

de la liaison dative $C=O \rightarrow TiCl_4$ doit bien se traduire par une augmentation de la fréquence 1225 cm^{-1} de l'acétone (CASSIMATIS²²).

Nos résultats actuels prouvent l'existence de composés stœchiométriques des benzoates de méthyle avec $TiCl_4$. Ils montrent aussi qu'il n'est pas permis d'interpréter par la formation d'une double liaison $C=C$ la fréquence nouvelle des composés d'addition des esters vers $1550\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, puisque cette hypothèse ne saurait être admise pour les esters benzoïques. Ces résultats prouvent également qu'il n'est pas possible d'envisager pour ces composés à l'état solide une structure ionisée, telle que celle que l'on a signalée plus haut pour $[(CH_3)_3C_6H_2CO]^+ [2 TiCl_4, Cl]^-$, puisque la fréquence caractéristique des ions acylium (2200 cm^{-1}) est ici absente.

Nous exprimons notre reconnaissance au BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, de Genève, dont l'un de nous (D. C.) était boursier au moment des présentes recherches. Nous remercions M. le Dr M. HÄRING (SIEGFRIED & Co., Zofingue) de l'aimable remise d'un échantillon de $(CH_3)_2\text{-}2,6\text{-}C_6H_4\text{-COCl}$. Enfin, nous tenons à remercier M. le Dr P. GAGNAUX de ses conseils expérimentés.

SUMMARY

The authors have prepared the following compounds: $C_6H_5COOCH_3, TiCl_4$; $2\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4COOCH_3, TiCl_4$; $2,6\text{-}(CH_3)_2\text{-}C_6H_3COOCH_3, TiCl_4$; $2,4,6\text{-}(CH_3)_3\text{-}C_6H_2COOCH_3, TiCl_4$.

The infrared spectra of these complexes show a lowering of the $\omega(C=O)$ stretching frequency by some 155 cm^{-1} and an increase in the antisymmetrical frequency $\omega(\phi\text{-}C\text{-}O)$ (relative to the free ligands). This is consistent with a coordination bonding between the donor metal atom and the oxygen atom of the aromatic ester as acceptor (part III).

The methods of synthesis of $C_6H_5COOCH_3$ and of sterically hindered $2,4,6\text{-}(CH_3)_3\text{-}C_6H_2COOCH_3$ are discussed (part I), and a preparation of these compounds from methanol and $C_6H_5COCl, TiCl_4$ or $[(CH_3)_3C_6H_2CO]^+ [2 TiCl_4, Cl]^-$ is described. The yield was high in both esterifications.

Attempts to prepare *t*-butyl-benzoate and *t*-butylmesitoate by the same method have failed.

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Genève

12. Ultraviolett-Absorptionsspektren von Isoprenverbindungen im nahen SCHUMANN-Gebiet

von C. v. Planta

(18. XI. 61)

Es ist bekannt, dass das Elektronensystem der isolierten Doppelbindung im SCHUMANN-Gebiet absorbiert. Der $\partial^2\pi^2 - \partial^2\pi\pi^*$ -Übergang von Äthylen gibt Anlass zu einer starken Absorptionsbande bei 1600 \AA^1). Die Substitution der Äthylenbindung hat eine mit steigendem Substitutionsgrade grössere Verschiebung gegen längere Wellenlängen zur Folge²⁾.

¹⁾ R. S. MULLIKEN, Rev. mod. Physics 14, 265 (1942).

²⁾ D. W. TURNER, J. chem. Soc. 1959, 30.

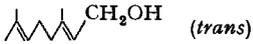
Verschiedene Autoren haben die Absorption der isolierten Doppelbindung in organischen Molekeln in Lösung untersucht^{2) 3)}.

In der folgenden Arbeit wurde diese Absorptionsbande der aliphatischen isolierten 3fach substituierten Doppelbindung, die in vielen Naturstoffen (Terpenen) vorkommt, gemessen. Es zeigte sich dabei, dass die Beiträge der einzelnen isolierten Doppelbindungen zum molaren Extinktionskoeffizienten additiv sind.

Experimentelles. – Zur Aufnahme von Absorptionsspektren im SCHUMANN-Gebiet wurde ein evakuierbares Gitterspektrometer mit photoelektrischer Impulsregistrierung gebaut⁴⁾. – Die Absorptionszelle mit Suprasil-Quarzfenstern und einem Distanzring aus Gold hatte eine Dicke von 0,0275 cm. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan für Ultraviolett-spektroskopie (MERCK) verwendet. Dieses zeigte ohne vorherige Reinigung bis 1850 Å keine messbare Absorption in 0,0275 cm Schichtdicke.

Messergebnisse. – Tabelle 1 zeigt die gemessenen λ_{max} - und ϵ -Werte einiger isoprenoider Verbindungen mit n dreifach substituierten Doppelbindungen.

Tabelle 1. Die UV.-Absorptionsmaxima von isoprenoiden Verbindungen im Vakuum

Verbindung	Struktur	n	λ_{max} (Å)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\frac{\epsilon \cdot 10^{-4}}{n}$
Phytol		1	1980	0,910	0,910
Nerol		2	1950	1,75	0,88
Geraniol		2	1950	1,75	0,88
Squalen		6	1950	5,18	0,86
Lycopersen		8	1955	7,39	0,92
Solanesol		9	1965	8,08	0,90

Die mittlere quadratische Abweichung von dem aus dieser Reihe berechneten Mittelwert für $\epsilon \cdot 10^{-4}/n = 0,892$ beträgt 1 Prozent. Die Messgenauigkeit der einzelnen ϵ -Werte beträgt ebenfalls 1 Prozent. Daraus kann man schließen, dass die Extinktionskoeffizienten dieser Verbindungen sich additiv aus den Anteilen der einzelnen Isopreneinheiten zusammensetzen.

Cis,trans-Isomerie an der Isoprendoppelbindung hat weder auf die Lage noch auf die Intensität des Absorptionsmaximums einen Einfluss, wie das Beispiel von Geraniol und Nerol zeigt.

In der Tabelle 2 sind die mit dem gleichen Instrument gemessenen Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der Maxima von 4 tertiären Terpenalkoholen angegeben. Die Absorptionskurven dieser Verbindungen sind die Summe der Absorptionskurven der einzelnen Elektronensysteme von mono- und trisubstituierten Doppelbindungen. Zur Messung des Einflusses der Vinylgruppe wurde das kurzwellige UV.-Spektrum

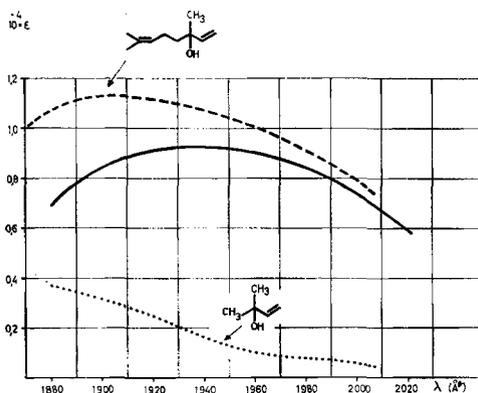
³⁾ K. STICH, G. ROTZLER & T. REICHSTEIN, *Helv. 42*, 1480 (1959); J. R. PLATT & H. B. KLEVENS, *Rev. mod. Physics 16*, 182 (1944).

⁴⁾ C. v. PLANTA, *Helv. physica Acta 34*, 394 (1961).

von Methylbutenol aufgenommen. Seine Absorptionskurve zeigt einen Anstieg unterhalb des Absorptionsmaximums der trisubstituierten Doppelbindung (s. Fig.). Durch die Vinylgruppe wird somit eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der Terpenalkohole nach kleineren Wellenlängen sowie eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten verursacht (s. Fig.). Durch Differenzbildung der Absorptionskurven der Terpenalkohole mit der Absorptionskurve der Vinylgruppe erhält man die von den

Tabelle 2. Die UV.-Absorptionsmaxima von Terpenalkoholen im Vakuum

Verbindung	Struktur	n	λ_{max} (Å)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ_{max}^* (Å)	$\epsilon^* \cdot 10^{-4}$	$\frac{\epsilon^* \cdot 10^{-4}}{n}$
Linalool		1	1910	1,12	1945	0,92	0,92
Nerolidol		2	1920	2,06	1945	1,86	0,93
Geranyl- linalool		3	1930	3,04	1945	2,85	0,95
Geranyl- nerolidol		4	1940	3,90	1945	3,65	0,92



UV.-Absorptionskurven von ungesättigten tertiären Terpenalkoholen

- Absorptionskurve $\epsilon(\lambda)$ von Linalool
 Absorptionskurve $\epsilon(\lambda)$ von Methylbutenol
 ——— Differenzabsorptionskurve $\epsilon^*(\lambda)$

trisubstituierten isolierten Doppelbindungen verursachte Absorption (s. Fig. für Linalool). In der Tabelle 2 sind die Maxima der so entstandenen Differenzabsorptionskurven (λ_{max}^* , ϵ^*) angegeben. Der auf eine Isopreneinheit bezogene Absorptions-

koeffizient ($\varepsilon^* \cdot 10^{-4}/n$) stimmt gut mit den in der Tabelle 1 angegebenen Werten überein.

Diese Messungen zeigen, dass zwischen den Elektronensystemen von Doppelbindungen, die durch 3 und mehr Einfachbindungen voneinander getrennt sind, keine Wechselwirkung vorhanden ist, da ihre Extinktionskoeffizienten additiv sind.

In der Vakuum-UV.-Spektroskopie besitzt man daher eine Methode zur genauen Bestimmung der Anzahl von isolierten Doppelbindungen in einer aus Isopreneinheiten aufgebauten Verbindung.

SUMMARY

The UV. spectra of several isoprenoid compounds measured with a vacuum grating spectrometer are reported. The additivity of the molar extinction coefficients of molecules containing several isolated trisubstituted aliphatic double bonds is shown.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AG., Basel

13. Spectres RAMAN et spectres d'absorption IR. de quelques oléfines ozonées II. Compléments¹⁾

par E. Briner, Mme C. Christol, H. Christol et S. Fliszár

(29 XI 61)

Les compléments que nous apportons concernent :

I) La confrontation des spectres du produit d'ozonation du *trans*-stilbène et d'un ozonide du stilbène de F. 97°.

II) La confrontation de différentes mesures se rapportant à l'intensité de la raie RAMAN due à la vibration de valence de la double liaison éthylénique du fumarate et du cinnamate d'éthyle après ozonation.

I. – Les précédentes mesures RAMAN¹⁾ du produit d'ozonation du *trans*-stilbène ont mis en évidence la présence (à côté de celle d'un ozonide) d'aldéhyde benzoïque caractérisé par la vibration de valence du groupe carbonyle (correspondant à la raie dite «carbonyle») à 1702 cm⁻¹, comme l'avaient auparavant démontré des mesures d'absorption IR.²⁾ En revanche, dans la région 1000–1100 cm⁻¹, où en absorption IR. se manifeste une forte bande caractéristique de l'ozonide (à 1055 cm⁻¹ environ), on n'a relevé aucune raie RAMAN suffisamment nette et l'on a conclu que la vibration correspondant à cette bande n'est pas active en RAMAN.

¹⁾ Cf. précédent mémoire: E. BRINER, Mme C. CHRISTOL, H. CHRISTOL & S. FLISZÁR, *Helv.* 44, 1088 (1961).

²⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, *Helv.* 39, 1446 (1956); *C. r. hebdomadaire des séances Acad. Sci.* 243, 630 (1956); E. DALLWIGK & E. BRINER, *Helv.* 39, 1826 (1956).