

2. la pellicule superficielle n'échange plus, ou n'échange que très lentement, le zinc combiné qu'elle contient avec les ions dissous;

3. la vitesse d'activation d'une lame de zinc doit correspondre à la vitesse de formation de cette pellicule bloquant les centres actifs d'échange;

4. les ions zinc ne se déposent pas spontanément, ou se déposent en tout cas beaucoup moins que les ions argent, sur l'or et le platine;

5. dans les conditions habituelles des macro- et des microdosages, l'électrolyse précipite sur le platine ou sur le cuivre le 98 % et plus des ions zinc contenus dans la solution, en laissant toutefois à l'état dissous une fraction de ceux-ci constante pour un potentiel donné, même lorsque ce potentiel est bien supérieur au potentiel théoriquement nécessaire pour un dépôt plus complet;

6. l'électrolyse permet de séparer du zinc un cuivre contenant moins de 10^{-15} gr. de zinc par gr. de cuivre;

7. aux très grandes dilutions, l'équation de *Nernst* ne paraît plus valable pour les ions zinc.

Des recherches sont poursuivies sur ces questions.

Nous exprimons nos remerciements au Directeur de l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, M. le Prof. *Scherrer*, et à M. le Dr *Preiswerk* du même Institut, ainsi qu'à la Direction de l'Institut du Radium à Genève, pour les produits qu'ils ont aimablement mis à notre disposition.

Laboratoire de chimie physique de l'Ecole Polytechnique
de l'Université de Lausanne.

95. Veilchenriechstoffe.

27. Mitteilung¹⁾

Infrarotspektren in der Iron- und Jonon-Reihe

von H. Günthard und L. Ruzicka.

(7. II. 48.)

Die vorliegende Abhandlung ist die erste aus einer Untersuchungsreihe, in welcher die Anwendung der Infrarotspektroskopie auf die in unserem Laboratorium bearbeiteten organischen Körperklassen untersucht wird. Dabei soll die Frage geprüft werden, ob die auf Grund der Untersuchung einfacher Verbindungen ermittelten charakteristischen Gruppenfrequenzen auch bei komplizierten Verbindungen noch unverändert Geltung besitzen. Insbesondere wird es uns interessieren, wie weit die Konstitution einer Verbindung von

¹⁾ 26. Mitt. Helv. **31**, 422 (1948).

Einfluss ist auf die Lage der charakteristischen Frequenzen bestimmter Gruppen, denen solche Frequenzen zugeordnet worden sind. Diese Zuordnungen sind hauptsächlich an einfachen aliphatischen, seltener alicyclischen Verbindungen vorgenommen worden.

Die Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer* Infrarot-Spektrographen aufgenommen¹⁾. Alle Substanzen wurden in flüssigem Zustand bei Zimmertemperatur spektroskopiert. Die Schichtdicken betrugen in der Regel 0,10 mm; in Gebieten starker Absorption wurden zum Zwecke einer besseren Auflösung zudem Aufnahmen mit 0,02 mm gemacht. In den Figuren 1—12 beziehen sich die untern Kurven auf die Schichtdicke 0,10 und die obern Kurven bzw. Kurventeile auf die Schichtdicke 0,02 mm. Auf den Abszissen sind die Frequenzen in Wellenzahlen angegeben und auf den Ordinaten die Durchlässigkeit (Transmission) in Prozent²⁾.

Bei 800, 1200, 1800 cm^{-1} betrug die spektrale Spaltweite 3 bzw. 5 und 15 cm^{-1} . Der Fehler in der Frequenzmessung beträgt auf dem ganzen Bereich ca. $\frac{1}{2}\%$ (d. h. bei 1000 $\text{cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Die Messung der Durchlässigkeit ist bei 700 cm^{-1} auf 10%, bei 1100 auf 5% und bei 1400—1800 auf ca. 10% genau. Der Einfluss des immer mitbeobachteten Wasserspektrums im Gebiete 1400—1800 cm^{-1} auf die Durchlässigkeit ist abgezogen; dagegen wurde in keinem Teil des Frequenzgebietes um die „falsche Energie“ (false energy) korrigiert; sie betrug im Mittel 5%.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Infrarot-Spektren stammen von 3 Substanzgruppen. Die Gruppe I sind Verbindungen mit der semicyclischen Methylengruppe, die für das γ -Iron bzw. Dihydro- γ -jonon typisch ist. Der Gruppe II gehören Verbindungen an mit der für das β -Iron bzw. β -Jonon charakteristischen Doppelbindung im Ringe, und die Gruppe III wird schliesslich von Verbindungen des α -Iron- bzw. α -Jonon-Typus gebildet.

Die Spektren der 12 Substanzen der Gruppen I—III sind in den 12 *Figuren* auf den Seiten 644/645 dargestellt. In der gleichen Reihenfolge wie in den *Figuren* sind einige Einzelheiten der Spektren in der doppelseitigen *Tabelle* auf den Seiten 646/647 wiedergegeben. Der Zweck dieser *Tabelle* ist, die Beurteilung der charakteristischen Gruppenfrequenzen zu erleichtern.

R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel und *W. van Zand* ³⁾, *Sutherland* und *Sheppard*⁴⁾ und *Thompson*⁵⁾ haben in der Literatur Zuordnungen angegeben, die auf die Doppelbindungen in den vor-

¹⁾ Die Mittel zur Anschaffung dieses Apparates verdanken wir der *Rockefeller Foundation* in New York. Ferner danken wir der *Robert Gnehm-Stiftung* in Zürich, die einen Besuch von Dr. *W. Thomson* aus Oxford in unserem Laboratorium ermöglicht hat. Herr Dr. *W. Thomson* hat uns bei dieser Gelegenheit mit seinen zahlreichen Ratschlägen viel geholfen.

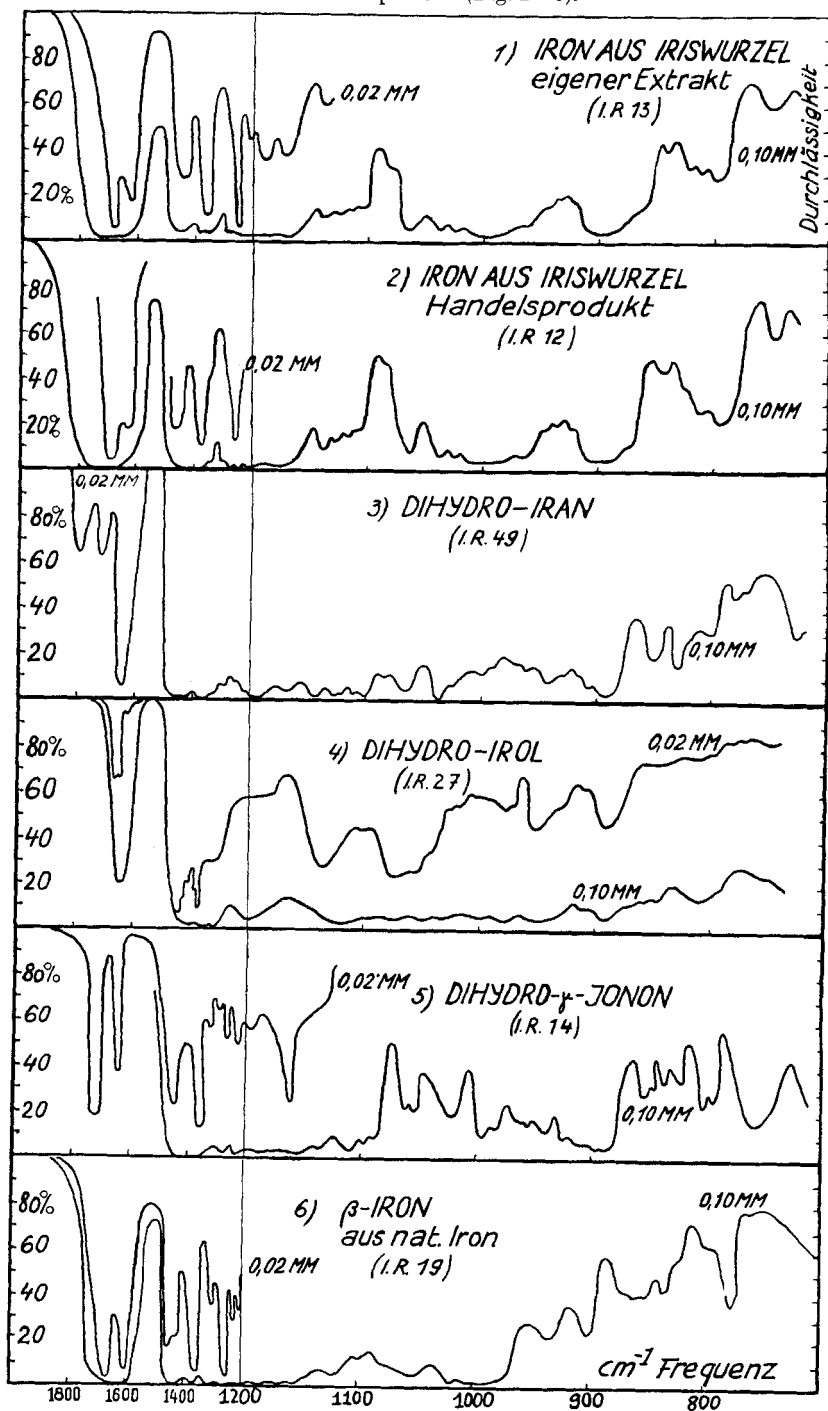
²⁾ Durchlässigkeit (angegeben in den Kurven): Verhältnis der Intensität des durchgehenden zum einfallenden Licht in Prozent. Die Absorption (angegeben in der *Tabelle*) ist die Ergänzung der Durchlässigkeit auf 100%.

³⁾ *Infrared Spectroscopy, Industrial Application and Bibliography*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1944, Vgl. besonders Seiten 100 und 101. Die Autoren geben keine Frequenzen unter 1000 cm^{-1} an.

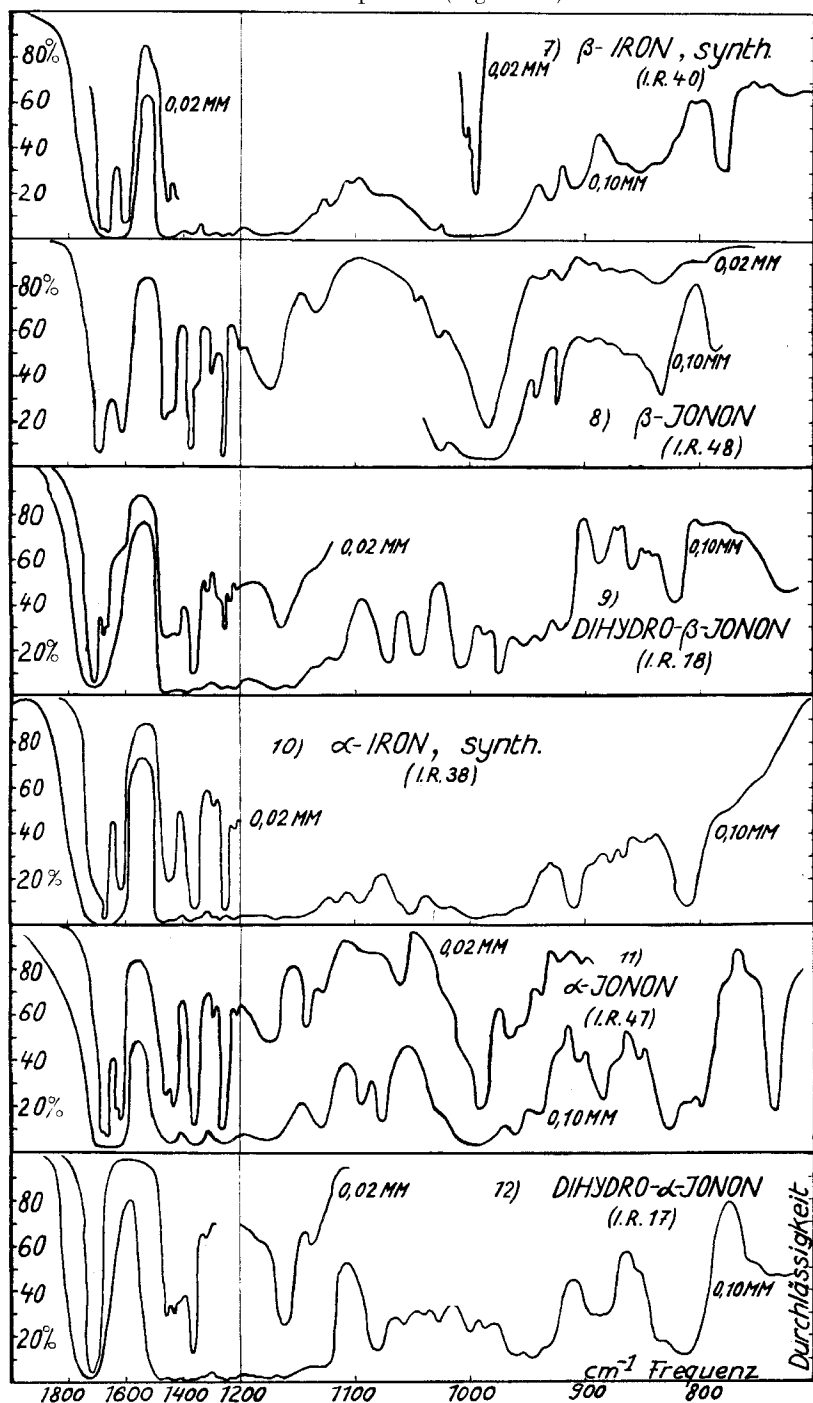
⁴⁾ *Sutherland* und *Sheppard*, Soc. 1947, 1540.

⁵⁾ *Thompson* und *Torkington*, Proc. Roy. Soc. A. 184, 13 (1945).

Infrarot-Spektren (Fig. 1—6).



Infrarot-Spektren (Fig. 7—12).



Laufende Nummer	Gruppe:		>C=CH ₂ aliph. u. semicycl.; >C=CH— cycl.; —CH=CH— cycl.				>C=CH— aliph. und cycl.			
	Schwingungsmodus:		δ (CH)		ν (C=C)		δ (CH)		ν (C=C)	
	Frequenzen und Absorption:		ca. 890		ca. 1645		ca. 820		ca. 1675	
			cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%
I, 1	Iron, nat. (eigene Extraktion)		888– 905	98	—	—	810 822	58 56	1665– 1700	94
2	Iron, nat. (Handelsprodukt)		888– 905	97	—	—	814 823	74 64	1665– 1700	96
3	Dihydro-iran (aus nat. Iron)		892	98	1640	94	830	85	—	—
4	Dihydro-irol (aus nat. Iron)		892	96	1640	92	815	88	—	—
5	Dihydro-jonon (aus Ambrein)		890	95	1640	92	805 822	76 64	—	—
II, 6	Iron (aus nat. Iron)		909	76	—	—	830	57	1675– 1690	96
7	β -Iron, synth.		908	82	—	—	830	74	1670– 1690	98
8	β -Jonon		892	58	—	—	830	68	1672– 1692	98
9	Dihydro- β -jonon		886	44	—	—	820	62	1675 1690	72 75
III, 10	α -Iron, synth.		880 895	72 74	—	—	812	90	1670– 1690	95
11	α -Jonon		882	78	—	—	825	90	1672	95
12	Dihydro- α -jonon		885	69	—	—	815 835	86 80	1690– 1725	95
IV, 13	Raman - Spektren (Naves)	α -Jonon	877	10	—	—	806	20	1668 breit	98
14		Iron, nat.	870 883	10 10	—	—	—	—	1665 breit	98
15		Dihydro-irol	875	5	—	—	803	15	1672 breit	98

—CH=CH— aliph.				—CO—CH ₃		> C=O		Gruppe	Laufende Nummer	Nr. in unserer Kartothek
δ (CH)		ν (C=C)		δ (CH)		ν (C=O)		Schwingungs- modus		
ca. 970		ca. 1620		ca. 1170		ca. 1720		Frequenzen und Absorption		
cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%			
960 994	92 98	1620	87	1170	98	1665– 1700	94	Iron nat.	I, 1	13
962 992	94 96	1612	84	1173	98	1665– 1700	96	Iron nat.	2	12
960 998	85 87	—	—	1162	95	(1720)	(35)	Dihydro- iran	3	49
950 980 1000	95 96 95	—	—	—	—	—	—	Dihydro- irol	4	27
960 983 996	82 86 92	—	—	1164	98	1720	98	Dihydro- γ -jonon	5	14
975– 1005	98	1608	94	1170	98	1675– 1690	96	β -Iron (aus nat. Iron)	II, 6	19
975– 1005	98	1610	95	1175	98	1675– 1690	95	β -Iron synth.	7	40
970– 1005	98	1606	98	1175	97	1672– 1692	92	β -Jonon	8	48
975 990	90 74	—	—	1170	98	1715	95	Dihydro- β -jonon	9	18
970 995	94 98	1615	85	1170	98	1670– 1690	88	α -Iron synth.	III, 10	38
963 990	94 98	1615	86	1175	96	1690	92	α -Jonon	11	47
962 988 1000	90 82 83	—	—	1170	98	1690– 1725	95	Dihydro- α -jonon	12	17
940–60 995	15 20	1616	98	1188	12	1668 breit	98	α -Jonon	IV, 13	Raman- Spektren (Naves)
955 995	10 15	1620 breit	98	1202	20	1665 breit	98	Iron, nat.	14	
960 976	40 45	—	—	1172	5	1672 breit	98	Dihydro- irol	15	

liegenden Verbindungen Anwendung finden können. Die diesen Zuordnungen entsprechenden Zahlen haben wir in der doppelseitigen Tabelle für die Gruppen $>\text{C}=\text{CH}_2$ (Typus I, γ -Iron), $>\text{C}=\text{CH}-$ (Typus III, α -Iron), $-\text{CH}=\text{CH}-$ (Doppelbindung bei allen in der Seitenkette ungesättigten Verbindungen der Iron- und Jonon-Reihe), und $>\text{C}=\text{O}$ (die in allen Verbindungen, ausgenommen 3 und 4, vorkommen) im Kopf der Tabelle aufgenommen. Für jede der Doppelbindungen gibt es eine charakteristische Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{C})$ und $\nu(\text{C}=\text{O})$. Jeder Atomgruppe, die noch mindestens ein Wasserstoffatom enthält, ist eine $\delta(\text{CH})$ -Schwingung zugeteilt. In der ersten horizontalen Zahlenreihe der Tabelle sind diese δ - und ν -Frequenzen angeführt.

Für die Ringdoppelbindung des β -Iron-Typus (Typus II) $>\text{C}=\text{C}<$ sind uns keine Zuordnungen bekannt. Wir haben daher versucht, die $-\text{CH}=\text{C}<$ zukommende ν -Schwingung auch $>\text{C}=\text{C}<$ zuzuschreiben.

Die für den Vergleich in Betracht kommenden Frequenzen samt Absorption¹⁾ der Substanzen 1—12 sind in der Tabelle versuchsweise den charakteristischen Gruppenfrequenzen zugeordnet. Die Beurteilung der Intensität einer solchen Schwingung kann nicht allein anhand dieser Absorption geschehen, es muss dazu der Verlauf des Spektrums an der betreffenden Stelle mitberücksichtigt werden (Breite und Kontur der Bande).

Die Diskussion der Zuordnung der beobachteten Frequenzen wird gruppenweise vorgenommen.

Typus I (γ -Iron-Typus). Ein Vergleich der Zahlen der beiden untersuchten Präparate des natürlichen Irons²⁾ (Nr. 1, Nr. 2) zeigt Übereinstimmung der Frequenzen innerhalb der Fehlergrenzen, wie es auf Grund der chemischen Beweisführung der Identität der beiden Präparate zu erwarten war. Die für die CH_3CO -Gruppe erwartete $\delta(\text{CH})$ -Schwingung wurde bei den beiden natürlichen Iron-Präparaten wie auch bei allen anderen an der richtigen Stelle gefunden (1170 cm^{-1}). Ebenso lagen die $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen für $-\text{CH}=\text{CH}-$ an der erwarteten Stelle (970 bzw. 1620 cm^{-1}). Bemerkenswert ist aber, dass die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei 1720 cm^{-1} nicht auftrat; dafür trat aber eine breite, intensive Bande von 1665 — 1700 cm^{-1} auf, die wir nicht auflösen konnten. Auch die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Frequenz der semicyclischen Methylengruppe (bei ca. 1645 cm^{-1}), die dem zu 75% in den beiden Iron-Präparaten enthaltenen γ -Iron zukommt, wurde nicht beobachtet, wohl aber die derselben Gruppe zugeschriebene $\delta(\text{CH})$ -Schwingung bei ca. 890 cm^{-1} mit starker Intensität. Die breite Bande bei 1665 — 1700 cm^{-1} kann nicht allein auf

¹⁾ Vgl. Anm. 2 auf Seite 643.

²⁾ Helv. **31**, 258 (1948), wo obige Nr. 1 als „Präparat 2“ und obige Nr. 2 als „Präparat 4“ beschrieben sind.

das im natürlichen Iron zu 20 % enthaltene α -Iron zurückzuführen sein, da die dadurch hervorgerufene Absorption weit kleiner sein müsste (vgl. die betreffende Bande bei α -Iron und α -Ironon Nr. 10 und Nr. 11). Man muss daher diese breite Bande als eine Folge der Anordnung der Doppelbindungen im γ -Iron ansehen (einschliesslich der CO-Gruppe). Die Wahrscheinlichkeit der Beteiligung der CO-Gruppe am Zustandekommen dieser Bande ergibt sich auch aus ihrer Verbreiterung bis 1700 cm^{-1} und ihrer grossen Intensität¹⁾. Ein Hinweis für die Richtigkeit dieser Interpretation geben die Spektren des Dihydro-irans²⁾ (Nr. 3), des Dihydro-irols³⁾ (Nr. 4) und des Dihydro- γ -jonons⁴⁾ (Nr. 5), bei denen die Doppelbindung der Seitenkette hydriert ist. Daher tritt auch die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Frequenz beim Dihydro- γ -jonon an der richtigen Stelle mit grosser Intensität auf⁵⁾ (1720 cm^{-1}).

Das bemerkenswerteste Merkmal der drei erwähnten Dihydroverbindungen ist das Auftreten der intensiven $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1640 cm^{-1} , die von der auch beim nat. Iron vorkommenden intensiven $\delta(\text{CH})$ -Frequenz bei ca. $880\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ begleitet ist. Beim Dihydro- γ -jonon, das praktisch zu 100 % die semicyclische Doppelbindung enthält, sind die erwähnten Frequenzen sicher dieser Doppelbindung zuzuschreiben. Beim Dihydro-irol und Dihydro-iran, die nur zum Teil³⁾ aus der γ -Form bestehen, muss die 1640 cm^{-1} -Bande nicht nur der semicyclischen, sondern auch der cyclischen Doppelbindung zugeordnet werden. Es war übrigens schon bekannt, dass Verbindungen mit so verschiedenartiger Lage der Doppelbindungen wie α -Pinen, β -Pinen, α -Terpineol, Dipenten und Terpinolen die gleiche Infrarotfrequenz von ca. 1645 cm^{-1} zeigen⁶⁾.

Typus II (β -Iron-Typus). Hervorzuheben ist die vollständige Übereinstimmung der Spektren des durch Isomerisierung aus natürlichem Iron gewonnenen β -Irons⁷⁾ (Nr. 6) und des syn-

¹⁾ In Übereinstimmung damit steht die Verschiebung der für die Doppelbindung und die Ketogruppe charakteristischen Infrarotfrequenzen des Mesityloxyds, die bei ca. 1627 und ca. 1690 cm^{-1} (statt ca. 1675 und ca. 1720) liegen. Vgl. das Buch von R. B. Barnes und Mitarbeiter, S. 81.

²⁾ Helv. **31**, 160 (1948).

³⁾ Hergestellt von Herrn Dr. C. F. Seidel nach Naves und Bachmann, Helv. **30**, 2229 (1947). Nach der beim Ozonisieren entstehenden Menge Formaldehyd sind in diesem Präparat ca. 20% Dihydro- γ -irol anwesend (vgl. die Methodik in Helv. **31**, 257 [1948]). Bei der Reduktion des Ions mit Natrium und Alkohol tritt also zum grossen Teil Isomerisierung der γ -Form ein.

⁴⁾ Helv. **31**, 293 (1948).

⁵⁾ Die sehr schwache 1720 -Bande beim Dihydro- γ -iran ist auf Verunreinigung durch geringe Mengen Dihydro- γ -iron zurückzuführen, die innerhalb der Fehlergrenzen der Elementaranalyse des Präparates liegen.

⁶⁾ Vgl. das Buch von R. B. Barnes u. Mitarb., Seiten 100 und 101.

⁷⁾ Präparat 10 [Helv. **31**, 260 (1948)].

thetischen β -Irons¹⁾ (Nr. 7). Nicht nur Frequenzen und Absorption, sondern auch der ganze Verlauf der Spektren (vgl. Fig. 6 und 7) stimmen gut überein, was als weiterer Beweis für die Identität der beiden β -Iron-Präparate zu bewerten ist. Weiter sei bemerkt, dass die Lage der den Doppelbindungen zugeschriebenen Absorptionsbanden beim β -Jonon²⁾ (Nr. 8) und β -Iron fast innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe ist. Dagegen unterscheiden sich die Spektren des β -Irons und β -Jonons in Banden, die bisher nicht einzelnen Gruppen zugeordnet worden sind; z. B. bei 775 cm^{-1} besitzt β -Iron, im Gegensatz zum β -Jonon, eine recht intensive Bande. Die $\nu(\text{C=O})$ -Bande tritt bei beiden β -Ketonen nicht auf, sondern wie bei nat. Iron findet man eine breite, intensive Bande bei $1670/75\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$. Beim Dihydro- β -jonon²⁾ (Nr. 9) ist die Ketonbande (1715 cm^{-1}) stark ausgeprägt.

Typus III (α -Iron-Typus). In bezug auf die in der Tabelle aufgenommenen typischen Frequenzen ist eine sehr weitgehende Übereinstimmung zwischen α -Iron³⁾ (Nr. 10) und α -Jonon²⁾ (Nr. 11) einerseits, sowie β -Iron und β -Jonon andererseits vorhanden. Auch die Dihydroketone (Dihydro- α -jonon¹⁾, Nr. 12) beider Typen zeigen überraschende Gleichartigkeit.

Schlussfolgerungen: Besonders bemerkenswert scheint uns die Tatsache zu sein, dass die $1670\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ -Bande bei den zweifach ungesättigten Ketonen der α -, β - und γ -Reihe in ihrer Form und Intensität weitgehend übereinstimmt. Eine Unterscheidung zwischen dem zweifach ungesättigten α -, β - und γ -Typus scheint uns jedenfalls anhand dieser Bande nicht möglich zu sein. Betrachtet man die Gesamtheit der in die Tabelle aufgenommenen Frequenzen, so treten zwischen den drei Typen gewisse Unterschiede hervor. Abgesehen von der 1640 cm^{-1} -Bande bei den Dihydro- γ -Verbindungen zeichnet sich die ganze γ -Reihe durch die ausserordentlich intensive Bande bei 890 cm^{-1} aus, die zwar auch in der α - und β -Reihe, aber mit viel geringerer Intensität auftritt. Dagegen sind die typischen Absorptionsbanden der α - und β -Reihe (auch in der Dihydro-stufe) so ähnlich, dass sie vorläufig keine sichere Unterscheidung ermöglichen. Besonders erwähnenswert scheint uns ferner die Tatsache zu sein, dass beim Dihydro-iron und Dihydro-irol Lage und Intensität der 1640 cm^{-1} -Bande unabhängig ist vom Gehalt an γ -Form (bzw. α - und β -Form, welche den Hauptanteil dieser Präparate ausmachen), während sich die Dihydroketone des α - und β -Typus einerseits und des γ -Typus andererseits deutlich voneinander unterscheiden. Diese Tatsachen geben Anlass zu einer eingehenden Untersuchung der in dieser Abhandlung diskutierten Erscheinung.

Herr T. Gäumann war bei der Ausarbeitung der Spektren beteiligt.

¹⁾ Helv. **31**, 280 (1948).

²⁾ Gereinigt über das reine Semicarbazon.

³⁾ Synthetisches Präparat, Helv. **30**, 279 (1948).

Anhang.

Raman-Spektren des α -Jonons, natürlichen Irons und Dihydro-irols¹⁾.

Naves und *Bachmann*¹⁾ haben anhand der *Raman*-Spektren von α -Jonon und natürlichem Iron die Schlussfolgerung gezogen, dass dem natürlichen Iron die Konstitution eines 6-Methyl- α -jonons zukomme. Da aber in unserem Laboratorium der eindeutige chemische Beweis erbracht werden konnte, dass das natürliche Iron zu 75% aus der γ -Form besteht, scheint es uns nötig, die Beweiskraft der Argumente von *Naves* und *Bachmann* zu prüfen. Als Gruppe IV in unserer Tabelle auf S. 646 und 647 sind die von *Naves* und *Bachmann*¹⁾, sowie von *Naves*, *Grampoloff* und *Bachmann*²⁾ gemessenen *Raman*-Frequenzen für α -Jonon (Nr. 13), natürliches Iron (Nr. 14) und das aus natürlichem Iron bereitete Dihydro-irol (Nr. 15) zusammengestellt. Für das α -Jonon und das natürliche Iron stimmen die *Raman*-Frequenzen mit den Infrarotfrequenzen erwartungsgemäss gut überein. *Naves* und *Bachmann* stützen ihre Schlussfolgerung über die Konstitution des Irons auf das Fehlen einer bei ca. 1645 cm^{-1} gelegenen *Raman*-Frequenz³⁾. Besonderen Nachdruck legen die Autoren auf die Tatsache, dass sie auch beim Dihydro-irol⁴⁾ diese *Raman*-Frequenz nicht beobachten. Herr Dr. *Seidel* hat daher Dihydro- γ -irol nach der Vorschrift von *Naves* und *Bachmann* aus natürlichem Iron hergestellt. Das Infrarotspektrum dieser Verbindung ist in der Tabelle unter Nr. 4 aufgeführt und oben schon diskutiert worden. Wir heben nochmals die von uns eindeutig festgestellte Bande bei 1640 cm^{-1} im Infrarot-Spektrum des Dihydro-irols hervor, dagegen fanden wir im I.R. die von *Naves* und *Bachmann* an ihrem Dihydro-irol-Präparat bei 1672 cm^{-1} beobachtete *Raman*-Frequenz nicht⁴⁾. *Naves* betont neuerdings⁵⁾ ausdrücklich, dass das von ihm untersuchte natürliche Iron keine nennenswerten Mengen einer Verbindung mit semi-cyclischer Methylengruppe enthält. Es darf dagegen darauf hingewiesen werden, dass die von *Naves* beschriebene Vorschrift für die Isolierung des natürlichen Irons⁶⁾ nach unseren wiederholten und einwandfrei belegten Beobachtungen unbedingt zu einem 75-proz. γ -Iron führen muss. Leider hat *Naves* nicht die Anwendung der chemischen Methoden versucht, die den einfachen und eindeutigen Nachweis der semicyclischen Methylengruppe erlaubt hätte. Nach unseren oben mitgeteilten Erfahrungen lässt sich die Infrarot- und die *Raman*-Spektroskopie nicht in so einfacher Weise für die Konstitutionsaufklärung benützen, wie es *Naves* und *Bachmann* angenommen haben.

Wenn *Naves* auf seiner Behauptung bestehen wollte, dass das von ihm benutzte natürliche Iron aus der α -Form bestanden hätte, so wäre es notwendig, dass er eine genaue und reproduzierbare Vorschrift für die Herstellung des von ihm benutzten Präparates gibt.

Zusammenfassung.

Es wurden Ultrarotspektren von 12 Substanzen der α -, β - und γ -Iron sowie Jonon-Reihen aufgenommen und es wurde versucht, mit

¹⁾ Helv. **30**, 2233 (1947).

²⁾ Helv. **30**, 1599 (1947).

³⁾ Y. R. *Naves* und P. *Bachmann* betrachten auf Grund ihrer Beobachtung bei einem Trimethyl-cyclohepten-Gemisch die 1642 cm^{-1} -*Raman*-Frequenz als für eine cyclische $-\text{CH}=\text{CH}-$ Doppelbindung typisch. Zahlreiche Beobachtungen verschiedener Autoren (vgl. Literatur oben) sprechen aber dafür, dass die 1642 cm^{-1} -Frequenz auch von der $>\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe sowie der $>\text{C}=\text{CH}-$ Gruppe herrühren kann. Die Fällung einer Entscheidung im Sinne von *Naves* und *Bachmann* auf Grund von *Raman*- (oder Infrarot)-Frequenzen ist daher nicht möglich.

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur (1. 3. 48). Auch im inzwischen von uns aufgenommenen Ramanspektrum des Dihydro-irols konnten wir nur die 1640 , nicht aber die 1672 cm^{-1} -Bande feststellen; vgl. darüber eine spätere Mitteilung.

⁵⁾ *Perfumery and Essential Oil Record* (London) **38**, 368 (1947).

⁶⁾ Die übrigens mit der unsrigen übereinzustimmen scheint.

Hilfe derselben eine Aussage über die Lage der Doppelbindungen in diesen Verbindungen zu machen. Wir sind dabei zu der Feststellung gekommen, dass die Lage der den Doppelbindungen zukommenden Frequenzen so stark von anderen, direkt benachbarten oder weiter entfernten Gruppen in der Molekel beeinflusst wird, dass zuverlässige Aussagen über die Lage der Doppelbindungen in der Jonon- und Iron-Reihe nicht immer auf Grund von Gruppenfrequenzen möglich sind, die an einfachen Verbindungen beobachtet wurden.

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

96. Über die Kondensation von 4,5-Dimethylthiazol und 5-Methylthiazol mit Aldehyden

von Max Erne und H. Erlenmeyer.

(7. II. 48.)

In einer früheren Mitteilung berichteten *H. Erlenmeyer* und *P. Schmidt*¹⁾ über ein Kondensationsprodukt aus 5-Methylthiazol und Benzaldehyd, charakterisiert durch den Sdp. 125⁰/₁ mm und das Pikrat vom Smp. 158⁰. Die Struktur dieser Verbindung wurde unter der — wie aus der vorliegenden Mitteilung hervorgeht — irrtümlichen Annahme, dass es sich um ein Kondensationsprodukt des Benzaldehyds mit einer aktiven Methylgruppe handelt, als 5-Styrylthiazol formuliert. Wie weiter unten ausgeführt wird, handelt es sich bei diesem Kondensationsprodukt aus 5-Methylthiazol und Benzaldehyd um das 2-Benzyl-5-methylthiazol.

Das aus diesem Befund abzuleitende eigentümliche reaktive Verhalten des Thiazols gegenüber Aldehyden wurde bei Untersuchungen mit 4,5-Dimethylthiazol aufgeklärt.

Es soll daher im folgenden zuerst über die Kondensationsprodukte berichtet werden, die aus 4,5-Dimethylthiazol einmal bei der Reaktion mit Formaldehyd und sodann bei der Reaktion mit Benzaldehyd erhalten wurden.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 4,5-Dimethylthiazol wurde auf zwei Wegen dargestellt. Bei einer ersten Synthese erhielt man durch direkte Kondensation von 2-Chlorbutanon-(3) mit Formamid in Gegenwart von Phosphor(V)-sulfid 4,5-Dimethylthiazol²⁾. Beim zweiten Weg wurde durch Kondensation von 2-Brombutanon-(3) mit Thio-oxaminsäure-äthylester zuerst der noch unbekannte 4,5-Dimethylthiazol-2-carbonsäure-äthyl-

¹⁾ Helv. **29**, 1957 (1946).

²⁾ *K. Ganapathi* und *A. Venkataraman*, Proc. Indian Acad. Sci. A, **22**, 370 (1945).