

2. The σ -values of the sulphamide group are compared with the corresponding values of the methylsulphone, the sulphonic acid and the nitrile.

3. It can be shown that the mesomeric effect of the sulphamide and the methylsulphone group is not primarily important for the specific technical effect of these substituents in neutral dyeing chromium complex dyestuffs of the 1:2 type. The cyano substituent, a group with similar electric qualities, can not be used for these dyestuffs because of its much smaller solvation in aqueous medium.

Wissenschaftliche und analytische
Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

41. Infrarot-Spektren von Cyclanonen.

I. Intensität und Halbwertsbreite der 6- μ -Bande

von T. Bürer und Hs. H. Günthard.

(5. I. 56.)

1. Einleitung.

Messungen des elektrischen Dipolmoments von Cyclanonen, die wir früher in unserem Laboratorium durchführten¹⁾, ergaben eine deutliche Abhängigkeit von der Ringgrösse. Danach durchläuft das Dipolmoment dieser Molekeln in benzolischer Lösung beim Cyclohexanon ein Maximum von 3,08 D, beträgt fast gleich viel für Cycloheptanon und fällt dann ab, um beim Cyclodecanon den im wesentlichen konstanten Wert von ca. 2,75 D (entsprechend dem der aliphatischen gesättigten Ketone) zu erreichen. Dieser Verlauf schien sich bisher nicht durch eine einfache elektrostatische Theorie der Influenz durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklären zu lassen²⁾. Da das Dipolmoment der Cyclanone der ganzen Molekel zuzuordnen ist, diese aber besonders bei den grösseren Ringen viele Konstellationen zeigen kann, wäre es von Interesse, das elektrische Dipolmoment der CO-Gruppe selber zu kennen. Eine Möglichkeit hiezu bietet, wenn auch in beschränktem Masse, die Messung der Intensität der Absorption im Infrarot bei 6 μ und ihrer Obertöne. Allerdings lässt sich

¹⁾ Hs. H. Günthard & T. Gäumann, *Helv.* **34**, 39 (1951).

²⁾ Zur Zeit scheint es, dass die Beeinflussung des atomaren Dipols des Sauerstoff-Atoms infolge einer Abhängigkeit des Hybridisierungszustandes von der Konstellation der zur Ketogruppe benachbarten CH₂-Gruppen ein qualitatives Verständnis erlaubt.

hieraus nur die absolute Grösse der Ableitung der Funktion $\mu = \mu(r)$, das heisst der Abhängigkeit des Moments der CO-Gruppe vom Kernabstand, bestimmen³⁾.

In dieser Mitteilung möchten wir über die Messung der Intensität des $\nu(\text{CO})$ -Grundtones an einigen Cyclanonen berichten. Wir verfolgten dabei gleichzeitig das Ziel, einen Weg zur Bestimmung der Ringgrösse auf Grund spektroskopischer Messungen zu finden. Wie sich zeigte, ist dies – wenigstens bei den unsubstituierten Vertretern dieser Reihe – bis zu einem gewissen Grade möglich.

2. Experimentelles.

21. Substanzen. 211. Cyclanone: Es wurden die folgenden Ringketone der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ untersucht:

Tabelle I.

n	Cyclanon	Smp.	Bemerkungen
5	Cyclopentanon	– 54,5°	4)
6	Cyclohexanon	– 32°	4)
7	Cycloheptanon	20,7°	4)
8	Cyclooctanon	42°	5)
9	Cyclononanon	26–28°	4)
10	Cyclodecanon	25°	6)
12	Cyclododecanon	59°	5)
13	Cyclotridecanon	27°	5)
14	Cyclotetradecanon	53°	5)
15	Cyclopentadecanon (Exalton) .	63°	7)

212. Lösungsmittel: Alle hier beschriebenen Messungen wurden an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt: CCl_4 , Baker chemical reagent cp grade, $K_p = 76,1 - 76,5^\circ$, Dichte: $1,589 \text{ g/cm}^3$ (25°).

22. Messgeräte und Arbeitsbedingungen. 221. Spektrograph: Die Bestimmung der integrierten Absorptionskoeffizienten wurde auf einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Infrarotspektrographen (Modell 21) mit Kochsalz-Optik unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

3) R. Mecke, Z. phys. Chem. [B] **33**, 156 (1936); Z. Physik **107**, 595 (1937).

4) Die Substanzen wurden über das Semicarbazon gereinigt, durch azeotrope Destillation mit Benzol vom Wasser befreit und hernach durch Destillation in einer Podbielniak-Kolonnen gereinigt (ca. 80 theor. Böden, Rücklaufverh. 1:40, Durchsatz ca. $200 \text{ cm}^3/\text{h}$, gewöhnlicher oder leicht reduzierter Druck).

5) Reinigung über das Semicarbazon und mehrmalige Sublimation im Hochvakuum.

6) Reinigung über das Semicarbazon, Filtration über die 30fache Menge Alox mit Aktivität II in Pentan, anschliessend mehrmalige Sublimation im Hochvakuum. Für Einzelheiten siehe A. Mörkofer, Diplomarbeit ETH, Zürich, WS. 1954/55. Die Synthese erfolgte unter Anleitung von Frl. Speck und Dr. E. Koväts, für deren Hilfe wir auch an dieser Stelle bestens danken.

7) Exalton puriss. der Firma Firmenich & Cie., Genf, vermittelt durch Herrn Dr. Seidel. Wir danken den Genannten für die zur Verfügung gestellte Substanz.

Lichtquelle (*Nernst*): 0,35 ... 0,40 Amp. Betriebsstrom.
 Spaltprogramm: PE-Einstellung 906⁸).
 Verstärkung: ca. 6,5 Skt.
 Response: 1/1. Rauschpegel: ca. 1% (Transmissionsskala).
 Aufnahmegeschwindigkeit: 15 ... 20 cm⁻¹/Min.
 Suppression: 2.
 Abszisse: lineare Frequenzskala, 10 cm⁻¹/cm.
 Ordinate: Transmission, 100% = ca. 200 mm.

Die Schichtdicke l wurde auf demselben Spektrographen mittels Interferenzstreifen gemessen ($l = 0,0519$ cm).

222. Versuchsschema für die Messungen: Für jede Substanz wurden zwei dreistufige Konzentrationsreihen aus zwei Stammlösungen von 10 ... 40 mg Substanz auf 5 cm³ Lösung hergestellt. Die Konzentrationen der beiden Reihen wurden so festgelegt, dass das Transmissionsminimum der CO-Bande zwischen 25 und 70% zu liegen kam; es waren dazu Konzentrationen zwischen 7 und 38 mMol/l erforderlich. Zum Studium der statistischen Fehler beim Herstellen der Lösungen, Einfüllen in die Zelle usw. wurde jede Lösung jeder Konzentrationsreihe zweimal eingefüllt und spektroskopiert. Zu jeder zweiten Aufnahme wurde die 100%-Tr.-Linie (base line) mit reinem Lösungsmittel aufgenommen, ausserdem wurde zwischen den Messungen die Frequenzskala mittels der atmosphärischen Wasserbanden geeicht.

3. Auswertung der Messungen.

31. Auswerteverfahren: Diese stützen sich auf eine Arbeit von *D. A. Ramsay*⁹); es wurden dabei folgende Methoden ausgewählt:

311. Messung der Absorptionsbandenfläche mit praktischer Extrapolation (Method of absorption areas). Das Prinzip wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$A = \int_0^{\infty} \alpha \, d\tilde{\nu} = \lim_{c \rightarrow 0} A'/c, \quad \text{wobei} \quad A' = \int_0^{\infty} (1 - T') \, d\tilde{\nu}$$

A: integrierter Absorptionskoeffizient,
 α : Absorptionskoeffizient,
 A': Bandenfläche,
 c: Konzentration (Mol/l),
 l: Schichtdicke (cm),
 T: wahre Transmission, T': scheinbare Transmission.

Die effektive Bandenfläche A' wurde mittels eines geeichten Planimeters direkt auf dem Registrierpapier mehrmals ausgemessen, und zwar in einem Frequenzbereich von 3 ... 4 Halbwertsbreiten zu jeder Seite des Transmissionsminimums der CO-Bande. Die Ermittlung der Bandenflügelkorrektur erfolgte auf Grund der von *Ramsay* gegebenen Tabelle VII⁹), nachdem zuerst die wahre Halbwertsbreite (h) und die

⁸) Dieses Programm liefert zwischen 1800 ... 1600/cm eine spektrale Halbwertsbreite $s = 5,7 \dots 5,0$ /cm. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung der Formel:

$$s = \frac{\tilde{\nu}^2 (1 - n^2 \sin^2 \alpha/2)^{1/2}}{4 \sin \alpha/2 (dn/d\lambda)} \frac{d}{f} + F(s) \frac{\tilde{\nu}}{2 b (dn/d\lambda)},$$

wobei für $F(s)$ der Wert 0,5 gesetzt wurde.

⁹) *D. A. Ramsay*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 (1952). Die Bezeichnungen in dieser Arbeit folgen den von *Ramsay* gegebenen nicht durchwegs; siehe weiter unten.

wahre minimale Transmission (T_{ν_0}) mittels der Tabellen I und II errechnet worden waren.

Die Extrapolation von A'/cl auf $cl \rightarrow 0$ erfolgte linear mit Hilfe einer quadratischen Ausgleichsrechnung, welche gleichzeitig eine Einsicht in die Güte der linearen Extrapolation und in die statistischen Fehler von A lieferte. Zu Vergleichszwecken wurden noch zwei weitere Auswerteverfahren angewendet: 312 und 313.

312. Messung der Absorptionsbandenfläche mit theoretischer Extrapolation (Extension of the method of absorption areas). An Stelle der Extrapolation von A'/cl wurden nach der von *Ramsay* gegebenen Tabelle VI⁹⁾ die Richtungskoeffizienten φ der Extrapolationsgeraden für jeden Messwert A'/cl bestimmt. Die Berechnung von A erfolgte dann nach:

$$A = \varphi \cdot A'/cl, \quad \text{wobei } \varphi = \varphi(-\ln T_{\nu_0})$$

(Die so erhaltenen 12 Werte für A wurden gemittelt.)

313. Direkte Integration (Method of direct integration). Der integrierte Absorptionskoeffizient wurde ferner nach dieser Methode für jeden der 12 Messwerte berechnet mittels

$$A = K \cdot h' \cdot (-\ln T'(\nu_0)),$$

wobei die Werte der Funktion $K = K(s/h', \ln T'(\nu_0))$ der Tabelle III von *Ramsay* entnommen wurde. Die weiter unten angegebenen Werte für A nach dieser Methode sind wieder die Mittelwerte \bar{A} der 12 Messungen pro Substanz.

32. Fehlertheorie. 321. Systematische Fehler. Mit Ausnahme des Cyclopentanons zeigen die untersuchten Ringketone in der 6 μ -Region keine andern, die CO-Bande überlappenden Banden. Wir betrachten daher diese Banden als isoliert. Diejenige des Cyclopentanons zeigt dagegen eine starke Schulter auf der langwelligen Seite, deren Ursprung unseres Wissens bisher nicht abgeklärt ist.

Für die Bandenflügelkorrektur (wing correction) wurde durch Benützung der *Ramsay*-Tabellen eine *Lorentz*-Bandenform für die Bandenflügel zugrunde gelegt; der dadurch verursachte relative Fehler von A dürfte unter 2% liegen.

Fehler der Extrapolation: Die Grösse

$$A'/cl = 1/cl \int_0^{\infty} (1 - T') d\bar{\nu} = \sum_{k=1}^{\infty} (1/k!) (-cl)^{k-1} \int_0^{\infty} \alpha^k d\bar{\nu}$$

ist nur in der Nähe von $cl \rightarrow 0$ angenähert eine lineare Funktion von cl . Um die Berechtigung der linearen Extrapolation zu prüfen, wurde die „Varianz innerhalb der Konzentration“¹⁰⁾ und die „Varianz resultierend aus der Abweichung von der Regression“ verglichen. In den meisten Fällen war die letztere signifikant grösser, was bedeutet, dass man im allgemeinen durch die lineare Extrapolation einen syste-

¹⁰⁾ Siehe z. B.: *K. A. Brownlee*, Industrial Experimentation, London 1949.

matischen Fehler begeht. Da andererseits die Korrelationskoeffizienten alle zwischen $-0,98 \dots -1,00$ lagen und da die statistischen Fehler ziemlich gross waren, verzichteten wir auf eine quadratische Extrapolation.

Die unvollständige Kenntnis der Spaltfunktion des Spektrographen stellt eine weitere Fehlerquelle dar, auf die wir nicht weiter eingehen möchten. Immerhin sei erwähnt, dass z. B. ein relativer Fehler in s von $+40\%$ in unserem Falle einen relativen Fehler in A von maximal $-1,5\%$ verursacht.

322. Zufällige Fehler:

Wägefehler: $\pm 0,5\%$.

Fehler der Schichtdicke: $\pm 0,5\%$.

Einfluss der Einfülloperation: erwies sich als unmessbar klein.

Transmissionsmessung: $\pm 1\%$.

100% Tr. Linie: $\pm 0,5\%$.

Frequenzfehler (Planimetrierbereich): $\pm 1\%$.

Planimetriefehler: unter $\pm 0,5\%$.

323. Gesamtfehler: Die Summierung der Effekte sämtlicher Fehlerquellen ergibt für A einen relativen Fehler der Einzelmessung von ca. $\pm 15\%$. Für den relativen statistischen Fehler von A (konstanter Koeffizient der Extrapolationsgeraden) erhielten wir hingegen bei einer Stichprobe aus 12 Einzelmessungen durchweg Werte für den Fehler von A unter $\pm 4\%$ (confidence limits mit significance level 0,05). Somit dürfte der relative Fehler unserer Werte für A unter $\pm 5\%$ liegen.

324. Vergleich der verschiedenen Auswertungsverfahren¹¹⁾. Die von uns nach den verschiedenen Methoden (311, 312, 313) errechneten Werte sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Integrierter Absorptionskoeffizient A der CO-Streckschwingung von Ringketonen $C_nH_{2n-2}O$.

n	[A] l mMol ⁻¹ cm ⁻²		
	Methode 311	Methode 312	Methode 313
5	28,9	28,0	26,0
6	25,4	25,0	27,5
7	21,8	22,3	22,1
8	20,9	20,5	22,4
9	17,4	17,2	17,8
10	16,6	16,2	17,7
12	16,5	16,5	16,2
13	17,1	17,1	16,4
14	16,5	16,0	16,6
15	16,7	16,6	17,3

¹¹⁾ Siehe auch die Übersicht von *R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir & K. Dobriner*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 84 (1952).

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass wir nach der Methode der direkten Integration (313) um so grössere Abweichungen erhalten, je mehr die vorliegende Bande von der *Lorentz*-Form abweicht; dieses Verfahren beruht ja gänzlich auf der Annahme einer *Lorentz*-Bandenform. Die Anwendung dieser Methode bedarf daher unbedingt der Vorsicht.

4. Resultate.

Die Ergebnisse der Messung der Frequenz $\tilde{\nu}_0$, Halbwertsbreite h , und des integrierten Absorptionskoeffizienten A der Cyclanone mit 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 und 15 Ringgliedern in Tetrachlorkohlenstofflösung, und die Dipolmomente dieser Verbindungen in Benzollösung sind in Tab. III (S. 362) zusammengestellt.

Ferner sind in Fig. 1 diese Grössen als Funktion der Ringgliederzahl graphisch dargestellt.

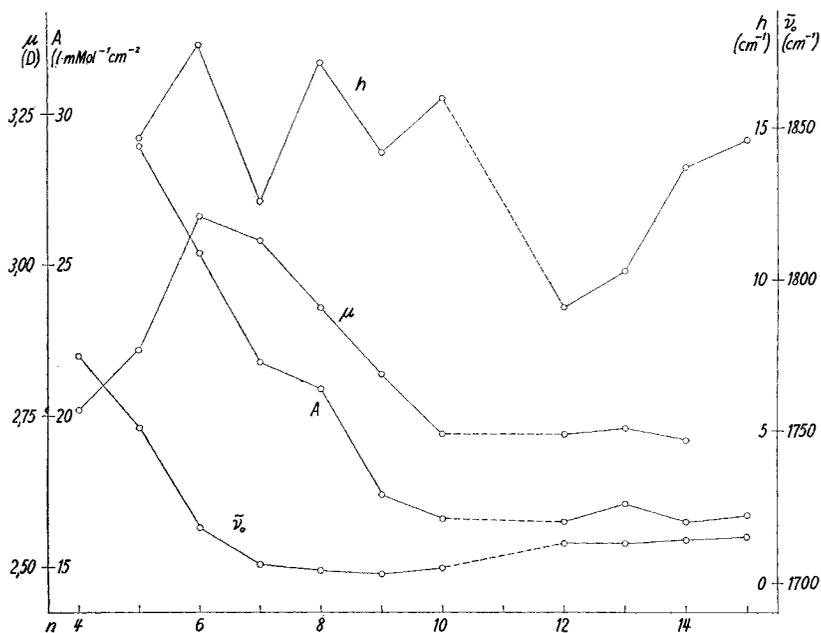


Fig. 1.

Dipolmoment μ der Ringketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ und integrierter Absorptionskoeffizient A , Frequenz $\tilde{\nu}_0$, Halbwertsbreite h der $\nu(\text{CO})$ -Bande als Funktion der Ringgliederzahl n .

Wir nahmen in dieser Tabelle auch die Glieder mit $n = 1$ (Formaldehyd), $n = 2$ (Keten), $n = 3$ (Cyclopropanon) und $n = 4$ (Cyclobutanon) auf, soweit die Dipolmomente zur Zeit bekannt sind. Formal gehört der Formaldehyd H_2CO nicht zur Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$, sondern die Kohlenoxydmolekel; in dieser befinden sich die Valenzelektronen jedoch in ganz andern Zuständen als in der Ketogruppe.

Tabelle III.

Dipolmoment μ in Benzollösung, Frequenz $\tilde{\nu}_0$, Halbwertsbreite h und integrierter Absorptionskoeffizient A ($\nu(\text{CO})$) der Cyclanone in Tetrachlorkohlenstofflösung.

n	μ (D)	$\tilde{\nu}_0$ (/cm)	h (/cm)	A
1	2,27 ¹²⁾	1740		
2	1,43	(2150, 1122)		
3				
4	2,76 ¹⁾	1775		
5	2,86	1751	14,7	28,9
6	3,08	1718	17,9	25,4
7	3,04	1706	12,6	21,8
8	2,93	1704	17,3	20,9
9	2,82	1703	14,2	17,4
10	2,72	1705	16,0	16,6
12	2,72	1713	9,1	16,5
13	2,73	1713	10,3	17,1
14	2,71	1714	13,7	16,5
15		1715	14,6	16,7

5. Diskussion.

In Übereinstimmung mit zahlreichen andern¹³⁾ und früheren¹⁴⁾ Messungen fällt die Frequenz der $\nu(\text{CO})$ -Bande von 1751/cm beim Cyclopentanon rasch auf 1706/cm beim Cycloheptanon, durchläuft zwischen 8- und 10-Ringketon ein flaches Minimum und scheint dann wieder auf den bei aliphatischen Ketonen gefundenen Wert zu steigen¹⁵⁾. Sehr auffällig ist, dass die Halbwertsbreite der Ketonbande in Abhängigkeit von der Ringgrösse bis und mit dem 10-Ring ein oszillierendes Verhalten zeigt und für ungradzählige Ringe erheblich kleiner ist als für die darauffolgenden geradzähligen. Die Bandenveloppe weicht für $n < 12$ bei den geradzähligen wesentlich stärker von der *Lorentz*-Form ab als bei den ungeradzähligen. Beim 12-Ringketon fällt dann die Halbwertsbreite plötzlich auf den kleinsten in der Cyclanonreihe bisher beobachteten Wert ab, um sodann für höhere Glieder in raschem Anstieg schliesslich wieder ähnliche Werte wie bei den kleineren Ringen zu erreichen. Diese Erscheinungen werden sich eventuell auf Grund des Vorliegens mehrerer Konstellationen erklären lassen¹⁶⁾.

¹²⁾ C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, S. 289, 291 (New York 1955).

¹³⁾ Siehe z.B. auch K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Band IV, Teil 2.

¹⁴⁾ V. Prelog, J. chem. Soc. 1950, 425.

¹⁵⁾ Wir werden demnächst auf wesentlich genauere Frequenzmessungen im Zusammenhang mit der allgemeinen Untersuchung der Schwingungsspektren der Cyclanone zurückkommen.

¹⁶⁾ Auf die Frage, ob mehrere Konstellationen vorliegen in Lösung oder flüssiger Phase, werden wir ebenfalls in einer späteren Mitteilung eingehen.

Die Abhängigkeit des integrierten Absorptionskoeffizienten von der Zahl der Ringglieder besteht in einem nahezu linearen Abfall vom 5-Ring bis zum 10-Ring. Von dieser Ringgrösse an bleibt A ungefähr konstant¹⁷⁾.

Da A mit dem schwingenden elektrischen Dipolmoment \vec{p} direkt zusammenhängt:

$$A = (\pi N/3 c) |\partial \vec{p} / \partial Q|^2,$$

darf man aus der Abhängigkeit des statischen und schwingenden Dipolmoments von der Ringgliederzahl auf eine bemerkenswerte Abhängigkeit der ganzen Kurve $\vec{p} = \vec{p}(r)$ von der Ringgrösse schliessen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 201).

SUMMARY.

Frequency, halfwidth and integrated absorption intensity of the 1700/cm keton band have been measured for 10 ringhomologs in the cyclanone series. In carbon tetrachloride solution a pronounced dependence of halfwidth and absorption intensity on the ring size has been found for the medium size rings.

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

¹⁷⁾ Es wäre wünschenswert, die Messung der integrierten Absorptionskoeffizienten auch auf Homologe des 7-, 8-, 9- und 10-Ringketons auszudehnen. Es ist zu erwarten, dass derartige Verbindungen mit ähnlicher Umgebung der CO-Gruppe im wesentlichen dieselben Intensitäten der 6- μ -Bande zeigen werden. Falls diese Vermutung zuträfe, läge in der Messung von A und h erstmals ein spektroskopisches Mittel zur Unterscheidung grösserer Ringe (grösser als C₆) vor. Die Messung der Frequenz erlaubt bekanntlich eine solche Unterscheidung nicht.

42. Die Einwirkung von Cäsium auf Äthylen und andere Verbindungen

von Klaus Clusius und Hans Mollet.

(20. III. 54.)*

Nach *Hill & Kistiakowsky*¹⁾ vermag Cäsium bereits bei Zimmer-temperatur Äthylen zu hydrieren, wobei die Reaktion infolge der Bildung von Cäsiumhydrid bald zum Stillstand kommt. *Schmidt*²⁾ fand, dass Cäsium als einziges Alkalimetall bei 200° die Hydrierung von Äthylen katalysiert und längere Zeit unverändert wirkt. Kurz darauf

*) Der Druck der Arbeit wurde auf Wunsch der Verfasser für 2 Jahre zurückgestellt.

¹⁾ *D. G. Hill & G. B. Kistiakowsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 892 (1930).

²⁾ *O. Schmidt*, *Z. physikal. Chem.* **165**, 209 (1933).