

Cyclisierung von XII: 514 mg (0,00076 Mol) XII wurden in 7 ml Dimethylformamid gelöst, mit 4 Tropfen Eisessig versetzt und die Lösung während 5 Std. in 85 ml Pyridin (Rühren, 95°) eingetroppt. Das Pyridin wurde i. V. verdampft und der Rückstand getrocknet (4 Std./70°/10⁻³ Torr). Lösen in 120 ml Methanol-Wasser (1:1) und filtrieren durch je eine Säule stark sauren und basischen Ionenaustauscher. Nach dem Einengen des Filtrates verblieben 197 mg (Rohausbeute 57%) farblose Substanz. Umkrist. aus Wasser, Trocknen 4 Std./110°/10⁻³ Torr, Smp. (304° braun) 310–312° (Zers.). Berücksichtigt man die etwa 80-proz. Reinheit des p-Nitrophenylesters, so ergibt sich eine Rohausbeute von 67,9%. $[\alpha]_D^{25} = -44,4^\circ \pm 4^\circ$ (0,312% in Eisessig); Molekulargewicht (in Dimethylsulfoxyd): Ber. 454, Gef. 445. Verhältnis Gly: Leu Ber. 2:1, Gef. 2:1 (Bestimmung nach FISCHER & DÖRFEL¹⁴)).

Die Mikroanalysen und IR.-Spektren wurden am Chemischen Institut der Universität Zürich von Herrn H. FROHOFER ausgeführt bzw. aufgenommen. Die RÖNTGEN-Diagramme wurden von Herrn PD. Dr. H. LABHARDT, Physiklaboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, aufgenommen.

SUMMARY

Cyclization of the p-nitrophenyl esters of glycyl-L-leucyl-glycine, and of glycyl-L-leucyl-glycyl-glycyl-L-leucyl-glycine yields the same crystalline cyclohexapeptide. The intermediates were synthesized *via* cyanomethyl esters.

Chemisches Institut der Universität Zürich

¹⁴) F. G. FISCHER & H. DÖRFEL, *Biochem. Z.* **324**, 544 (1953); die Bestimmung wurde von Herrn K. ZATSKÓ ausgeführt.

233. Etude polarographique de la cyclohexanedione-dioxime (nioxime)

par D. Monnier et W. Haerdi

(25 IX 58)

Lors d'une étude analytique de la cyclohexanedione-dioxime (nioxime), que nous représenterons par l'expression $(RH_2)^1$, nous avons déterminé les constantes acide-base de ce réactif par pH-métrie, ainsi que le produit de solubilité de la nickel-nioxime. De plus, le comportement polarographique de la nioxime avait été examiné. Dans ce dernier cas, nous avons observé des anomalies. En effet, la nioxime donne trois vagues, V_I , V_{II} , et V_{III} . La première n'apparaît qu'en milieu acide, à des pH inférieurs à 5. V_{II} s'observe entre les pH 2 et 10, et V_{III} , dès le pH 4 ou 5. Quand on construit les courbes correspondant aux hauteurs des vagues en fonction du pH (fig. 1), on constate qu'à 20° V_{II} et V_{III} se coupent au pH de 7,7 environ. Cette valeur est une véritable constante, elle a été trouvée par d'autres auteurs²). On pouvait supposer que les vagues V_I , V_{II} et V_{III} avaient pour origine les particules RH_2 , RH^- et R^{--} , et dans ces conditions le pH de croisement des courbes devait permettre de calculer les

¹) P. E. WENGER, D. MONNIER & W. BACHMANN, *Analyt. chim. Acta*, **15**, 473 (1956).

²) C. CALZOLARI & C. FURLANI, *Annali triestini* **22**, 2 (1953).

constantes des couples acide-base. Or, la valeur de 7,7 ne correspond pas, de quelque façon qu'on retourne le problème, aux valeurs que nous avons trouvées par pH-métrie, $pK_1 = 10,4$ et $pK_2 = 12,7$, ni à celles déterminées par BANKS & CARLSON³⁾ par spectrophotométrie, $pK_1 = 10,6$ et $pK_2 = 12,4$. Nous devons en conclure que la réduction ne porte pas uniquement sur la molécule et ses éléments de dissociation tels qu'on les a admis jusqu'à présent. On peut supposer l'existence de courants cinétiques (courants de recombinaison), ce qui implique que les hauteurs des sauts ne sont plus proportionnelles à la concentration des particules en solution; on peut aussi admettre que les vagues ne proviennent pas uniquement des particules RH_2 , RH^- et R^{--} , mais d'autres formes nées d'équilibres de tautomérisation.

Outre ce problème, nous nous proposons d'étudier dans cet article le comportement de la nioxime en milieu acide, car nous avons observé que dans ce milieu, nous sommes en présence d'équilibres réversibles lentement atteints.

Dans un premier chapitre, nous allons rechercher si les vagues obtenues sont dues, en partie du moins, à des courants cinétiques.

Etude de l'effet de la température sur la réduction polarographique de la nioxime. On peut mettre en évidence l'existence de courants cinétiques en effectuant les polarogrammes d'une même solution à diverses températures. En effet, la température agit différemment sur les courbes potentiel-courant, selon qu'il s'agit de courants de diffusion ou de courants de recombinaison. En bref, on peut dire que le coefficient de température du courant de diffusion est de + 1,3 à + 1,6% (augmentation du saut en % pour une élévation de un degré), et ceci aussi bien pour les ions métalliques que pour les molécules et les ions organiques. La variation est beaucoup plus élevée dans le cas de courants cinétiques puisqu'il s'agit de vitesses d'établissement d'équilibres. Nous admettrons avec MEITES⁴⁾ que toute augmentation de saut de plus de + 2% par degré permet de supposer la présence de courants cinétiques.

La nioxime a été préparée dans nos laboratoires par la méthode de E. G. RAUCH, G. F. SMITH, C. V. BANKS & H. DIEHL⁵⁾. F. 186°; microdosage voir ¹⁾. La composition des solutions tampons utilisées est donnée dans le tableau I.

Tableau I. *Composition des tampons*

pH 1,9	50 ml KCl 0,2-n. + 10,5 ml HCl 0,2-n. dilué à 200 ml
3,1	50 ml hydrogénéphthalate K 0,2-m + 20,5 ml HCl 0,2-n. dilué à 200 ml
3,9	50 ml hydrogénéphthalate K 0,2-m + 0,4 ml NaOH 0,2-n. dilué à 200 ml
5,0	50 ml hydrogénéphthalate K 0,2-m + 46 ml NaOH 0,2-n. dilué à 200 ml
7,1	50 ml KH_2PO_4 0,2-m. + 30 ml NaOH 0,2-n. dilué à 200 ml
8,0	50 ml H_3BO_3 0,2-m. + 4 ml NaOH 0,2-n. dilué à 200 ml
9,0	50 ml H_3BO_3 0,2-m. + 21,3 ml NaOH 0,2-n. dilué à 200 ml
10,0	50 ml H_3BO_3 0,2-m. + 43,9 ml NaOH 0,2-n. dilué à 200 ml
10,9	51 ml glycine 0,1-m. + 49 ml NaOH 0,1-n.
12,0	45 ml glycine 0,1-m. + 55 ml NaOH 0,1-n.

³⁾ C. V. BANKS & A. B. CARLSON, *Analyt. chim. Acta* **7**, 291 (1952).

⁴⁾ L. MEITES, *Polarographic techniques*, Interscience publishers, New York 1955, p. 55.

⁵⁾ J. org. Chemistry **10**, 199 (1945).

Les mesures de pH ont été faites avec le pH-mètre BECKMAN H2 et une électrode de verre. Les polarogrammes ont été effectués sur des solutions thermostatées ($\pm 0,1^\circ$), au moyen de l'appareil SARGENT XXI. Nous avons fait varier les pH et la température. Pour préparer les solutions à polarographier on introduit dans un ballon jaugé de 10 ml 1 ml de la solution de nioxime 0,01-m et 2 gouttes de gélatine 0,04%, puis on complète à 10 ml avec la solution tampon. On introduit la solution dans une cuve polarographique et on fait passer un courant d'azote pendant 15 min. Tous les polarogrammes sont effectués dans un intervalle de temps ne dépassant pas 60 min. après la dilution avec la solution tampon.

Les résultats (tableau II) ont permis d'établir les courbes donnant la hauteur des vagues en fonction du pH à trois températures, 20° , 40° et 60° (fig. 1).

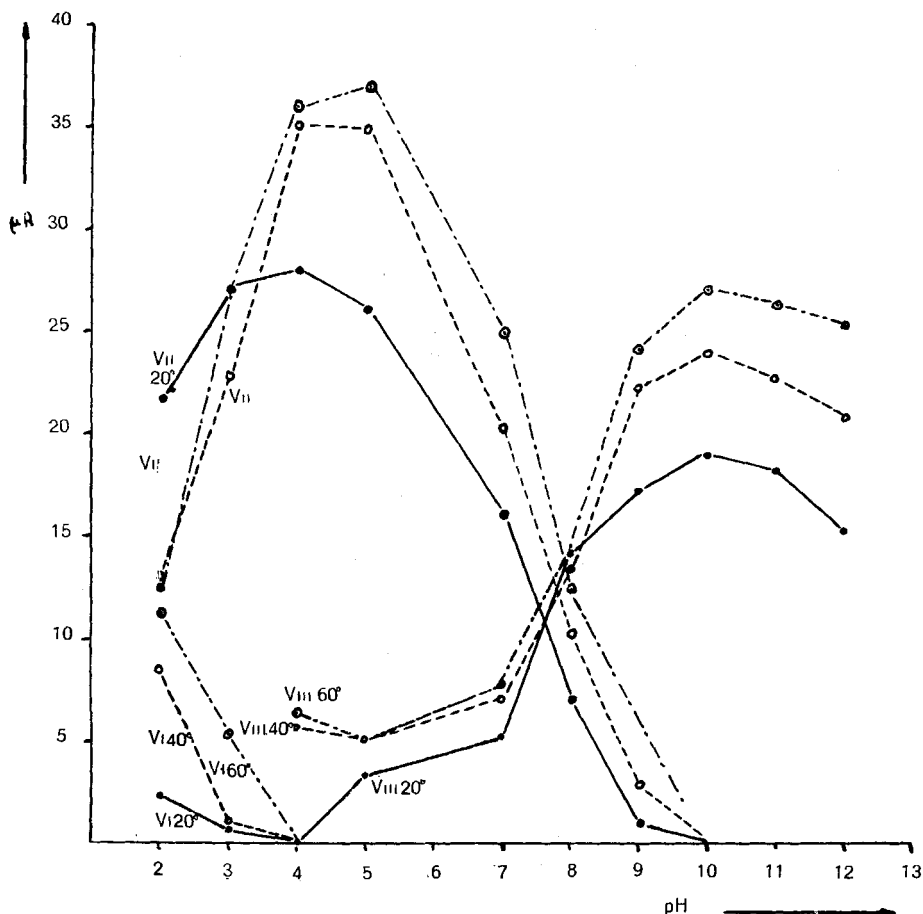


Fig. 1

Allure des courbes obtenues à diverses températures

— courbes obtenues à 20° - - - courbes obtenues à 40°
 - · - courbes obtenues à 60°

L'examen de ces résultats nous conduit aux observations suivantes: L'intersection des courbes V_{II} et V_{III} se fait au voisinage de pH 7,8; elle est peu affectée par la température. On observe pourtant un léger déplacement vers la

droite avec l'élévation de température. Cette dernière ne provoque aucune modification anormale des sauts en milieu alcalin, neutre et jusqu'au pH 5. En milieu acide par contre, les perturbations observées sont dues à des équilibres de tautomérisation lente (voir plus loin).

Tableau II. Influence de la température sur les polarogrammes

pH	Vague V _I			Vague V _{II}			Vague V _{III}											
	20°		40°	20°		40°	20°		40°	60°								
	E _{1/2}	id	E _{1/2}	id	E _{1/2}	id	E _{1/2}	id	E _{1/2}	id								
1,9	0,49	2,2	0,52	8,6	0,53	11,2	0,80	21,6	0,83	13,0	0,88	11,8	—	—	—	—		
3,1	0,58	0,6	0,55	0,8	0,60	5,4	0,85	27,2	0,92	23,6	1,00	27,0	—	—	—	—		
3,9	—	—	—	—	—	—	1,17	28,1	1,19	35,2	1,19	36,2	—	—	1,71	5,8	1,70	6,2
5,0	—	—	—	—	—	—	1,24	26,2	1,24	35,2	1,15	37,0	1,70	3,5	1,71	5,0	1,70	5,0
7,1	—	—	—	—	—	—	1,26	16,0	1,28	20,4	1,31	25,2	1,70	5,4	1,72	7,0	1,71	7,6
8,1	—	—	—	—	—	—	1,23	7,1	1,22	10,2	1,24	12,4	1,63	14,5	1,65	13,6	1,65	14,0
9,0	—	—	—	—	—	—	1,15	1,0	1,32	3,0	—	—	1,56	17,5	1,78	22,4	1,56	24,5
10,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,52	19,2	1,52	24,2	1,50	27,2
10,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,50	18,6	1,50	23,0	1,50	26,8
12,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,49	15,6	1,49	21,0	1,50	25,6

Pour vérifier si l'augmentation de la hauteur des sauts à partir du pH 5 est normale pour les divers intervalles de température, nous allons calculer le coefficient de température rapporté au courant de diffusion à la température supérieure (tableau III). T_c et $T_c\%$ sont donnés par les expressions:

$$T_c = (id_1/id_2)^{1/\Delta T} - 1 \quad \text{et} \quad T_c\% = T_c \cdot 100/id_2,$$

id_1 étant le courant de diffusion à la température T_1 ,
 id_2 étant le courant de diffusion à la température T_2 .

Tableau III. Coefficient de température à divers pH de 20-40° et de 20-60°

pH	Vague V _I		Vague V _{II}		Vague V _{III}	
	20-40°	20-60°	20-40°	20-60°	20-40°	20-60°
	$T_c\%$	$T_c\%$	$T_c\%$	$T_c\%$	$T_c\%$	$T_c\%$
1,9	3,2	2,0	< 1	< 1	—	—
3,1	2,1	9,0	< 1	< 1	—	—
3,9	—	—	0,04	< 0,04	—	—
5,0	—	—	0,08	< 0,08	0,5	0,5
7,1	—	—	0,08	< 0,08	0,2	0,2
8,1	—	—	0,25	< 0,25	< 1	< 1
9,0	—	—	—	—	0,08	0,07
10,0	—	—	—	—	0,07	< 0,07
10,9	—	—	—	—	0,05	0,05
12,0	—	—	—	—	0,10	0,80

Vu la petitesse de $T_c\%$, on peut donc conclure qu'il n'y a très probablement pas de courants cinétiques lors de la réduction polarographique de la nioxime.

Etude de l'influence du temps de goutte sur les polarogrammes. Pour confirmer les conclusions précédentes, nous avons fait varier la surface de la goutte de mercure; en effet⁶⁾, le courant cinétique ne se comporte pas comme le courant de diffusion lors de ce changement. Alors que le premier est proportionnel à la surface de mercure, c'est-à-dire au produit $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$; le rapport $id/m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ reste constant dans le cas d'un courant de diffusion quelle que soit la hauteur du mercure.

Conditions de travail: identiques à celles données à la page 2207, sauf qu'on prélève 0,5 ml de la solution de nioxime au lieu de 1 ml.

Les résultats se trouvent dans le tableau IV.

Tableau IV. *Influence du temps de goutte sur les polarogrammes*

Série	pH	t sec.	m mg/ sec.	Hg mg	$m^{2/3}$	$t^{1/6}$	V _I id	V _{II} id	V _{III} id	$m^{2/3} \cdot t^{1/6}$	$id/m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ V _I	$id/m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ V _{II}	$id/m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ V _{III}
A	1,9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	0,8	10,7	—	1,68	0,475	6,35	—
	1,9	4,2	1,7	8	1,42	1,026	0,9	8,7	—	1,46	0,619	5,96	—
	1,9	7,2	1,1	8	1,06	1,033	0,8	6,3	—	1,10	0,730	5,71	—
B	1,9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	4,0	3,1	—	1,68	2,37	1,85	—
	1,9	4,7	1,7	8	1,42	1,026	3,3	2,9	—	1,46	2,26	1,95	—
	1,9	7,2	1,1	8	1,06	1,033	2,5	2,3	—	1,10	2,27	2,08	—
C	5	3,8	2,1	8	1,64	1,022	—	13,9	2,1	1,68	—	8,58	1,25
	5	4,7	1,7	8	1,42	1,026	—	12,3	1,9	1,46	—	8,45	1,30
	5	7,2	1,1	8	1,06	1,033	—	9,8	1,6	1,10	—	8,90	1,46
D	9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	—	0,5	—	1,68	—	0,30	—
	9	3,0	2,7	8	1,94	1,018	—	—	9,1	1,97	—	—	4,61
	9	4,7	1,7	8	1,42	1,026	—	0,4	—	1,46	—	0,28	—
	9	3,8	2,1	8	1,64	1,022	—	—	8,0	1,68	—	—	4,75
	9	7,2	1,1	8	1,06	1,033	—	0,3	—	1,10	—	0,27	—
	9	6,6	1,3	8	1,19	1,032	—	—	6,3	1,27	—	—	4,95

t est le temps de goutte en seconde; m, la masse de mercure (en mg) qui s'écoule par sec; id, le courant de diffusion. A, C et D correspondent à des mesures faites sans chauffage préalable, B à des mesures faites dans des conditions identiques, mais après chauffage à 60°. Tous les polarogrammes ont été pris à 20°.

Ainsi donc, on observe pour les mesures des séries C et D (milieu alcalin) que le rapport $id/m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ est constant; nous sommes donc bien en présence d'un simple courant de diffusion. Dans le cas de polarogrammes obtenus en milieu acide, immédiatement après la mise en solution de la nioxime et sans chauffage préalable, on observe une variation de ce rapport, mais les équilibres n'étant pas établis, les valeurs obtenues ne sont pas utilisables dans cette étude. Cette instabilité de la nioxime entre les pH 1 et 5 nous a incités à examiner ce phénomène de plus près.

⁶⁾ I. M. KOLTHOFF & J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience, New York 1952, p. 268.

Etude polarographique de la nioxime en milieu acide: influence du préchauffage. Les solutions ont été préparées comme il a été dit à la page 2207, les tampons utilisés sont donnés dans le tableau V, et les résultats, insérés dans le tableau VI. Les polarogrammes sont effectués à 20°.

Tableau V. *Solutions tampon*

pH	Composition de la solution
0,70	solution amenée au pH 0,7 par du HCl
1,02	HCl 0,1 m.
1,42	3 ml glycine 0,1-m. + 7 ml HCl 0,1-m.
1,93	5 ml glycine 0,1-m. + 5 ml HCl 0,1-m.
2,61	7 ml glycine 0,1-m. + 3 ml HCl 0,1-m.
2,93	8 ml glycine 0,1-m. + 2 ml HCl 0,1-m.
3,40	50 ml hydrogénéphthalate de K 0,2-m. + 9,9 ml HCl 0,2-m. dilué à 200 ml.
3,68	9,5 ml glycine 0,1-m. + 0,5 ml HCl 0,1-m.

Tableau VI. *Rôle du pH du temps et du préchauffage sur les polarogrammes*

pH	1		2		3	
	V _I	V _{II}	V _I	V _{II}	V _I	V _{II}
0,70	5,4	0,8	—	—	3,8	0,4
1,02	5,0	6,7	5,6	1,0	5,2	0,9
1,42	3,6	8,7	7,2	1,7	6,5	2,4
1,93	1,5	13,5	7,7	5,4	6,6	5,2
2,61	0,4	22,4	6,1	10,0	4,8	12,5
2,93	—	24,5	4,3	12,8	3,2	14,4
3,68	—	17,2	1,2	12,4	1,5	13,8

- 1 solutions polarographiées 15' après addition du tampon.
- 2 polarographiées après préchauffement de 20' à 70° avec le tampon.
- 3 solutions polarographiées 48 h après addition du tampon.

L'effet de l'échauffement préalable des solutions acides de la nioxime est le même que celui du vieillissement, nous avons donc bien un équilibre s'établissant lentement entre deux formes tautomères, équilibre qu'on atteint plus rapidement lorsqu'on augmente la température. L'équilibre établi, l'intersection des courbes V_I et V_{II} se fait toujours sensiblement au même pH; ainsi, on a obtenu par échauffement préalable 2,08 alors que la solution vieillie donne 2,03. Cette valeur n'est pas en rapport avec les constantes des couples acide-base.

Recherche de la nature de la particule responsable de la précipitation du nickel. Les solutions utilisées sont celles données à la page 2207; en outre, nous avons préparé une solution de chlorure de nickel. Pour la composition des solutions tampon, consulter le tableau V. Selon JOHNSON & SIMMON⁷⁾, la nioxime précipite le nickel quantitativement à partir du pH 3,4; d'autre part, à ce pH,

⁷⁾ W. C. JOHNSON & M. SIMMON, *Analyst* **71**, 554 (1946).

nous sommes encore en présence de la vague V_I dans le cas de solutions vieilles ou préchauffées (fig. 1), mais cette vague n'existe pas sur les polarogrammes de solutions fraîches. Ces considérations nous incitent à effectuer nos essais au pH 3,4.

Dans des ballons jaugés de 10 ml, nous préparons les solutions suivantes :

Solutions	A	B	C	D	E
Nioxime 0,01-m. (ml) . . .	1,0	1,0	1,0	1,0	—
Solution tampon (ml) . . .	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Préchauffage (min) . . .	15'	15'	—	—	—
Cl_2Ni 0,01-m. (ml) . . .	—	1,0	—	—	1,0

et on complète à 10 ml avec la solution tampon pH 3,4.

Le préchauffage des solutions se fait au b-m., les polarogrammes sont obtenus à la température ordinaire après avoir fait passer pendant 10' un courant d'azote. Résultats: voir tableau VII et fig. 2.

Tableau VII.

Solutions	polarographiée immédiat.					polarographiée après 12 h				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
id vague I (μA) . . .	3,0	3,1	—	—	—	2,9	2,3	2,5	—	—
id vague II (μA) . . .	15,0	0,6	24,0	0,8	—	15,2	0,4	15,8	0,5	—
id du Ni (μA) . . .	—	3,7	—	2,2	6,2	—	3,0	—	2,3	6,1
id du Ni \downarrow (μA) . . .	—	2,5	—	4,0	—	—	3,1	—	3,8	—

Les valeurs id du nickel précipité ont été obtenues par différence.

L'examen de ces résultats est intéressant; il conduit aux observations suivantes:

Effet du préchauffage: 1. La vague V_I n'apparaît au pH 3,4 que s'il y a eu préchauffage.

2. Si on compare les polarogrammes A et B (solutions préchauffées) on constate que l'addition de nickel (dans B) fait disparaître presque totalement la vague V_{II} , alors que la vague V_I n'est pas modifiée.

3. Cette conclusion est confirmée par l'examen des courbes C et D. Dans ce cas, comme il n'y a pas eu chauffage préalable, la vague V_I n'apparaît pas et la vague V_{II} est pratiquement supprimée par l'addition de nickel.

Effet du vieillissement (12 h) – (Partie droite du tableau VII): 4. Comme on pouvait s'y attendre, on n'observe pas d'altération de A, alors que dans C la vague V_I apparaît, ce qui est conforme aux observations faites p. 2211.

5. La vague du nickel a diminué en B comme en C. L'explication en est simple; les particules responsables de V_I et V_{II} étant en équilibre, la précipitation du nickel par la forme V_{II} provoque une rupture d'équilibre qui entraîne une nouvelle formation de cette dernière, donc une précipitation correspondante du nickel encore en solution.

Remarque. Nous avons effectué quelques essais pour étudier l'effet des rayons ultraviolets sur la nioxime en solution. En milieu acide (pH 3), ces rayons agissent comme le vieillissement ou l'élévation de température, mais le rapport V_I/V_{II} est plus grand. Pourtant, il diminue après quelques jours pour reprendre la valeur obtenue dans le cas du préchauffage. En milieu alcalin, l'irradiation provoque une destruction irréversible de la nioxime.

Hypothèse sur l'origine des vagues.

Il existe trois formes stéréo-isomériques importantes des dioximes: les formes amphi, anti et syn. On sait d'autre part que le complexe nickel-nioxime est de la forme NiR_2 . On peut supposer que ce dernier est dû à la forme anti et il est probable que la forme syn ne réagit pas avec les ions métalliques. S'il en est ainsi, c'est la particule syn qui doit être à l'origine de la vague V_I , puisque celle-ci, nous l'avons vu, n'est pas éliminée lors de l'addition de nickel. La forme anti donnerait naissance à la vague V_{II} . Quant à la vague V_{III} , elle provient probablement d'un équilibre de la forme syn avec une autre qu'il ne nous a pas été possible de préciser (probablement la forme amphi). On sait qu'elle précipite aussi le nickel. La multiplicité des formes de la nioxime nous fait comprendre pourquoi il n'est pas possible de déterminer par polarographie les constantes acide-base de ce réactif⁸⁾.

RÉSUMÉ

L'étude polarographique de la cyclohexanedione-dioxime (nioxime) montre que celle-ci ne se comporte pas de façon normale. En particulier,

⁸⁾ Pour plus de détails, voir W. HAERDI, thèse N° 1278, Genève.

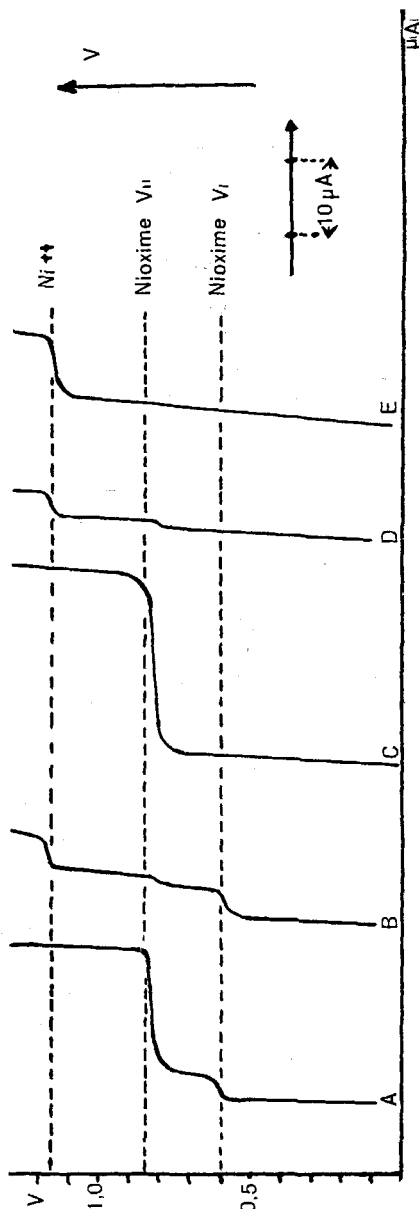


Fig. 2

Allure des vagues polarographiques obtenues avec les diverses solutions fraîchement préparées

les intersections des courbes donnant la hauteur des sauts en fonction du pH ne permettent pas de calculer les constantes acide-base du composé. On montre que les courants cinétiques ne sont pas responsables de ce phénomène, il est dû à l'existence d'équilibres entre formes tautomères, équilibres qui rendent difficile l'interprétation des vagues. L'équilibre entre la forme syn et la forme anti n'existe qu'en milieu acide, et à l'encontre des autres équilibres, il met plusieurs heures pour s'établir à température ordinaire. Il a été en outre possible de montrer que la précipitation du nickel se fait avec deux formes: anti et, probablement, amphi. La forme syn par contre ne forme pas de composé insoluble avec ce métal.

Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique
et de Microchimie, Université de Genève

234. Dielektrische Messungen an Cyclanonen

IV. Cyclobutanon

von R. Arndt¹⁾, Hs. H. Günthard und T. Gäumann

(29. IX. 58)

1. Einleitung

In früheren Mitteilungen^{2) 3)} haben wir über das dielektrische Verhalten von 5-, 6-, 7-, 10- und 13gliedrigen Ringketonen berichtet. Einige niederen Glieder der Cyclanon-Reihe treten im festen Zustand in zwei Phasen auf, wobei die Hochtemperaturphase weitgehend freie Orientierung zeigt. Das Cyclotridecanon³⁾ zeichnete sich durch eine starke Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (DK) der Hochtemperaturphase aus. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über analoge Messungen an Cyclobutanon. Dieses Cyclanon zeigt analog zu Cyclopentanon und Cyclodecanon nur eine feste Phase mit einer DK vom üblichen Wert für organische Festkörper.

2. Experimentelle Angaben

21. *Substanzen.* Benzol: Mit AlCl_3 und HCl thiophenfrei gemacht und in einer Labor-
kolonne über Natrium fraktioniert. Für die diversen Berechnungen wählten wir folgende
Werte: Molekulargewicht 78,108, $\text{DK } \epsilon^{25^\circ} = 2,274^4)$, Dichte bei 25° 0,8737 g/ml⁵⁾.

¹⁾ Die Synthese und die Tieftemperaturmessungen entstammen der Diplomarbeit von R. ARNDT, ETH, Zürich 1956.

²⁾ T. GÄUMANN, U. GUGERLI, C. BÉGUIN & Hs. H. GÜNTHARD, *Helv.* **39**, 132 (1956), im folgenden mit I bezeichnet; T. GÄUMANN, U. GUGERLI & Hs. H. GÜNTHARD, *Helv.* **39**, 145 (1956), im folgenden mit II bezeichnet.

³⁾ T. GÄUMANN, U. GUGERLI & Hs. H. GÜNTHARD, *Helv.* **39**, 702 (1956).

⁴⁾ A. A. MARYOTT & E. R. SMITH, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, National Bureau of Standards Circular 514.

⁵⁾ AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Selected Values of Properties of Hydrocarbons, Table No. 5a.