclische Methylengruppe typischen 1642-Bande, die früher nur als so schwache Inflexion beobachtet wurde, dass ihre Deutung als zu unsicher unterblieb.

$\alpha$ -Iron (I.R. 38, Fig. 1). Das als Ausgangssubstanz verwendete Pseudoiron wurde aus Methylgeraniol nach *Oppenauer* mit Aluminiumisopropylat bereitet und dann mit Phosphorsäure cyclisiert<sup>5)</sup>. Das zweite untersuchte Präparat von  $\alpha$ -Iron (I.R. 100, Fig. 1) wurde ebenso hergestellt, nur wurde statt Aluminiumisopropylat das Aluminiumphenolat

<sup>1)</sup> Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *E. Miescher* für seine Bereitwilligkeit, uns den Spektrographen zur Verfügung zu stellen.

<sup>2)</sup> Wie bei *Y. R. Naves* und *P. Bachmann*, *Helv.* **30**, 2233 (1947); siehe auch *Helv.* **30**, 1599 (1947).

<sup>3)</sup> Wie bei *Y. R. Naves* und *P. Bachmann*, *Helv.* **32**, 394 (1949).

<sup>4)</sup> *Büchi, Seidel, Schinz* und *Ruzicka*, *Helv.* **32**, 1747 (1949).

<sup>5)</sup> *Ruzicka, Seidel, Schinz* und *Tavel*, *Helv.* **31**, 279 (1948).

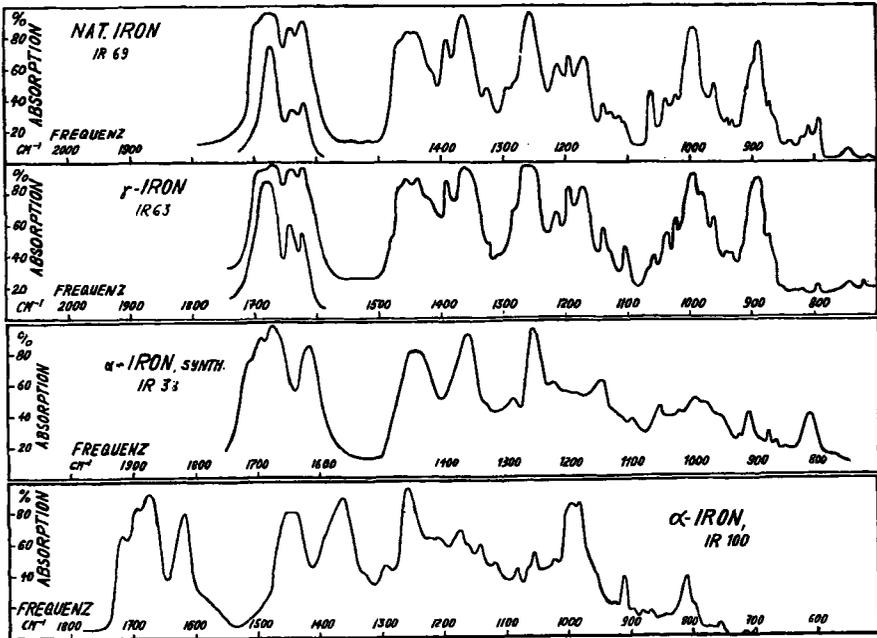


Fig. 1. I.R.-Spektren von Ironen (von ca. 700 bis über 1700  $\text{cm}^{-1}$ )

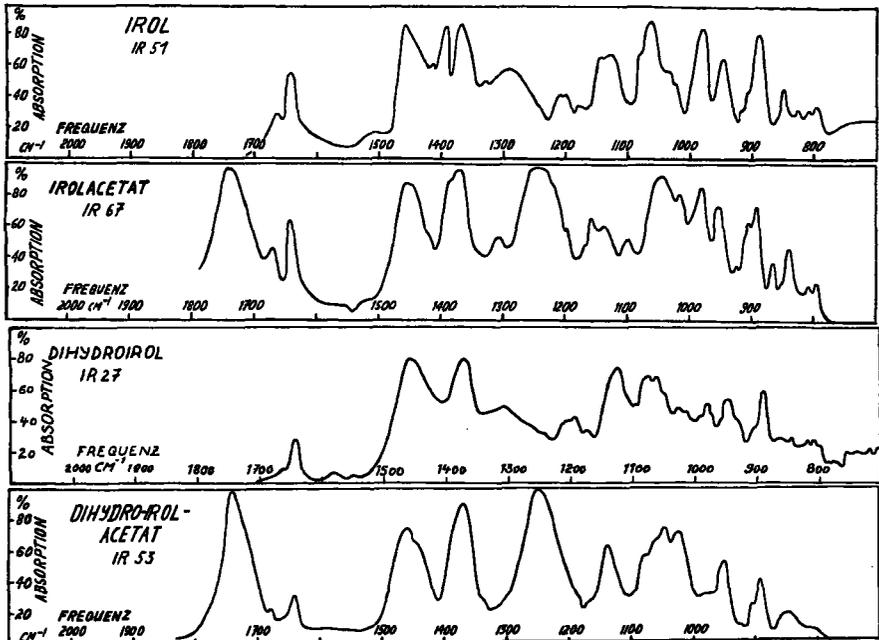


Fig. 2. I.R.-Spektren von Irol, Dihydro-irol und deren Acetaten (von ca. 750 bis über 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) (alle aus nat. Iron).

genommen<sup>1</sup>). Diese beiden Präparate geben weitgehend identische I.R.-Spektren, wobei in der Region zwischen ca. 950—1200  $\text{cm}^{-1}$  gewisse Unterschiede in der Absorption zu beobachten sind. Die 812-Bande ist gegenüber früher viel schärfer. Das früher beobachtete breite Maximum bei ca. 1670—1690  $\text{cm}^{-1}$  erscheint jetzt in 3 Maxima aufgelöst. Die  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei ca. 1675 fällt mit dem tiefsten Anteil der Ketonbande von ungefähr der gleichen Frequenz zusammen.

Die Ketonbande beim  $\alpha$ -Iron zeigt also 3 Maxima, das Hauptmaximum bei ca. 1675—1680, ferner auf der linken Schulter 2 Nebenmaxima bei ca. 1692 und ca. 1718  $\text{cm}^{-1}$ . Da für die  $\nu(\text{CC})$ -Schwingung der Ringdoppelbindung und die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz der Carboxylgruppe merkliche *Fermi*-Resonanz zu erwarten ist, wenn auch nur mit schwacher Kopplung, so wäre dadurch die Frequenz 1672 als  $\nu(\text{CO})$  und 1692 als  $\nu(\text{CC})$  zu erklären<sup>2</sup>. Die schwache Bande bei 1718  $\text{cm}^{-1}$  könnte vielleicht von etwas gesättigtem Keton herühren (es würde schon 1% dazu genügen).

Natürliches Iron (I.R. 69, Fig. 1). Das Spektrum dieser Substanz<sup>3</sup> lässt sich als Überlagerung der Spektren des  $\alpha$ - und des  $\gamma$ -Irons deuten, daher sei hier auf die Besprechung der einzelnen typischen Frequenzen verzichtet. Die Schulter der Ketonbande bei ca. 1692  $\text{cm}^{-1}$  ist hier nicht so deutlich (aber doch erkennbar) wie bei reinem  $\alpha$ -Iron.

#### Irol, Dihydroirol und deren Acetate, Dihydroiran.

Irol (I.R. 51, Fig. 2). Das aus natürlichem Iron hergestellte Präparat<sup>4</sup> besteht nach den beobachteten I.R.-Interferenzen aus der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Form, der auch etwas  $\beta$ -Form beigemischt sein könnte. Dafür spricht auch das *Raman*-Spektrum (R.E. 70, Fig. 7), welches bis auf die fehlende 810-Bande die nämlichen typischen Frequenzen zeigt.

Irolacetat (I.R. 67, Fig. 2). Dieses Produkt ist aus dem eben beschriebenen Irol durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin hergestellt und nicht weiter in der Literatur beschrieben. Die I.R.-Frequenzen sind hier die gleichen wie beim Irol selbst.

Dihydro-irol (I.R. 27, Fig. 2 und 66, Fig. 3). Aus natürlichem Irol durch Reduktion mit Natrium und Alkohol hergestelltes Präparat<sup>5</sup>. Auf Grund der Interferenzen ist auch hier die  $\alpha$ - und die  $\gamma$ -Form anwesend. Nur die 1665-Bande ist als Schulter ausgebildet. Das R.E.-Spektrum (R.E. 69, Fig. 7) zeigt praktisch die gleichen Interferenzen. Hier ist auch die 1675-Bande deutlich ausgebildet.

<sup>1</sup>) *Seidel, Schinz und Ruzicka*, *Helv.* **32**, 2102 (1949).

<sup>2</sup>) *R. Mecke*, *Z. Physik* **99**, 217 (1936), hat eine angenäherte Berechnungsmethode für Schwingungsfrequenzen angegeben, nach welcher für die Kopplungskoeffizienten  $\alpha$  folgen würde:

a) Aus den als in Resonanz stehend angenommenen Frequenzen 1674 und 1692  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\left| \sum \alpha_{1k} \cos \left( 2\pi \frac{ik}{m} \right) \right| < \sum |\alpha_{1k}| > \left| \left( \frac{1692}{1680} \right)^2 - 1 \right|$$

$$|\alpha| > 8 \cdot 10^{-3}$$

b) Aus der direkten Berechnung des mechanischen Kopplungskoeffizienten:

$$\alpha_{1k} = \sum \cos \psi_{1k} \frac{\sqrt{\mu_1 \mu_k}}{m_c}$$

$$|\alpha| < \cos^2 109,5^\circ (\sqrt{1 \cdot 1,14/1,05}) \approx 10^{-2}$$

*Fermi*-Resonanz könnte also als möglicher Grund für die Enveloppe der CO-Bande angesehen werden. Weniger ist *cis-trans*-Isomerie als Erklärung denkbar, ebensowenig die Beeinflussung der CO-Frequenz durch Assoziation zweier oder mehrerer Moleküle. Der eine von uns (*Hs. H. G.*) wird hierauf später zurückkommen.

<sup>3</sup>) Natürliches Iron über die *Girard*-Verbindung gereinigt,  $\alpha = +42,7^\circ$ . Siehe die Formaldehydbestimmung, *Helv.* **32**, 1741 (1949), Nr. 7, in der Tabelle.

<sup>4</sup>) *Ruzicka, Seidel, Schinz und Tavel*, *Helv.* **31**, 276 (1948).

<sup>5</sup>) *C. F. Seidel, H. Schinz und L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 1744 oben (1949).

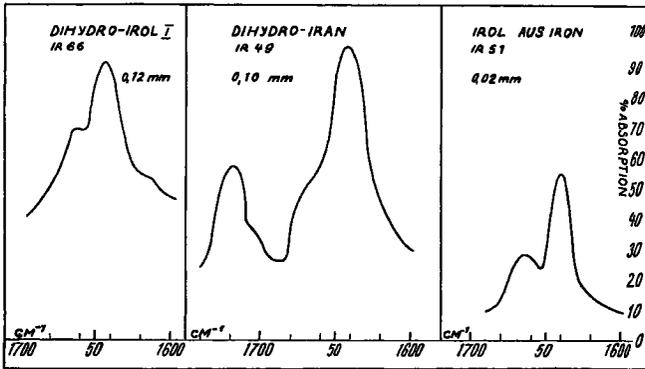


Fig. 3. I.R.-Spektren von Irol, Dihydro-irol und Dihydro-iran (von ca. 1600 bis über 1700  $\text{cm}^{-1}$ ) (alle aus nat. Iron).

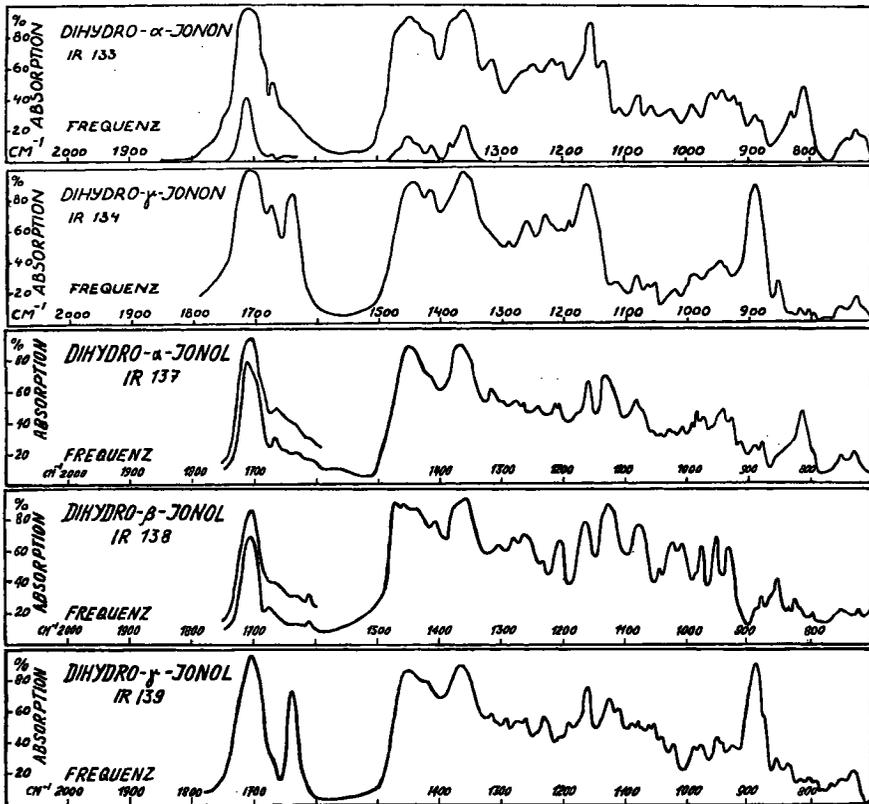


Fig. 4. I.R.-Spektren von Dihydro-jononen und -jonolen (von ca. 700 bis ca. 1800  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabelle A.

I.R.- und R.E.-Gruppeninterferenzen bei den einzelnen Substanzen.

Gruppe	J. R. oder R. E.						-CO·CH <sub>3</sub>		CH=CH·CO·CH <sub>3</sub>	
		$\delta$ (CH)	$\nu$ (CC)	$\delta$ (CH)	$\nu$ (CC)	$\nu$ (CC)	$\delta$ (CH)	$\nu$ (CO)	$\delta$ (CH)	$\nu$ (CC)
nat. Iron	J. R. 69	890	1642	812	1675*		1172	1665- 1682* 1692	962	1622
$\gamma$ -Iron, nat.	J. R. 63	892	1642				1173	1680	964	1623
$\alpha$ -Iron, synth.	J. R. 38 und 100			812	1675*		1172	1672* 1692 1718	960	1618
Irol (aus nat. Iron)	J. R. 51	890	1642	810	1670				950	
	R. E. 70	890	1650	—	1670				950	
Irolacetat (aus nat. Iron)	J. R. 67	890	1645	810	1675				955	
Dihydro-irol (aus nat. Iron)	J. R. 27 u. 66	893	1642	810	(1665)				950	
	R. E. 69	890	1648	815	1675				(935)	
Dihydro-irolacetat (aus nat. Iron)	J. R. 53	893	1642	810	1679				950	
	R. E. 67	(905)	1645	—	1675				947	
Dihydro-iran (aus nat. Iron)	J. R. 49		1642		(1670)					
Dihydro- $\alpha$ -jonon	J. R. 133			810	1670					
Dihydro- $\gamma$ -jonon	J. R. 134	890	1641							
Dihydro- $\alpha$ -jonol	J. R. 137			812	1665					
Dihydro- $\beta$ -jonol	J. R. 138					1673				
Dihydro- $\gamma$ -jonol	J. R. 139	890	1640							
1-Methyl-cyclo- hexen-(1)	J. R. 64			800 820	1672					
	R. E. Can.			821	1675					
Cyclohexen	J. R. Shell	(904)	1648						966	
	R. E. Chicago	(904)	1651						964	
Cyclohepten	J. R. 55	(890)	1650						960	
	R. E. God.	nicht beob- achtet	1651						nicht beob- achtet	
Limonen	J. R. 104	nicht aufge- nommen	1644	nicht aufge- nommen	1678					
	R. E. Chicago	886	1648	815	1675					
$\alpha$ -Terpineol	J. R. 108			nicht aufge- nommen	1675					

\* Breite Banden infolge Resonanz

Dihydro-iracetat<sup>1)</sup> (I.R. 53, Fig. 2). Es liegen wieder die gleichen Verhältnisse vor wie beim Dihydro-iröl. Die 1679-Bande ist hier sehr deutlich zu sehen (im Gegensatz zu der 1665-Bande oben). Das Raman-Spektrum (R.E. 67, Fig. 7) zeigt keine 810-Bande und die bei ca. 900  $\text{cm}^{-1}$  liegende ist nur undeutlich ausgebildet; an den beiden Stellen zeigt das Spektrum aber einen ziemlich flachen Anstieg.

Dihydro-iran<sup>2)</sup> (I.R. 49, Fig. 3). Die eingehende Untersuchung der Region bei ca. 1600 bis 1650  $\text{cm}^{-1}$  ergab eine sehr deutliche Bande bei 1642  $\text{cm}^{-1}$ , während die 1670er Frequenz nur als schwach angedeutete Inflexion in der links absteigenden Schulter angedeutet ist. Wie bei den meisten aus Ketonen hergestellten Kohlenwasserstoffen ist infolge Anwesenheit geringer Spuren von Ketonen die Ketonbande bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar.

#### Dihydro-jonone und Dihydro-jonole.

Dihydro- $\alpha$ -jonon<sup>3)</sup> (I.R. 133, Fig. 4). Die der Ringdoppelbindung zukommenden Frequenzen sind sehr deutlich vorhanden. Merkliche Mengen der  $\gamma$ -Form sind nicht erkennbar.

Dihydro- $\gamma$ -jonon<sup>4)</sup> (I.R. 134, Fig. 4). Die für die semicyclische Doppelbindung typischen Frequenzen sind normal angedeutet. Es ist wohl auch eine kleine Bande bei 1674  $\text{cm}^{-1}$  erkenntlich; deren Deutung ist aber nicht eindeutig, da die dazugehörige  $\delta$ -(CH)-Frequenz bei 810  $\text{cm}^{-1}$  fehlt. Nach der Extinktionskonstante der 1674-Bande wäre, wenn man sie als von der  $\alpha$ -Form herrührend annehmen wollte, weniger als 5%  $\alpha$ -Form vorhanden.

Die 3 Dihydro-jonole ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -)<sup>5)</sup> (I.R. 137, 138, 139, alle in Fig. 4) weisen die für die in jedem Falle vorhandene Doppelbindung typischen Frequenzen auf. Alle drei Verbindungen sind nicht merklich durch Formen mit anderer Lage der Doppelbindung verunreinigt. Dagegen enthalten alle drei Präparate noch geringe Mengen von Keton.

#### Verschiedene Hilfspräparate.

1-Methyl-cyclohexen-(1) (I.R. 64, Fig. 5). Die  $\nu$ -(CC)-Frequenz liegt bei 1662  $\text{cm}^{-1}$ . Die  $\delta$ -(CH)-Bande hat zwei Maxima bei 800 und 820  $\text{cm}^{-1}$ . Das Raman-Spektrum<sup>6)</sup> (in der Tabelle A als R.E. Can. bezeichnet) zeigt die mit dem I.R.-Spektrum übereinstimmenden Frequenzen bei 821 und 1675  $\text{cm}^{-1}$ .

Cyclohexen. Die in der Tabelle A eingetragenen Interferenzen stammen nicht aus unserem Laboratorium. Die mit I.R. Shell bezeichneten I.R. Interferenzen von 966 und 1648  $\text{cm}^{-1}$  sowie die damit übereinstimmenden mit R.E. Chicago bezeichneten Raman-Interferenzen bei 964 und 1651  $\text{cm}^{-1}$  stimmen gut untereinander überein und entsprechen den typischen Interferenzen einer CH=CH-Doppelbindung im 6- und 7-Ring<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> C. F. Seidel, H. Schinz und L. Ruzicka, Helv. **32**, 1744 oben (1949).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka und C. F. Seidel, Helv. **31**, 169 (1948).

<sup>3)</sup> Nach der Vorschrift von Y. R. Naves und P. Bachmann, Helv. **26**, 2151 (1943), hergestellt. Das Präparat wurde über das Semicarbazon gereinigt und mit Phtalsäureanhydrid in Freiheit gesetzt.

<sup>4)</sup> E. Lederer, F. Marx, D. Mercier und G. Perot, Helv. **29**, 1354 (1946); vgl. auch L. Ruzicka und F. Lardon, Helv. **29**, 912 (1946). Hergestellt durch Oxydation des Ambreins mit  $\text{KMnO}_4$ . Das Präparat wurde über das Semicarbazon gereinigt und mit Phtalsäureanhydrid in Freiheit gesetzt.

<sup>5)</sup> Die Präparate wurden durch Reduktion der entsprechenden über die Semicarbazone gereinigten Dihydrojonone mit Natrium und Alkohol hergestellt. Jedes Präparat wurde zweimal mit einem grossen Überschuss von Natrium reduziert. Die Konstanten des erhaltenen Dihydro- $\alpha$ -jonols und Dihydro- $\beta$ -jonols stimmen mit jenen von Naves und Bachmann, Helv. **26**, 2151 (1943), angegebenen gut überein.

<sup>6)</sup> E. Canals, M. Mousseron, L. Souche und P. Peyrot, C. r. **202**, 1519, 1989 (1936).

<sup>7)</sup> American Petroleum Institute Research Project 44, National Bureau of Standards, Selected values of Properties of Hydrocarbons, Tables of I.R.-Spectra, Serial No. 201, contributed by the Shell Development Comp., Emeryville, California; Tables of R.E.-Spectra, Serial No. 40, contributed by the Illinois Institute of Technology, Chicago.

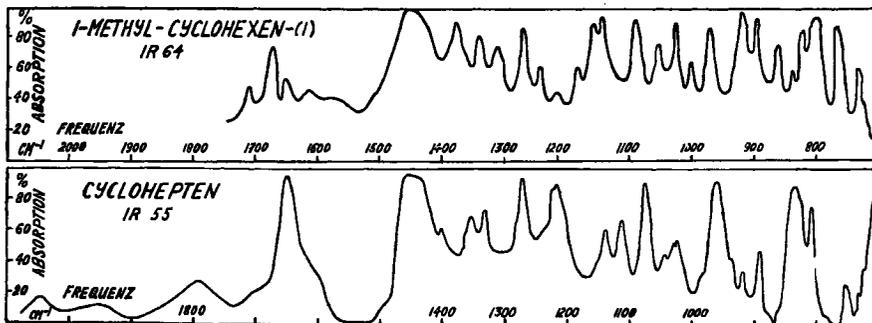


Fig. 5. I.R.-Spektren von Methyl-cyclohexen und Cyclohepten (von ca. 700 bis über 1800  $\text{cm}^{-1}$ ).

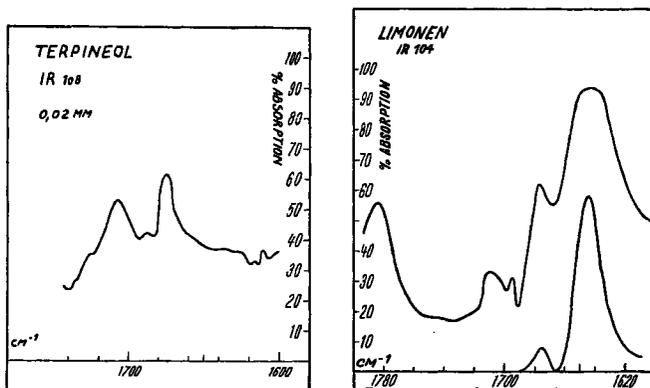


Fig. 6. I.R.-Spektren von Limonen und Terpeneol (von ca. 1600 bis über 1700  $\text{cm}^{-1}$ ).

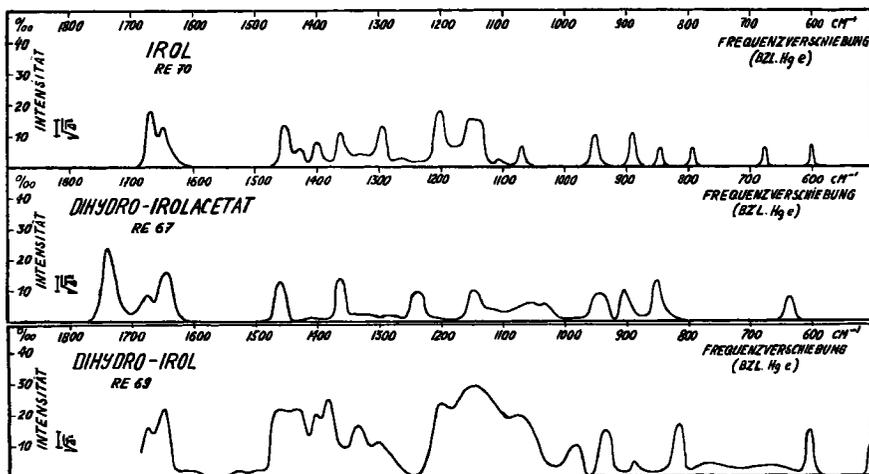


Fig. 7. R.E.-Spektren von Irol, Dihydro-irol und Dihydro-irolacetat (von ca. 600 bis ca. 1700  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cyclohepten (I.R. 55, Fig. 5). Die beobachteten typischen Interferenzen bei 960 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen der Erwartung. Im *Raman*-Spektrum<sup>1)</sup> (in der Tabelle A mit R.E. God. bezeichnet) beobachteten die Autoren nur die 1651-Frequenz, überraschenderweise nicht die bei 960  $\text{cm}^{-1}$  liegende.

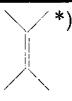
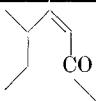
Limonen (I.R. 104, Fig. 6). Die aus dem kristallisierten Tetrabromid regenerierte Substanz wurde nur in der Region zwischen 1600 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  untersucht. Man sieht sehr deutlich die für die zwei Doppelbindungen typischen Frequenzen bei 1644 und 1678  $\text{cm}^{-1}$ . Im *Raman*-Spektrum<sup>2)</sup> (in der Tabelle A mit R.E. Chicago bezeichnet) sind neben diesen beiden Frequenzen (1648 und 1675  $\text{cm}^{-1}$ ) auch die zugehörigen  $\delta$ -(CH)-Frequenzen bei 886 und 815  $\text{cm}^{-1}$  vorhanden.

$\alpha$ -Terpineol (I.R. 108, Fig. 6). Verwendet wurde das chemisch reine, kristallisierte Präparat. Die Bestimmung wurde mit der geschmolzenen, untergekühlten Substanz bei Zimmertemperatur in der Region zwischen 1600 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt. Es wurde dabei die erwartete Frequenz für die Ringdoppelbindung bei 1675  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Bei 1645  $\text{cm}^{-1}$  ist keine selektive Absorption zu sehen<sup>3)</sup>.

### Diskussion der Ergebnisse.

Die bisherigen Beobachtungen in der Iron- und Ionon-Reihe lassen sich zwanglos deuten, wenn man die folgenden (vgl. Tabelle B) allgemein als richtig angesehenen Zuordnungen<sup>4)</sup> von Ultrarot- und *Raman*-Frequenzen zu verschiedenen substituierten Äthylenbindungen macht.

Tabelle B.

				
$\nu(\text{CC})$	1675	1675	$1645 \pm 5$	$1620 \pm 5$
$\delta(\text{CH})$	810—840	—	890	$955 \pm 10$
$\nu(\text{CO})$	—	—	—	$1680 \pm 10$

\*) Ohne Konjugation zu CO- oder CC-Doppelbindungen.

Für die Verwendbarkeit solcher typischer Frequenzen, wie sie in Tabelle B zusammengestellt sind, als Hilfsmittel der Konstitutionsaufklärung, ist besonders die Frage wichtig, ob die Gruppenschwin-

<sup>1)</sup> *M. Godchot, E. Canals und G. Cauquil, C. r.* **196**, 780; **197**, 1407 (1933).

<sup>2)</sup> *E. Canals, M. Mousseron, L. Souche und P. Peyrot, C. r.* **202**, 1519, 1989 (1936).

<sup>3)</sup> Im von uns in *Helv.* **31**, 643 (1948) zitierten Buche von *R. B. Barnes* und Mitarbeitern, *Infrared Spectroscopy, Industrial Application and Bibliography*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1944, vgl. besonders Seiten 100 und 101, ist für  $\alpha$ -Terpineol eine starke Absorption bei ca. 1645  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Aus dem oben mitgeteilten Befund folgt, dass diese Autoren wahrscheinlich flüssiges technisches Terpeneol verwendeten, in dem sich  $\beta$ -Terpineol (eine iso-Propenyl-Gruppe enthaltend) befindet, welches dort die 1645  $\text{cm}^{-1}$ -Bande bedingt. Wir hatten in *Helv.* **31**, 642 (1948) in der Meinung, dass *Barnes* und Mitarbeiter mit reinem  $\alpha$ -Terpineol arbeiteten, die jetzt zu verlassende Annahme gemacht, dass der cyclischen  $>\text{C}=\text{CH}$ -Bindung in manchen Verbindungen eine Frequenz von ca. 1645  $\text{cm}^{-1}$  zukommen könne. In der in *Helv.* **31**, 646 (1948) mitgeteilten Tabelle ist also in der ersten senkrechten Kolonne die Angabe der  $>\text{C}=\text{CH}$ -Bindung zu streichen.

<sup>4)</sup> *Z. B. H. W. Thompson und P. Torkington, Trans. Faraday Soc.* **41**, 249 (1945).

ungen immer die gleiche Frequenz aufweisen, unabhängig von übrigen Teilen der Molekel, in welcher sie sich befinden. Für die zuverlässige Zuordnung einer Bande zu einer chemischen Gruppierung ist nicht nur die Frequenz wichtig, sondern auch die Form der Bande. Ein Blick auf die Tabelle A zeigt, dass sowohl im Infrarot- wie auch im *Raman*-Spektrum die Konstanz der Frequenzen weitgehend gesichert ist. Es handelt sich hier allerdings um den Vergleich einer Gruppe analog gebauter Substanzen. Man wird im allgemeinen die Übertragung von Frequenzschwingungen, die bei einer Gruppe von Substanzen gelten, auf andere, von der ersten verschiedene Substanzgruppen nur mit Vorsicht und nach Sammlung eines grossen Vergleichsmaterials vornehmen können. So ist z. B. beim 5-Ring die  $\nu(\text{CC})$ -Frequenz der  $\text{CH}=\text{CH}$  Doppelbindung  $1611\text{ cm}^{-1}$ , während sie beim 6- und 7-Ring ca.  $1651$  und  $1652\text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Die Infrarot-Technik ist wenigstens auf dem hier behandelten Gebiete für die eindeutige Zuordnung einer Bande zu einem typischen Teil der Molekel zuverlässiger als die *Raman*-Technik, weil im Infrarot-Spektrum der  $\nu(\text{CC})$ -Schwingung immer auch eine  $\delta(\text{CH})$ -Schwingung zukommt und auch immer deutlich beobachtet wird, wenn an der betreffenden Gruppierung Wasserstoffatome anwesend sind. Besonders die  $\delta(\text{CH})$ -Bande im I.R. ist sehr typisch (Stärke und Form der Bande), bei weitem typischer als die zugehörige  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei  $1645\text{ cm}^{-1}$ . Wir haben konsequent auf die Deutung einer  $\nu(\text{CC})$ -Schwingung im I.R. verzichtet, wenn nicht auch gleichzeitig im Spektrum die entsprechende  $\delta(\text{CH})$ -Schwingung anwesend war. Im Gegensatz dazu fehlen im *Raman*-Spektrum oft die  $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen. Ein Blick in Tabelle A zeigt, dass bei unseren Bestimmungen zweimal die 810-Bande nicht beobachtet wurde. In der neuesten Publikation von *Naves* und *Bachmann*<sup>1)</sup> sind *Raman*-Spektren einer Reihe von Verbindungen der Iron- und Jonon Reihe angegeben, wobei die  $\nu(\text{CC})$ -Frequenzen recht gut mit unseren Beobachtungen im Infrarot übereinstimmen. Dagegen fehlen auch bei *Naves* und *Bachmann* sehr häufig die 810-, wie auch die 890-Bande. Die Benützung der *Raman*-Frequenzen für Zwecke der Konstitutionsbestimmung ist daher im allgemeinen nicht so zuverlässig, wie die der I.R.-Frequenzen. Es sei dazu noch ein besonderes Beispiel angeführt. Die  $\nu(\text{CC})$ -Bande bei ca.  $1660\text{ cm}^{-1}$  kann sowohl einer  $>\text{C}=\text{CH}$  wie einer aliphatischen<sup>2)</sup>  $\text{CH}=\text{CH}$  Doppelbindung zukommen. Eine Ent-

<sup>1)</sup> Helv. **32**, 394 (1949).

<sup>2)</sup> Sowie einer solchen in hochgliedrigen Ringen, während (wie weiter oben erwähnt ist) der  $\text{CH}=\text{CH}$ -Bindung in den 5–7-gliedrigen Ringen die Frequenzen  $1611$  bzw.  $1652$  zukommen.

scheidung ist erst möglich an Hand der  $\delta$ -(CH)-Frequenz, die für die erste der beiden genannten Doppelbindungen 810 und für die zweite  $950\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Auch die Intensitätsbestimmungen sind im I.R.-Spektrum zuverlässiger als beim *Raman*-Effekt. Es sei beispielsweise darauf hingewiesen, dass *Naves* und *Bachmann* (l. c.) für die 1673-Bande beim  $\gamma$ -Iron die Intensität 25 finden, während beim  $\beta$ -Iron, wo noch eine weitere Doppelbindung in Konjugation steht, der 1672-Bande nur die Intensität 20 zukommt, genau wie z. B. beim  $\alpha$ -Iron.

Wichtig für die Beurteilung der Anwesenheit einer Bande ist nicht nur die Frequenz, sondern auch die Banden-Form. Auch da bietet das Infrarot-Spektrum einen deutlichen Vorteil, vor dem *Raman*-Spektrum.

Wir müssen hier gegenüber Behauptungen von *Naves* und *Bachmann* (l. c.) mit allem Nachdruck darauf hinweisen, dass es nicht erlaubt ist, für gleiche Gruppierungen im Infrarot- und im *Raman*-Effekt verschiedene Frequenzen anzunehmen. *Naves* und *Bachmann* glauben, eine solche Behauptung aufstellen zu können, indem sie auf Seite 398 (l. c.) eine Tabelle anführen, die einer Arbeit von *Cauquil*, *Delay* und *Lecompte* entnommen ist, wonach Methyl- oder Äthyl-cyclohexen sowie Methyl-cyclohepten im Infrarot andere Frequenzen für die Doppelbindung aufweisen sollen, als im *Raman*-Effekt. Unsere Angaben in der Tabelle A, wie auch alle anderen Angaben der Literatur, zeigen eindeutig, dass die von *Cauquil*, *Delay* und *Lecompte* angegebenen von ca.  $1670 \pm 5$  beträchtlich abweichenden Frequenzen in diesem Falle auf Beobachtungsfehlern beruhen müssen.

Man kann daher mit Sicherheit sagen, dass eine Abweichung gefundener Frequenzwerte, die einer typischen Gruppierung in der gleichen Verbindungsklasse zugeschrieben werden, von den als Norm anerkannten Werten in der Regel auf Messfehlern beruhen, wie z. B. in dem eben besprochenen Falle. Eine Abweichung von der Norm ist nur dann möglich, wenn man die Messungen in verschiedenem Aggregatzustand durchführt. Abweichungen von der Norm sind ferner möglich infolge Auftretens von Resonanzerscheinungen zwischen benachbarten Schwingungszentren. Solche Fälle wird man jedoch bei der Beurteilung nicht leicht übersehen können, da man die Infrarot- oder *Raman*-Technik doch nur mit Zuverlässigkeit bei solchen Verbindungen wird verwenden können, über deren chemische Konstitution man schon gewisse Anhaltspunkte besitzt. Ebenso kann man allgemein sagen, dass Abweichungen der Messungen der Frequenz einer und derselben Schwingung einer Molekel im Infrarot- und im *Raman*-Effekt auf einem Messfehler oder Verschiedenheit des Aggregatzustandes beruhen müssen. Nicht vergleichbar sind dagegen die im In-

frarot- und im *Raman*-Effekt auftretenden Intensitäten, die voneinander starke Abweichungen aufweisen können, wie ein Blick auf die von uns gebrachten Spektren deutlich zeigt.

Durch die eingangs beschriebene neue Aufnahmetechnik im I.R. konnten, wie schon beim  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron ausgeführt wurde, typischere I.R.-Spektren als früher erhalten werden, die durch schmalere und daher typischere Bandenformen ausgezeichnet sind. In manchen Fällen konnten Banden, die früher in sehr breiter Form beobachtet wurden in mehrere Einzelbanden zerlegt werden. Besonders wichtig war es, dass jetzt die nahe beieinanderliegenden  $\nu$ -(CC)-Frequenzen der  $\text{>C=CH}_2$ -Gruppe (ca.  $1645\text{ cm}^{-1}$ ) und der  $\text{>C=CH}$ -Gruppe (ca.  $1675\text{ cm}^{-1}$ ) im Spektrum deutlich voneinander getrennt beobachtet werden konnten, während früher in Fällen, wo beide Arten von Doppelbindungen entweder in der gleichen Molekel oder in verschiedenen Molekeln eines Gemisches vorlagen, nur die 1645-Bande festgestellt werden konnte, die sich im allgemeinen durch eine viel höhere Absorption auszeichnet, als die 1675-Bande, welche ausserdem auch noch von der CO-Bande überdeckt wurde. Beim Arbeiten nach der früheren Versuchstechnik ist die 1675-Bande auch aus optischen Gründen relativ schwerer erkennbar (*Beer'sches Gesetz!*).

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York und der eine von uns (*Hs. H. G.*) auch der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Zusammenfassung.

Es wurden nach einer verfeinerten Methodik die Infrarot-Spektren einer Anzahl von Verbindungen der Iron- und Jonon-Reihe sowie einiger Hilfssubstanzen aufgenommen. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Infrarot-Methodik für Zwecke der Konstitutionsaufklärung der *Raman*-Methodik deutlich überlegen ist.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---