

Freie Universität Berlin, Berlin-Dahlem

Über die quantitative Bestimmung von cis- und trans-Buten-(2)-diol-1,4-dibenzoat

Von

R. RIEMSCHEIDER, G. PAULING und W. ERNST

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. April 1960)

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über ungesättigte mehrwertige Alkohole* haben wir versucht, die Zusammensetzung von Gemischen aus cis- und trans-Buten-2-diol-1,4-dibenzoat (cis-I, trans-I) auf IR-spektroskopischem Wege zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, daß

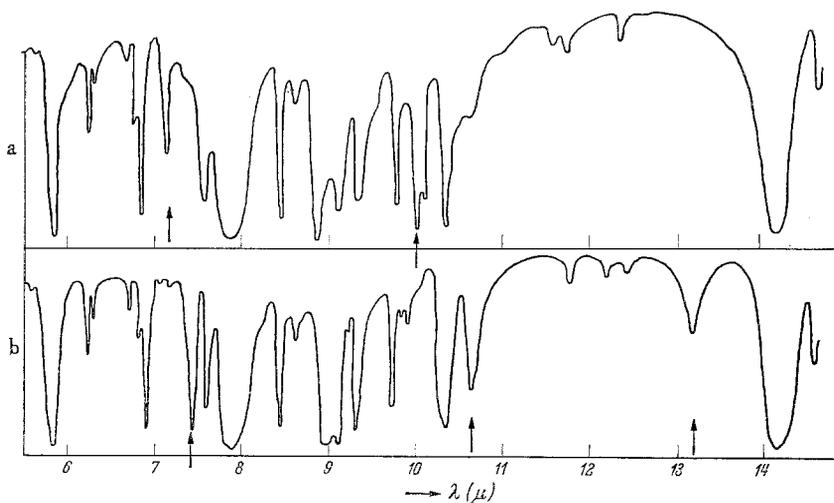


Abb. 1. IR-Spektrum von trans-I (a) und cis-I (b) in KBr

hierfür die bei cis-I auftretende Absorptionsbande bei $7,45 \mu$ geeignet ist. Zur Kennzeichnung des Isomergemisches genügt die Vermessung der Probe bei der angegebenen Wellenlänge, wenn reine Substanzgemische vorliegen.

* die wir unter anderem als Ausgangsmaterial zur Synthese von Thiodan und -Analogen verwenden. Vgl. 22. Mitt. der Reihe „Polyhalocyclopentadiene“: 1,4,5,6,7,7-Hexachlorbicyclo-(2,2,1)-hepten-(5)-bishydroxymethylen-(2,3)⁵ und l. c.⁶

trans-Buten-2-diol-1,4 wurde durch Umsetzung von trans-1,4-Dibrombuten-2 zum Diacetat und anschließender Verseifung mit Bariumhydroxyd gewonnen^{3,5}, während reines cis-Diol aus techn. cis-Buten-2-diol-1,4 erhalten werden konnte. Aus den Diolen wurden die entsprechenden Dibenzoate durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in alkalischem Medium dargestellt. Die Verbindungen wurden dreimal aus Äthanol und einmal aus Ligroin umkristallisiert. FP: cis-I: 66–67° C; Lit.: 63° C, 65–66° C, 69–70° C^{1,2,7}; trans-I: 101–102° C; Lit.: 99 bis 100° C, 101° C^{2,4}.

Tabelle. *Abhängigkeit der Extinktion von der Zusammensetzung des Isomerengemisches bei $\lambda = 7,45 \mu$*

% cis-I	% trans-I	E
0	100	0,017
20	80	0,080
40	60	0,155
60	40	0,238
80	20	0,332
100	0	0,422

Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden je 50,0 mg von Mischungen verschiedener Zusammensetzung in 5 ml CS₂ gelöst und in einer NaCl-

Küvette von 1 mm Schichtdicke vermessen. Die Auswertung der Spektren wurde nach dem Grundlinienverfahren durchgeführt. Die hiernach ermittelten Extinktionswerte sind in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Isomerengemisches in der Tabelle zusammengestellt. Die IR-Spektren von cis-I und trans-I zeigt Abb. 1.

Für die Messungen wurde das Gerät der Fa. Perkin Elmer, Modell 21, benutzt. Prisma: NaCl.

Literatur

- ¹ JOHNSON, A.: J. chem. Soc. [London] 1946, 1014. — ² MARVEL, C.: J. Amer. chem. Soc. **73**, 1066 (1951). — ³ PREVOST, C.: C. R. Acad. Sci. **183**, 1292 (1926). — ⁴ PREVOST, C.: C. R. Acad. Sci. **198**, 2264 (1934). — ⁵ RIEMSCHEIDER, R., H. GALLERT u. P. ANDRES, Mh. Chem. (im Druck). — ⁶ RIEMSCHEIDER, R. u. H. J. HILSCHER. 14 Mitt., diese Z. **165**, 278 (1959); 21. Mitt., Dtsch. Bund. Pat. 1081 886 vom 2. 5. 1958. — ⁷ VALETTE, A.: Ann. chimica **3**, 644 (1948).

Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Electrometric Titration of Hydrazine with Cerium(IV) Sulphate

By

P. V. KRISHNA RAO, I. SUBRAMANYAM and G. GOPALA RAO

With 1 Figure in the Text

(Received May 16, 1960)

Mono-de-electronators like chlorine, bromine and iodine are believed to oxidise hydrazine in acid solution giving only nitrogen according to the equation (1), other monode-electronators like cerium(IV), manganese