

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 Mitteilungen²⁾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.

Synthese von Cyclobutanon nach den Angaben von ROBERTS & SAUER⁶⁾: Aus Pentaerythrit wurde über das Tetrabromid Methylencyclobutan hergestellt. Um diesen Kohlenwasserstoff von Isomeren (speziell Spiropentan) zu trennen, wurde eine fraktionierte Destillation in einer 13 × 1220 mm Heligrid PODBIELNIAK-Kolonne und fraktionierte Kristallisation vorgenommen. Als Kriterium für die Abwesenheit von Spiropentan diente die Infrarot-Bande bei 990 cm⁻¹ ⁶⁾ 7). Oxydation mit Perameisensäure ergab das 1-Hydroxymethyl-1-cyclobutanol und nachfolgende Diolspaltung mit Bleitetraacetat das Cyclobutanon. Die Reinigung erfolgte mittels einer Destillation in einer 8 × 610 mm Heligrid PODBIELNIAK-Kolonne, wobei zur Entfernung von Wasser Benzol zugesetzt wurde. Die Reinheit wurde anhand des Infrarotspektrums und des Gas-Chromatogramms kontrolliert. Cyclobutanon ist bei höherer Temperatur instabil und zersetzt sich bei der Destillation langsam. Das Gas-Chromatogramm zeigte nach der Durchführung einer mehrstündigen dielektrischen Messung bei 55° die Anwesenheit zweier tiefersiedender Stoffe, die zusammen aber nicht mehr als 2% der Gesamtmenge ausmachten. Diese Zersetzung bewirkte ein langsames Ansteigen des Verlustwinkels als Funktion der Zeit bei 55°.

22. *Dichtebestimmung.* Die Bestimmung der Dichte des flüssigen Cyclobutanons erfolgte in einem u-förmigen Pyknometer von 1,5 ml Inhalt, das mit Wasser geeicht worden war. Die folgenden Werte wurden gemessen:

$$5^\circ: d = 0,94677 \text{ g/ml}; 25^\circ: d = 0,92621 \text{ g/ml}; 45^\circ: d = 0,90535 \text{ g/ml}.$$

Die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur lässt sich durch die folgende Gleichung approximativ darstellen (in g/ml):

$$d_t = 0,95200 - 1,036 \cdot 10^{-3}t \quad (5^\circ < t < 50^\circ)$$

23. *Bestimmung des Brechungsindex.* Der Brechungsindex bei 25° wurde mit einem PULFRICH-Refraktometer bestimmt: $n_D^{25} = 1,4189$. Dieser Wert stimmt mit Literaturangaben nahezu überein⁸⁾. Mit einem Molekulargewicht von 70,088 berechnen sich daraus ein Molvolumen von 75,67 ml/Mol und eine Molrefraktion $R_D^{25} = 19,11$ ml/Mol.

24. *Messung des Dipolmomentes in Benzol.* Das Dipolmoment wurde nach den üblichen Verfahren bestimmt⁹⁾. Die dabei erhaltenen Daten sind bei 25°:

Konzentrationsbereich	0,8–34 mg/g
Dielektrisches Inkrement	0,928 l/Mol
Steigung der Dielektrizitätskonstante als Funktion der	
Konzentration	11,57 g/g
Steigung der Dichte als Funktion der Konzentration	0,060 g/ml·g/g
$P_{2\infty} =$	174,70 ml/Mol
Partielles Molvolumen bei unendlicher Verdünnung	74,71 ml/Mol
Molrefraktion	18,86 ml/Mol
Dipolmoment	2,76 D

25. *Messung der Dielektrizitätskonstante an homogener Phase als Funktion der Temperatur.* Die Eichung der Apparatur und Messung der Temperaturabhängigkeit beim Cyclobutanon erfolgte nach den in I beschriebenen Methoden. Die experimentell bestimmten Werte sind in der Tabelle zusammengestellt. Da sich Cyclobutanon bei höherer Temperatur

⁶⁾ J. D. ROBERTS & C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 (1949).

⁷⁾ Für die Infrarotspektren in Frage kommender Isomere siehe bei: F. F. CLEVELAND, M. J. MURRAY & W. S. GALLAWAY, J. chem. Phys. **15**, 742 (1947); **16**, 158 (1948); F. L. MOHLER, E. G. BLOOM, L. WILLIAMSON, C. E. WISE & E. J. WELLS, J. Research NBS **43**, 533 (1949); J. D. ROBERTS & C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3192 (1952); R. P. MARIELLA & R. R. RAUBE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 518 (1952); AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Catalog of Infrared Spectral Data, Serial No. 43, 44, 278, 362, 450, 561, 696, 1254.

⁸⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH & R. SKRABAL, Z. Elektrochem. **43**, 282 (1937), geben an $n_D^{20,6} \approx 1,4206$.

⁹⁾ Siehe z. B. J. W. SMITH, Electric Dipole Moments, p. 52, Butterworth Scientific Publications, London 1955.

unter unseren Versuchsbedingungen langsam zersetzte, wurden die Messungen auf Temperaturen unter 55° beschränkt. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind Mittelwerte von Messungen im Frequenzgebiet von 40–400 kHz. Beim Festkörper konnte eine kleine Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante beobachtet werden, indem der Wert von 45 kHz bis 400 kHz um ca. 5% anstieg. Diesem Anstieg ging ein analoger Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit um ca. 100% parallel. Die Ursache hierfür ist uns nicht bekannt. In der Nähe des Smp. wurden die Temperaturintervalle verkleinert und dabei ein Schmelzintervall von –51,1 bis –52,5° bestimmt.

Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten

Temperatur °C	Dielekt. konst. ϵ	spez. Leitfähigkeit (Ohm · cm) ⁻¹	P_D ml/Mol	μ *) D
–75 (s)	1,88	0,0065 · 10 ⁻⁸		
–67 (s)	1,96	0,0083		
–60 (s)	2,12	0,012		
–53 (Unterkühlung)	18,75	0,11		
–51,5 (l)	18,52	0,11		
–40 (l)	17,82	0,16		
–27 (l)	17,00	0,19		
–16 (l)	16,17	0,24		
0 (l)	15,47	0,27		
10 (l)	14,97	0,37		
25 (l)	14,27	0,55	123,3	2,46
33 (l)	13,96	0,61		
44 (l)	13,47	0,69		
55 (l)	12,96	0,71		

*) Nach Theorie von ONSAGER berechnet.

26. *Messung der Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Frequenz.* Analog zu den in II ausgeführten Messungen wurde die Dielektrizitätskonstante von Cyclobutanon im Frequenzgebiet von 40 kHz bis 250 MHz bei 25° bestimmt, wobei Apparatur und Auswertverfahren dieselben waren.

3. Diskussion der Ergebnisse

Cyclobutanon zeigt das normale Verhalten eines Ketons. Das Dipolmoment ist mit 2,76 D (in Benzol) etwas kleiner als das der aliphatischen Ketone. Der gesättigte Vierring scheint, verglichen mit den nächsthöheren Homologen¹⁰⁾, das Dipolmoment nicht wesentlich zu beeinflussen.

Der Festkörper des Cyclobutanons zeigt, im Gegensatz zum sechs- und siebengliedrigen Ringketon, keinerlei Anzeichen freier Orientierbarkeit. Die Dielektrizitätskonstante nimmt mit steigender Temperatur zu, wie dies für einen Festkörper allgemein beobachtet werden kann.

Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ketons zeigt das normale Verhalten einer nicht assoziierenden polaren Flüssigkeit. In der Tabelle sind Polarisation und Dipolmoment bei 25°; wie sie sich nach der Formel von ONSAGER ergeben¹¹⁾, mit aufgeführt. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit

¹⁰⁾ HS. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, *Helv.* **34**, 39 (1951).

¹¹⁾ L. ONSAGER, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).

demjenigen der höheren Homologen. Unter Annahme eines verschwindenden COLE-Parameters lässt sich die dielektrische Relaxationszeit aus den etwas unsicheren Leitfähigkeitsmessungen bei höheren Frequenzen schätzen. Sie beträgt bei 25° 12 μsec und ist damit in derselben Grössenordnung wie bei den nächsthöheren Homologen²⁾:

Cyclobutanon (l), 25° . . .	12 μsec	Cyclohexanon	15 μsec
Cyclopentanon	10 μsec	Cycloheptanon	13 μsec

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Gesuch Nr. 721).

SUMMARY

The dielectric behavior of solid and liquid cyclobutanone in the frequency range from 40 kcps to 250 Mcps at temperatures between -75° and $+55^\circ$ C has been investigated. The substance melts at -52° C and shows no indication of free orientation in the solid state. The dipole moment, calculated from the liquid phase dielectric constant by ONSAGER's theory agrees reasonably with the DEBYE theory value determined from benzene solutions. The relaxation time at 25° in the liquid state is approximately the same as for the next higher homologues.

Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

235. Spektropolarimetrie organischer Verbindungen I. Automatisches Spektropolarimeter für das Ultraviolett und das sichtbare Gebiet

von Th. Bürer, M. Kohler und Hs. H. Günthard

(29. IX. 58)

1. *Einleitung.* Die heute gebräuchlichen Spektropolarimeter für das UV. und das sichtbare Gebiet basieren zu einem grossen Teil auf dem Halbschattenprinzip im weitesten Sinn. Dieses besteht in einem Vergleich zweier Lichtintensitäten, wie sie z. B. entstehen, wenn in einem System aus Analysator und Polarisator der eine dieser beiden aus der Dunkelstellung (gekreuzte Nicols) um einen bestimmten Winkel nach links bzw. rechts gedreht wird.

Es existieren heute eine Anzahl Geräte, die – wenn auch in beschränktem Drehbereich – eine hohe Messgenauigkeit erlauben. Diese Polarimeter sind nicht konstruiert zur Ermittlung des Drehvermögens als kontinuierliche Funktion der Wellenlänge, sondern es wird dabei das Drehvermögen bei bestimmten Wellenlängen visuell, photographisch oder photoelektrisch gemessen¹⁾. Die

¹⁾ W. HELLER, Polarimetry; WEISSBERGER, Technique of Org. Chemistry, Bd. I, p. 1508 bis 1603 (Interscience Publishers, New York 1949). – J. P. MATHIEU, *Activité optique naturelle*; S. FLÜGGE, *Handbuch der Physik*, Bd. 28, p. 343 bis 351 (Springer, 1957). – E. W. FOLTZ, A. E. LIPPMANN & C. DJERASSI, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 4354 (1955). – H. WENKING, *Zeiss-Mitteilungen* 1, 155 (1958); *Z. Instrumentenkunde* 66, 1 (1958).