

hat man zwei Resultate, das gefundene Jod-benzol und den Jod-Verbrauch insgesamt, da die Reaktionen I**b** + c und III auf 1 Mol Silbersalz nur 1 Äquivalent Jod verbrauchen, die Reaktion IIa aber zwei. Die Jod-Menge, die über 0.1 Äquivalent verbraucht wird, sollte also, in Prozenten davon ausgedrückt, gleich der Menge des gebildeten Jod-benzols sein, die aber praktisch wegen der Verluste beim Aufarbeiten wesentlich kleiner war. Als Maß für die Reaktion I**b** diente die Ausbeute an Phenylester. Sofern der gebildete Phenylester schon bekannt war, wurde er durch Schmelzpunkts- und Molekulargewichts-Bestimmung identifiziert (Tabelle 2). Bei unbekanntem Estern wurde außerdem eine Elementaranalyse ausgeführt (Tabelle 3).

140. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, X. Mitteil.: Ein Beitrag zur Spannungs-Theorie.

[Aus d. Physikal. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. u. Montan. Hochschule Graz-Leoben.]
(Eingegangen, am 24. Februar 1936.)

A. Problem-Stellung.

Der wesentliche Inhalt der Baeyerschen „Spannungs-Theorie“, die den Energie-Inhalt von Ringsystemen mit den unter Umständen erzwungenen Abweichungen der Valenz-Winkel vom Normal-Wert des Tetraeder-Winkels in Beziehung setzt, wurde von W. Hückel in folgender Art formuliert: „Von den verschiedenen möglichen Lagen benachbarter Kohlenstoff - Atome ist die regulär tetraeder-symmetrische Lage, als die energetisch bevorzugte, die stabilste; Abweichungen von dieser Lage bedingen einen erhöhten Energie-Inhalt.“

Von den dieser Aussage entsprechenden Erfahrungs-Tatsachen führen wir nur zwei Ergebnisse an, an die die nachfolgenden Überlegungen anknüpfen. Erstens den in fast allen Lehr- und Handbüchern erwähnten Befund, daß die Verbrennungs-Wärme des gespannten Cyclopropans (Messung von Berthelot, 1893) relativ, d. h. nach Umrechnung auf gleiche Zahl von Methylen-Gruppen, höher ist, als die des ungespannten Cyclopentans. Zweitens den Befund von Alder-Stein¹⁾ (Messungen von Becker-Roth²⁾), daß von den beiden HC:CH-Gruppen des Di-cyclopentadiens derjenigen die kleinere Hydrierwärme bzw. der größere Energie-Inhalt zukommt, die sich in stärker gespannten Ring-System (Bicyclohepten-Ring) des Moleküles befindet.

Angesichts des innigen kausalen Zusammenhanges zwischen der Konstitution eines Moleküles und seinem Schwingungs-Spektrum, liegt es nahe zu erwarten, daß mit dem Auftreten einer modell-mäßigen „Spannung“ bzw. mit der gleichzeitigen Zunahme des Energie-Inhaltes auch eine Veränderung im Schwingungs-Spektrum verbunden sein werde. In der vorliegenden Abhandlung soll gezeigt werden, inwieweit das Zutreffen dieser Erwartung in den bis jetzt bearbeiteten Fällen nachgewiesen werden kann.

¹⁾ K. Alder, G. Stein, B. 67, 613 [1934].

²⁾ G. Becker, W. A. Roth, B. 67, 627 [1934].

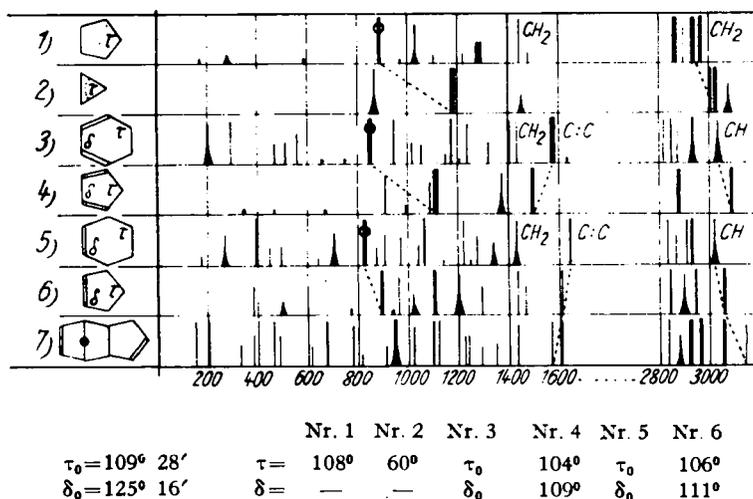


Fig. 1. Vergleich zwischen den Spektren ungespannter (Nr. 1, 3, 5, 7) und gespannter (Nr. 2, 4, 6, 7) Ringe.

Fig. 1 dient zur ersten Orientierung; sie enthält in der üblichen graphischen Darstellung die Spektren von 1) Cyclopentan, 2) Cyclopropan, 3) Cyclohexadien, 4) Cyclopentadien, 5) Cyclohexen, 6) Cyclopenten, 7) Di-cyclopentadien. Zwecks besserer Vergleichbarkeit wurden nur die Ergebnisse eigener Messungen verwendet; bzgl. Nr. 2 vergl. man Kohlrausch-Köppl³⁾, bzgl. Nr. 3 vergl. Kohlrausch-Seka⁴⁾, bzgl. der übrigen Spektren den Anhang dieser Mitteilung. Die Tabelle unterhalb der Spektren gibt die Werte der Winkel τ bzw. δ zwischen zwei C-C-Einfach-Bindungen bzw. zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung an; ihre Berechnung für die Modelle Nr. 3 bis Nr. 6 erfolgt weiter unten; τ_0 und δ_0 sind die Normal-Werte.

Entsprechend den Angaben der Winkel-Tabelle in Fig. 1 sind die Modelle Nr. 1, 3, 5 fast oder ganz ungespannt; im Modell 2 weicht der Winkel τ , in den Modellen Nr. 4 und Nr. 6 insbesondere der Winkel δ vom Normal-Wert ab. Als spektrales Korrelat dazu ergibt sich zunächst, daß sich die im Gebiet um 3000 cm^{-1} gelegenen Valenz-Frequenzen jener C—H-Bindungen nach höheren Werten verschieben, deren C-Atom von der bei der Ringbildung nötigen Deformation der Valenz-Winkel betroffen wurde. In Nr. 2 sind dies sämtliche C—H-Valenz-Frequenzen, in Nr. 4 und Nr. 6 im wesentlichen nur jene, die zur Äthylen-C—H-Bindung gehören; ihre Identifizierung ist durch die Erfahrung an den Spektren vieler ungesättigter Moleküle hinreichend gesichert.

Dieser Befund ist überraschend; denn im Hinblick auf die erfahrungsgemäß geringe Koppelung zwischen den C—H-Valenz-Schwingungen und dem Molekül-Rest wird man die Frequenz-Erhöhung kaum auf eine Änderung der Molekül-Konfiguration zurückführen können, sondern als Folge einer Verfestigung der C—H-Bindung deuten müssen. Verfestigung bedeutet jedoch Erniedrigung des Energie-Inhaltes, also gerade das Gegenteil dessen, was aus den eingangs erwähnten Verbrennungs-Versuchen abgeleitet wurde.

³⁾ K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, Ztschr. physikal. Chem. (B) **26**, 209 [1934].

⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch u. R. Seka, B. **68**, 528 [1935].

Dies läßt sich wohl nur so erklären, daß die auf das Konto der C—H-Vfestigung gehende Erniedrigung der Energie überkompensiert wird durch eine gleichzeitige Erhöhung der Energie infolge Lockerung der C:C- bzw. C:C-Bindungen.

Somit spitzt sich die Aufgabe zu auf den aus den Spektren zu erbringenden Nachweis, daß parallel mit dem Auftreten von Ringspannung sich eine Verminderung in der Festigkeit der Kohlenstoff-Bindungen einstellt. Dieser Nachweis ist deshalb schwierig, weil die Frequenz-Höhen in diesem Falle nicht nur von der Binde-Festigkeit, sondern auch von der Molekül-Konfiguration abhängen. So daß man im allgemeinen ohne weitere, die Beweiskraft herabsetzende Zusatz-Annahmen keine Aussagen machen kann. Im speziellen Fall der hochsymmetrischen Moleküle 1 und 2 liegen jedoch die Verhältnisse günstiger; man kann zeigen, daß die zur Haupt-Linie 900 cm^{-1} (in Fig. 1 geringelt) gehörige Pulsations-Schwingung beim Übergang vom Fünfer- zum Dreier-Ring zu einer gegenüber der Beobachtung viel stärkeren Frequenz-Erhöhung führen müßte, wenn die Festigkeit der C:C-Bindung die gleiche geblieben wäre. Bei den weniger symmetrischen Fällen ist die theoretische Auswertung der beobachteten Verschiebung der Hauptlinie (ebenfalls geringelt), die an ihrer Intensität und hohen Polarisation leicht erkennbar ist, wie erwähnt, nicht mehr möglich. Hier handelt es sich aber um ungesättigte Moleküle; hier kann man sich auf die Erfahrung stützen, daß die Frequenz der C:C-Bindung dann, wenn es sich um analoge Schwingungs-Formen handelt, vorwiegend von der Binde-Festigkeit und erst in zweiter Linie von der Molekül-Konfiguration bestimmt wird. Dementsprechend kann man die in Fig. 1 beim Übergang von 3 nach 4 und von 5 nach 6 bemerkbare Erniedrigung der C:C-Frequenz (um 1600 cm^{-1}) als eine Lockerung der C:C-Bindung auslegen, die dem modell-mäßigen Auftreten von Spannung parallel geht.

Immerhin haftet diesem Schluß eine gewisse Unsicherheit an, und man wird bestrebt sein müssen, ihn durch Bearbeitung von möglichst vielen Beispielen zu verankern. Der Weg zu diesem Studium von womöglich gleichgliedrigen, aber unter verschiedener Spannung stehenden ungesättigten Ring-Systemen wurde erschlossen einerseits durch die Auffindung und Entwicklung der „Dien“-Synthesen durch O. Diels und seine Mitarbeiter, andererseits durch die Aufklärung der Konstitution von Polymerisations-Produkten ungesättigter Ringe, die wir K. Alder und seinen Mitarbeitern, insbesondere G. Stein, verdanken.

Man wird zugeben, daß der oben gefolgerte Parallelismus zwischen Ring-Spannung und Festigkeit der C:C-Bindung eine starke Stütze erhält, wenn man zeigen kann: 1) Daß dem Di-cyclopentadien, das nach Alder-Stein⁵⁾ die in Nr. 7 von Fig. 1 angegebene Konstitution mit je einer Doppelbindung im schwach gespannten Cyclopenten- und im stark gespannten Bi-cyclohepten-Ring besitzt, auch ein Schwingungs-Spektrum mit zwei verschiedenen C:C-Frequenzen zukommt. 2) Wenn man zeigen kann, daß die niedrigere dieser beiden Frequenzen zur Doppelbindung im stärker gespannten Ringsystem gehört, die nach Alder-Stein¹⁾ den höheren Energie-Inhalt besitzt. Daß das erstere zugleich mit einer Aufspaltung der C—H-Frequenz zutrifft ist aus Fig. 1 zu ersehen. Daß das

⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, A. 485, 223 [1931].

zweite zutrifft, wird im folgenden durch Vergleiche mit den Raman-Spektren passend gewählter Moleküle nachgewiesen werden.

B) Die Festigkeit der C.C-Bindung im Cyclopropan.

Hat ein Poly-Methylen-Körper C_nH_{2n} , in dem zur Vereinfachung die H-Atome als starr verbunden mit den C-Atomen angenommen werden, die Struktur eines ebenen regelmäßigen n-Eckes mit den Winkeln $\alpha = 180^\circ - 360/n = 180^\circ - 2\gamma$, dann ist die Frequenz der totalsymmetrischen Pulsations-Schwingung gegeben durch:

$$n^2 = \frac{F}{M} 4 \sin^2 \gamma \dots \dots \dots 1)$$

Darin ist $n^2 = 5.863 \times 10^{-2} \cdot \omega^2$, wenn die Frequenz ω in cm^{-1} , die Federkraft F der C.C-Bindung in $Dyn.cm^{-1}$ und die schwingende Masse M jedes massenbesetzten Eckpunktes in relativen Atomgewichts-Einheiten gemessen wird; hier wäre $M = 12 + 2 = 14$. Bei dieser Pulsations-Schwingung bewegen sich die Massen M gleich-phasig entlang den Verbindungs-Linien zum Mittelpunkt des Umkreises, wobei der Winkel α und damit die Symmetrie des n-Eckes unverändert bleiben; die den Winkel α erhaltende Deformations-Kraft wird somit nicht beansprucht und tritt in der Frequenz-Gleichung nicht auf, so daß eine der Haupt-Unsicherheiten, die sonst den solchen Gleichungen zu Grunde liegenden Potential-Ansätzen anhaften, hier entfällt.

Versucht man etwas exakter vorzugehen und auch die Bewegung der nicht starr gebundenen H-Atome in Rücksicht zu ziehen, so gelangt man zu einer kubischen Frequenz-Gleichung, die die drei möglichen totalsymmetrischen Schwingungs-Formen des Ring-systemes C_nH_{2n} beschreibt. Wenn man ein Valenz-Kraft-System (Rjerrum) zu Grunde legt und in nächster Näherung Wechselwirkungs-Kräfte vernachlässigt, ergibt sich:

$$n^6 - n^4 \left[\frac{F}{M} \cdot 4 \sin^2 \gamma + \frac{f}{m} \left(1 + 2 \frac{m}{M} \cos^2 \frac{\beta}{2} \right) + \frac{2d}{m} \left(1 + 2 \frac{m}{M} \sin^2 \frac{\beta}{2} \right) \right] + n^2 \left[\frac{F}{Mm} (f + 2d) + 4 \sin^2 \gamma \cdot \frac{2fd}{m^2} \left(1 + \frac{2m}{M} \right) \right] - \frac{2dFf}{Mm^2} \cdot 4 \sin^2 \gamma = 0 \dots 2)$$

Diese Gleichung geht, wie es sein muß, für $n = 2$, über in die von Delfosse⁹⁾ abgeleitete analoge Beziehung für die total-symmetrischen Schwingungen des Äthylens. In ihr bedeutet β den Valenz-Winkel zwischen den C—H-Bindungen der Methylen-gruppen, dessen Veränderung $\Delta\beta$ durch eine „Deformations-Kraft“ d , ($s \cdot \Delta\beta$) restituiert wird, während einer Veränderung Δs der C—H-Distanz s eine Kraft $f \cdot \Delta s$ entgegenwirkt. Gleich. 2 spaltet sich auf in eine quadratische und eine die C—H-Valenz-Schwingung der freien CH_2 -Gruppe beschreibende lineare Gleichung $n^2 = \frac{f}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \cdot \cos^2 \frac{\beta}{2} \right)$, wenn $\cos^2 \frac{\beta}{2}$ klein ist gegen $M/2m$; da ersteres für $\beta = 120^\circ$ gleich 0.25, letzteres gleich 6 ist, so sieht man, daß die Koppelung zwischen Ring- und C—H-Valenz-Schwingung eine nur geringe ist und die letztere sich nahezu so verhält, wie wenn die CH_2 -Gruppe selbständig wäre.

Einer direkten Verwertung von Gleich. 2 zur Beschreibung der zu untersuchenden Ring-Schwingung stehen Schwierigkeiten gegenüber, die vermutlich auf die Vernachlässigung der Wechselwirkungs-Glieder im Potential-Ansatz zurückzuführen sind. In der oben angegebenen Form müßten, wie eine Überschlags-Rechnung zeigt, beim Übergang

⁹⁾ J. M. Delfosse, *Annal. Bruxelles* **55**, 114 [1935]; vergl. auch G. B. B. Sutherland u. D. M. Dennison, *Proceed. Roy. Soc. London (A)* **148**, 250 [1935].

vom Cyclopentan zum Cyclopropan sämtliche vier Molekül-Konstanten F , f , d , β der Gleich. 2 variiert werden, wenn eine Angleichung an die Beobachtungswerte erreicht werden soll. Man hätte 4 Unbekannte aus 3 Gleichungen zu bestimmen. Mit Rücksicht darauf, sowie mit Rücksicht auf die Unsicherheiten, die derzeit überhaupt einer genaueren rechnerischen Verfolgung solcher Schwingungs-Probleme entgegenstehen, beschränken wir uns auf die Verwendung von Gleich. 1; das Ergebnis ist dann allerdings nur näherungsweise gültig.

Nach Gleich. 1 sollten die Frequenzen der Ring-Pulsation sich beim Übergang von Cyclopentan zu Cyclopropan im Verhältnis $\sin \gamma_2 / \sin \gamma_1$ ändern, wenn die Federkraft in beiden Fällen dieselbe wäre. Da in ersterem ($n = 5$) $\sin \gamma_1 = 0.588$, in letzterem ($n = 3$) $\sin \gamma_2 = 0.866$ ist, so sollte die Pulsations-Frequenz des Cyclopropan bei $\omega_2 = 1305 \text{ cm}^{-1}$ liegen, da sie in Cyclopentan bei $\omega_1 = 886 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wurde; sie wurde jedoch bei $\omega_2 = 1184 \text{ cm}^{-1}$, also um 120 cm^{-1} erniedrigt, gefunden.

Ob dieses Nicht-Erreichen des Erwartungs-Wertes vollständig auf eine Lockerung der C.C-Bindungs-Festigkeit geschoben werden kann, läßt sich ohne gesicherte Theorie nicht entscheiden. Ist es der Fall, dann ist die Federkraft beim Übergang vom 5-gliedrigen ungespannten zum 3-gliedrigen gespannten Ring um 18% zurückgegangen; denn es ist:

$$\frac{F_1 - F_2}{F_1} = 1 - \left(\frac{\omega_2 \sin \gamma_1}{\omega_1 \sin \gamma_2} \right)^2 = 0.18$$

Als Dissoziations-Arbeit für die normale C.C-Bindung wird von Grimm⁷⁾ der Wert von 71 kcal/Mol angegeben. Insoweit⁸⁾ ihre Änderung der Änderung der Federkraft F direkt proportional gesetzt werden kann, nimmt auch die Spaltungs-Arbeit um 18%, d. h. um 12.8 kcal/Mol, ab. Dies ist die zu erwartende Größenordnung, denn die Verbrennungs-Wärme je Methylen-gruppe wird für Cyclopropan um 9 kcal/Mol kleiner angegeben⁹⁾, als für Cyclopentan. Diese beiden Zahlen wären allerdings nur dann direkt miteinander vergleichbar, wenn die Festigkeit der C—H-Bindungen im Cyclopentan und Cyclopropan die gleiche wäre; da dies anscheinend nicht der Fall ist, die C—H-Festigkeit vielmehr vermutlich zugenommen hat, so könnte durch Berücksichtigung dieses Umstandes noch eine Verbesserung in der Übereinstimmung erzielt werden. Doch scheinen uns für ein derartiges Eingehen auf die Einzelheiten die derzeitigen Grundlagen zu unsicher.

C) Die Festigkeit der C:C-Bindung im gespannten Ring.

1) Die Winkel-Verteilung im ungesättigten Fünfer-Ring berechnet man für die Fälle I und II der Fig. 2 (zwei bzw. eine Doppelbindung im Ring) nach den Formeln:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I: } \cos^2 \delta - \frac{b}{2a} \cos \delta - \left(\frac{1}{2} - \frac{c}{4a} \right) = 0 \\ \text{II: } \cos^3 \frac{\delta}{3} - \left(\frac{3}{4} - \frac{a}{4c} \right) \cos \frac{\delta}{3} - \frac{b}{8c} = 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots 3)$$

⁷⁾ Handbuch d. Physik 24, 536 [1926].

⁸⁾ vergl. dazu K. W. F. Kohlrusch, Der Smekal-Raman-Effekt (Springer, 1931), § 50.

⁹⁾ vergl. z. B. A. Wassermann in Freudenberg's Stereochemie (1933), S. 784.

Dabei ist, entsprechend der Fig. 2, δ der Winkel an der Doppelbindung^{*)} mit der C:C-Distanz b , während a und c die beiden andern Atom-Entfernungen sind und τ den Winkel zwischen den Einfach-Bindungen bedeutet.

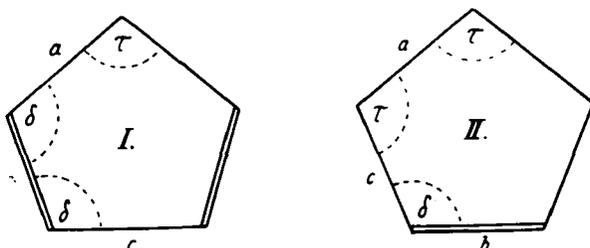


Fig. 2. Hilfs-Figur zur Winkel-Berechnung.

Als Werte (in 10^{-8} cm) für a , b und c wurden verwendet:

Für C:C	C.C	C.O	C.N	N.O	N.N	C:N
1.35	1.54	1.47	1.39	1.30?	1.30?	1.18?

Die ersten 4 Werte sind experimentell bestimmt¹⁰⁾, die letzten 3 sind nur abgeschätzt und daher unsicher. Eingesetzt in die Formel 3) ergeben sich die folgenden Winkelwerte:

Cyclopenten	$\tau = 106^\circ$	$\delta = 111^\circ$	$\Delta\delta = -14^\circ 16'$
Maleinsäure-Anhydrid	$\tau = 107^\circ 20'$	$\delta = 109^\circ$	$\Delta\delta = -16^\circ 16'$
Cyclopentadien	$\tau = 104^\circ 24'$	$\delta = 108^\circ 54'$	$\Delta\delta = -16^\circ 22'$
Furan	$\tau = 108^\circ 20'$	$\delta = 107^\circ 55'$	$\Delta\delta = -17^\circ 21'$
Pyrrrol	$\tau = 113^\circ 20'$	$\delta = 106^\circ 40'$	$\Delta\delta = -18^\circ 36'$
1.3.4-Ox Diazol	$\tau = 94^\circ 24'$	$\delta = 111^\circ 24'$	$\Delta\delta = -13^\circ 52'$
1.2.5-Ox Diazol (Furazan)	$\tau = 115^\circ 12'$	$\delta = 106^\circ 12'$	$\Delta\delta = -19^\circ 4'$

$\Delta\delta$ gibt die Abweichung des Winkels an der Doppelbindung vom Normalwert $125^\circ 16'$ an; ob dies auch der Normalwert für die C:N-Bindung ist, und ob in diesem Fall beide Winkel δ einander gleich sind, ist ebenso unsicher, wie die für die Kerndistanzen N.O, N.N, C:N verwendeten Werte.

Die gesättigten und ungesättigten Ringe mit $n > 5$, bei denen die Winkel-Summe des n -Eckes größer ist als die Summe der zur Verfügung stehenden Valenz-Winkel in der offenen Kette, können sich durch Heraustrreten aus der Ebene — Vorhandensein „freier“ Drehbarkeit vorausgesetzt — spannungs-frei bilden.

2) Die konstitutive Empfindlichkeit der C:C-Frequenz: Jede im Schwingungs-Spektrum beobachtete Frequenz gehört zu einer bestimmten Schwingungs-Form, an der mehr oder weniger das ganze Molekül teilnimmt; die Frequenz-Höhe ist daher durch die geometrische Konfiguration des

^{*)} Dabei ist vorausgesetzt, daß die beiden Winkel δ_0 an der Doppelbindung die gleiche Veränderung erfahren; gibt man diese inkorrekte Annahme auf, dann kann man als weiteres Bestimmungs-Stück das (nur ungefähr bekannte) Verhältnis der Kräfte einführen, die sich der Deformation von τ_0 und δ_0 widersetzen. Die gesuchte Winkel-Verteilung muß nun so sein, daß bei Wahrung der Symmetrie die Deformations-Arbeit ein Minimum wird. Die Ausrechnung ist langwierig und hat für den Fall des Cyclopentadiens mit $D_\delta/D_\tau = 2$ zu den Werten $\tau = 98^\circ$, $\delta = 107^\circ$, $\delta' = 114^\circ$ geführt. Der Mittelwert $\delta = 110^\circ 30'$ ist nicht sehr verschieden von dem nach Gleichung 3, I berechneten Wert $\delta = 109^\circ$.

¹⁰⁾ H. A. Stuart, Molekülstruktur (Springer, 1934), S. 79/80.

ganzen Moleküles, durch die spezielle Form der Schwingung und durch die Kraft-Verhältnisse bestimmt. Wird beim Vergleich solcher Frequenzen, die zu analog gebauten Molekülen und analogen Schwingungs-Formen gehören, ein Frequenz-Unterschied bemerkt, der nicht auf Änderungen in der Molekül-Konfiguration zurückgeführt werden kann, dann müssen sich die Kraft-Verhältnisse geändert haben. Bezieht sich dieser Befund auf Frequenzen, für deren Höhe im wesentlichen die Stärke einer einzigen bestimmten Bindung maßgebend ist (C—H-, C:C-, C:O-Frequenzen), dann spricht man von einer „konstitutiven“ Änderung dieser Bindung.

Ein strenger Nachweis, daß eine Frequenz-Änderung nur oder mindestens der Hauptsache nach auf die Änderung der Festigkeit einer Bindung zurückzuführen ist, ist bei vielatomen Molekülen kaum zu erbringen. Man muß sich vielmehr damit begnügen, auf experimentellem Wege und durch theoretische Näherungs-Überlegung zu zeigen, daß die Möglichkeit einer Erklärung der Frequenz-Änderung ohne Annahme einer gleichzeitigen Festigkeits-Änderung höchst unwahrscheinlich ist.

Für die Variation der C:O-Frequenz in den Molekülen X.CO.Y glauben wir¹¹⁾ dies durch Modell-Versuche, Näherungs-Rechnung und Untersuchung des Schwingungs-Spektrums von etwa 300 Molekülen mit Carbonylgruppe in einer Art gezeigt zu haben, die einen Einwand nahezu ausschließt. Die C:O-Gruppe ist endständig und hat nur zwei freie Valenzen; die hier zu behandelnde C:C-Gruppe ist dagegen gewöhnlich nicht endständig und hat vier freie Valenzen, was die Behandlung dieses Falles merklich erschwert. Hauptsächlich die französische Schule ist es, und hier insbesondere das chemische Laboratorium der Ecole Normale Supérieure in Paris (Lespieau, Bourguel, Dupont, Piaux, Gredy), wo eingehende Untersuchungen über die Frequenz-Variation der C:C-Bindung angestellt wurden. Aus der Fülle des Materials seien nur einige wenige, für den vorliegenden Zweck passende Beispiele ausgewählt, um darzutun, daß man Fälle aufzeigen kann, in denen eine Deutung des spektralen Befundes unter Voraussetzung konstanter Festigkeit der C:C-Bindung wohl ausgeschlossen sein dürfte.

Das erste Beispiel ist das theoretisch durchsichtigste und betrifft die Substanzen $X_2C:CX_2$; für die C:C-Frequenz wurde gefunden:

im Molekül:	$H_2C:CH_2$	$(H_3C)_2C:C(CH_3)_2$	$Cl_2C:CCl_2$
$\omega =$	1623	1676	1569
$m_x =$	1	15	36

Es handelt sich dabei um eine der drei durch Gleich. 2 (mit $n = 2$) beschriebenen total-symmetrischen Schwingungs-Formen in Molekülen identischer Symmetrie. Wäre die Frequenz-Höhe vorwiegend durch die Massen m_x des Substituenten X bestimmt, dann müßte sie von links nach rechts abnehmen; wäre sie durch eine Änderung des Winkels in CX_2 bestimmt, dann müßte die Änderung für $X = CH_3$ und $X = Cl$ in derselben Richtung gehen, denn gleichartige X können sich nur abstoßen. Die Ausnahms-Stellung für $X = CH_3$, das scharfe Ansteigen des Frequenz-Wertes in diesem Falle, wird daher ohne konstitutive Beeinflussung, d. i. ohne Festigkeits-Änderung der C:C-Bindung nicht erklärbar sein.

¹¹⁾ vergl. z. B. K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Ztschr. physikal. Chem. (B) 27, 176 [1934].

Als zweites Beispiel sei der Übergang von der *cis*- zur *trans*-Form in $X.HC:CH.X$ angeführt. An einem mechanischen Modell¹²⁾ wurden unter Konstant-Haltung aller übrigen Verhältnisse nur die Massen m_x relativ gegen die Masse M_C geändert, der Einfluß auf die Frequenz-Höhe (in Schwingungen/Minute) der zur C:C-Frequenz gehörigen Schwingung bei der *cis*- und *trans*-Form experimentell ermittelt und gleichzeitig rechnerisch bestimmt. Es ergab sich:

	berechnet		beobachtet	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
für $m_x = 0.96 M_C$	2422	2415	2480	2460
$m_x = 2.47 M_C$	2396	2390	2400	2400

Rechnung und Versuch zeigen am Modell übereinstimmend, daß die C:C-Frequenz nahezu unabhängig davon ist, ob in *cis*- oder in *trans*-Stellung substituiert wird, wenn nur die geometrische Konfiguration und die Federkraft der C:C-Bindung ungeändert bleiben. Am Molekül jedoch erhält man als beobachtete Frequenz-Werte:

		<i>cis</i>	<i>trans</i>
Für R.HC:CH.R	$m_x = 1.15 M_C$	1658	1674
Cl.HC:CH.Cl	$m_x = 2.73 M_C$	1587	1578
Br.HC:CH.Br	$m_x = 6.14 M_C$	1584	1578

Im ersten Fall ergibt sich ein Anstieg, in den beiden andern Fällen ein Abfall beim Übergang von *cis* nach *trans*. Auch hier, wo die Verhältnisse vielleicht etwas weniger übersichtlicher sind, halten wir es für höchst unwahrscheinlich, daß eine plausible Änderung der Molekül-Konfiguration gefunden werden kann, die dieses unterschiedliche Verhalten ohne Änderung der C:C-Festigkeit erklären kann.

3) Die C:C-Frequenz im gespannten Ring: Ein drittes Beispiel betrifft unmittelbar den Gegenstand dieser Abhandlung. Wir betrachten die Änderung der C:C-Frequenz, die eintritt, wenn eine bereits in *cis*-Stellung durch Alkyl substituierte C:C-Bindung nochmals durch eine Methylgruppe substituiert wird;

	$-\text{H}_2\text{C} > \text{C} : \text{C} < \frac{\text{CH}_3}{\text{H}} -$	$-\text{H}_2\text{C} > \text{C} : \text{C} < \frac{\text{CH}_2}{\text{CH}_3} -$	Δm
In offenen Ketten ¹³⁾	$\omega = 1658$	1678	+20
In Cyclohepten u. Methyl-cyclohepten ¹⁴⁾ ...	1651	1673	+22
In Cyclohexen u. Methyl-cyclohexen ¹⁴⁾ ...	1652	1674	+22
In Cyclopenten u. Methyl-cyclopenten ^{13) 14)} .	1615	1658	+43
In Malein- u. Citraconsäure-anhydrid ¹⁵⁾	1587	1646	+59
In Pyrrol u. 2.5-Dimethyl-pyrrol ¹⁶⁾	1466	1514	+48
In Furan u. 2.5-Dimethyl-furan ¹⁶⁾	1483	1571	+88

¹²⁾ F. Trenkler, Physikal. Ztschr. **86**, 162, 423 [1935].

¹³⁾ L. Piaux, Thèses, Paris 1935.

¹⁴⁾ M. Godchot, E. Canals u. G. Cauquil, Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 780 [1933], **197**, 1407 [1933].

¹⁵⁾ Unveröffentlichte eigene Beobachtung.

¹⁶⁾ G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei u. P. Pratesi, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 21 [1933], **25**, 327, 348 [1934]; hier eine andere Auslegung der Messungs-Ergebnisse.

So wie früher schließen wir aus diesen Zahlen zunächst, daß die Änderung der Molekül-Konfiguration allein die Erhöhung $\Delta\omega$ nicht wird erklären können, daß vielmehr in allen Fällen eine C:C-Verfestigung eingetreten ist. Wir schließen aber weiter, daß sich die C:C-Bindung im gespannten Fünfer-Ring in einem andern Zustand befinden muß, denn die gleiche Ursache bewirkt in den letzten 4 Fällen eine viel stärkere Frequenz-Änderung $\Delta\omega$ als in den ersten drei Beispielen.

Dieselbe Aussage über eine Änderung des Zustandes der C:C-Bindung im gespannten Fünfer-Ring ergibt sich, wenn man, zum Teil unter Verwendung des obigen Zahlen-Materials, das Verhalten der C:C-Frequenz beim Übergang von Ringen höherer zu Ringen niedrigerer Gliederzahl betrachtet.

Methyl-cyclohepten ..	$\omega = 1673$	→	Methyl-cyclohexen ...	$\omega = 1674$	$\Delta\omega = + 1$
Cyclohepten	$\omega = 1651$	→	Cyclohexen	$\omega = 1652$	$\Delta\omega = + 1$
Methyl-cyclohexen ...	$\omega = 1674$	→	Methyl-cyclopenten ..	$\omega = 1658$	$\Delta\omega = -16$
Cyclohexen	$\omega = 1652$	→	Cyclopenten	$\omega = 1615$	$\Delta\omega = -37$
1.3-Cyclohexadien	$\omega = 1574$	→	Cyclopentadien	$\omega = 1496$	$\Delta\omega = -78$
			Furan	$\omega = 1483$	
			Pyrrrol	$\omega = 1466$	

In den beiden ersten Fällen¹⁷⁾ bleibt ω konstant, in den andern Fällen, bei denen rechts die Moleküle Ringspannung besitzen, erfolgt durchwegs eine merkliche Erniedrigung der C:C-Frequenz. Vielleicht darf auch darauf verwiesen werden, daß die Abnahme der Frequenz von 1496 (Cyclopentadien) auf 1483 (Furan) auf 1466 (Pyrrrol) der Zunahme der Spannung an der Doppelbindung ($\Delta\delta = 16^\circ 22' \rightarrow 17^\circ 21' \rightarrow 18^\circ 36'$) proportional ist. Auch beim Übergang vom Oxdiazol ($\Delta\delta = 14^\circ$) zum Furazan ($\Delta\delta = 19^\circ$) scheint nach den vorliegenden Messungen¹⁸⁾ eine Frequenz-Erniedrigung der C:N-Doppelbindung einzutreten, doch dünken uns die Grundlagen zur Verwertung dieses interessanten Beispiels — isomere Ringe mit verschiedener Spannung — noch zu wenig gesichert, um sie zur Stütze unserer Anschauung heranziehen zu können. Auch die Verwertung des Spektrums von Inden und ähnlichen Beispielen sei vorläufig zurückgestellt.

4) Die C:C-Frequenzen im Di-cyclopentadien: Durch die Aufklärung der Konstitution des Di-cyclopentadiens (Alder-Stein⁵⁾) und die chemische und thermochemische¹⁾²⁾ Festlegung des Unterschiedes in den Doppelbindungen des (modell-mäßig) wenig gespannten Cyclopenten- und stark gespannten Bi-cyclohepten-Ringes war ein besonders geeignetes Beispiel zur Untersuchung des Verhaltens der C:C-Frequenzen gegeben. Wir haben diesem Falle ein näheres Studium gewidmet und berichten über die Ergebnisse. Sie sind zahlenmäßig zusammengestellt im Anhang, graphisch in Figur 3.

¹⁷⁾ Nicht vereinbar mit diesem Befund sind die Ergebnisse an Cycloocten, für welches Godchot-Canals-Cauquil¹⁴⁾ einen abnorm erniedrigten Wert der C:C-Bindung fanden. Hierauf muß verwiesen werden; eine Wiederholung der Beobachtung und Sicherung des Ergebnisses wäre wünschenswert.

¹⁸⁾ M. Milone u. G. Müller, Gazz. chim. Ital. **63**, 334, 456 [1933].

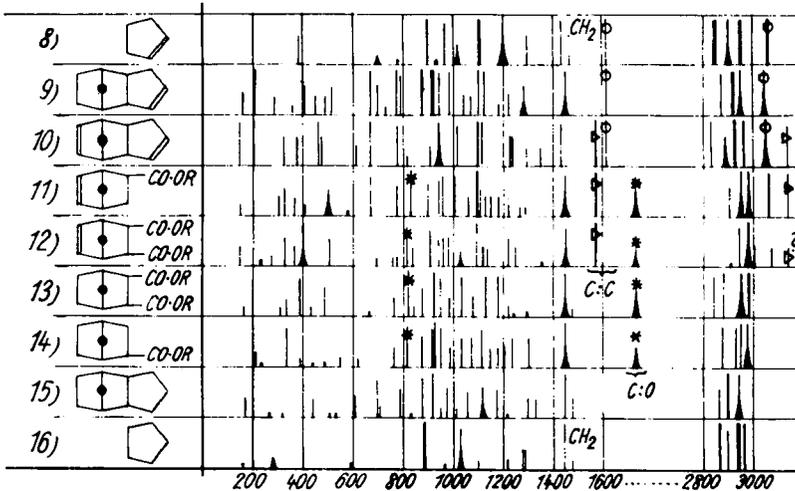


Fig. 3. Di-cyclopentadien Nr. 10 und verwandte Beispiele. Die mit * bezeichneten Linien gehören zur CO-OR-Gruppe, die mit o bezeichneten zum Cyclopenten-, die mit Δ bezeichneten zum Bi-cyclohepten-Ring.

Die in Fig. 3 eingetragenen Spektren gehören zu den Molekülen: Nr. 8: Cyclopenten; Nr. 9: α -Dihydro-di-cyclopentadien; Nr. 10: α -Di-cyclopentadien; Nr. 11: 2.5-Endomethylen- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure-methylester; Nr. 12: α -cis-3.6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-dimethylester; Nr. 13: α -cis-3.6-Endomethylen-hexahydro-phthalsäure-dimethylester; Nr. 14: 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzoesäure-methylester; Nr. 15: Tetrahydro- α -di-cyclopentadien; Nr. 16: Cyclopentan.

Ganz entsprechend der Konstitutions-Formel, zeigt Di-cyclopentadien Nr. 10) zwei C:C-Frequenzen; nach dem weiter oben Gesagten müßte die tiefere zum Bi-cyclohepten-Ring gehören. Um dies zu prüfen, wurde der Dihydro-Körper Nr. 9) hergestellt, der nach Alder-Stein nur den schwach gespannten Cyclopenten-Ring enthält. In der Tat verschwindet die erniedrigte C:C-Frequenz, und nur jene bleibt zurück, die sich auch im Spektrum des Cyclopentens selbst (Nr. 8) vorfindet. Zur weiteren Prüfung dienen die Spektren von Nr. 11 und 12 von Molekülen, die nur den Bi-cyclohepten-Ring und keinen Cyclopenten-Ring enthalten; sie weisen, wie Fig. 3 zeigt, nur die tiefere der beiden Linien auf. Als Frequenz-Werte der C:C-Linie wurden somit in guter Übereinstimmung gefunden:

In Nr. 8: 1611; in Nr. 9: 1611; in Nr. 10: 1611; Mittel: 1611.
In Nr. 12: 1572; in Nr. 11: 1570; in Nr. 10: 1568; Mittel: 1570.

Wird für die Spaltungs-Arbeit einer C:C-Bindung als Normalwert nach Grimm⁷⁾ 125 kcal/Mol gesetzt und wird die ganze beobachtete Frequenz-Erniedrigung auf Verminderung der Bindefestigkeit ($F \sim \omega^2$) geschoben, dann entspricht der Verminderung des F um 5.4% eine Erhöhung des Energie-Inhaltes um 6.7 kcal/Mol; Alder-Stein¹⁾ fanden als Unterschied der Hydrier-Wärmen für diese beiden Doppelbindungen den Wert 7.4 kcal/Mol. Wir erhalten somit die gleiche Größenordnung; mehr anzustreben und die Übereinstimmung etwa durch Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Festigkeit der C—H-Bindung (vergl. Spekt. Nr. 10, 11, 12) oder des Spannungs-

Unterschiedes der beiden Fünfer-Ringe im hydrierten Di-cyclopentadien verbessern zu wollen, scheint uns auch hier angesichts der noch nicht gesicherten Voraussetzungen unseres Vorgehens derzeit nicht angebracht.

In den Spektren Nr. 13—16 verschwinden naturgemäß die der Doppelbindung zugehörigen Linien um 1600 cm^{-1} ; diese Messungen könnten dazu dienen, den spektralen Unterschied zwischen gespanntem und ungespanntem gesättigten Fünfer-Ring abzuleiten. Da dieser Unterschied aus dem so linien-reichen Frequenz-Bereich zwischen 600 und 1200 herauszulesen wäre, vertrauen wir uns an diese Aufgabe noch nicht heran. Es sollen diese Beobachtungen den Anfang bilden zur Bereitstellung eines größeren, systematisch gesammelten Erfahrungs-Materials, ohne das ein solches Problem kaum gelöst werden kann.

D. Zusammenfassung.

Durch die Analyse der molekularen Schwingungs-Spektren zeigen wir: 1) Daß beim Übergang von Cyclopentan zu Cyclopropan, bei dem nicht nur modellmäßig die Zunahme der Ring-Spannung, sondern auch thermochemisch die Zunahme des Energie-Inhaltes angegeben werden kann, die Auswertung der Spektren mit Hilfe einer näherungsweise gültigen theoretischen Behandlung der Schwingungs-Formen eine Abnahme der Festigkeit der C.C-Bindung ergibt; die zugehörige Erhöhung des Energie-Inhaltes ist von gleicher Größenordnung wie die thermochemisch bestimmte Zunahme. 2) Daß im ungesättigten ebenen Fünfer-Ring, für den zwar die ungefähre modellmäßige Ringspannung und insbesondere die Deformation der Winkel an der Doppel-Bindung, nicht aber (oder nicht hinreichend gesichert) die Zunahme des Energie-Inhaltes angegeben werden kann, die sogenannte C:C-Frequenz eine Erniedrigung erfährt, als deren Haupt-Ursache eine Abnahme der Festigkeit der Doppel-Bindung zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht wird. 3) Daß den beiden Doppelbindungen im Di-cyclopentadien, von denen nach Alder-Stein die eine einem wenig gespannten Cyclopenten-, die andere einem stark gespannten Bi-cyclohepten-Ring angehört, zwei verschiedene Frequenzen zukommen. In diesem Fall ist zwar die Deformation des Winkels an der Doppelbindung im gespannten Ring nicht berechenbar, wohl aber ist die Vergrößerung ihres Energie-Inhaltes thermochemisch bestimmt. Es wird gezeigt, daß die tiefere C:C-Frequenz dem stärker gespannten Ring angehört und daß die aus der Frequenz-Depression berechenbare Erhöhung des Energie-Inhaltes der Größenordnung nach mit den thermochemischen Messungs-Ergebnissen übereinstimmt.

Wir sind uns bewußt, daß unsere Beweisführung keine strenge und daß das Ergebnis, trotzdem ihm eine gewisse „innere Wahrscheinlichkeit“ zukommt, kein völlig gesichertes ist. Wir beabsichtigen, neues Versuchs-Material zu beschaffen und unsere Auslegung einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Anhang.

1) Cyclohexen, C_6H_{10} (Fraenkel-Landau), wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat fraktioniert und die Hauptfraktion durch 3-malige Destillation über Natrium gereinigt. Sdp. 83.5° (Lit.: $83\text{—}83.5^\circ$). Es handelt sich um eine Aufnahme aus dem Jahre 1931, deren Ergebnisse bisher im einzelnen noch nicht veröffentlicht wurden. Zum Vergleiche sind heranzuziehen die späteren Beobachtungen von Weiler¹⁹⁾, Wood-Collins²⁰⁾, Morris²¹⁾, Godchot¹⁴⁾, von denen die der beiden Erstgenannten in sehr guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen sind.

¹⁹⁾ J. Weiler, Ztschr. Physik **69**, 586 [1931]; **72**, 206, [1931].

²⁰⁾ R. W. Wood u. G. Collins, Physical Rev. **42**, 379 [1932].

²¹⁾ C. S. Morris, Physical Rev. **38**, 141 [1931].

Die Aufnahmen auf Platte Nr. 418 mit gefiltertem (m. F.) Licht und $t = 6$ Stdn. Expositionszeit und auf Platte Nr. 419 mit ungefiltertem Licht (o. F.) und $t = 7$ Stdn. gaben fast untergrund-freie kräftige Streuspektren mit $n = 60$ verschobenen Streulinien. Daraus wurde als Raman-Spektrum abgeleitet (die der Frequenz in Klammern beigetzten Ziffern bedeuten die geschätzte relative Intensität und die Häufigkeit des Auftretens der Linie): $\omega = 176(1)$, $273(3b)$, $395(5, III)$, $451(2)$, $494(2, III)$, $641(1, III)$, $703(2b)$, $825(8, V)$, $873(2, II)$, $905(3, II)$, $968(3, II)$, $1038(2, II)$, $1066(6, III)$, $1139(0, II)$, $1220(5, II)$, $1247(1/2)$, $1269(3)$, $1342(2b, II)$, $1433(8b, II)$, $1646(6, II)$, $2836(6b, III)$, $2869(3, III)$, $2912(6, IV)$, $2936(6, IV)$, $3024(6b, IV)$.

2) Cyclopentan, C_5H_{10} : Die Darstellung erfolgte zunächst aus Cyclopentanon (Fraenkel-Landau) nach der Methode von Clemmensen unter Benützung der Angaben von Nenitzescu-Cantuniari²²⁾; die Clemmensensche Reduktion lieferte jedoch hier, wo es sich um leicht flüchtige Reduktions-Produkte handelte, neben dem gesättigten auch den ungesättigten Kohlenwasserstoff; das Präparat war mit Cyclopenten verunreinigt. Deshalb wurde das Verfahren von Wolff²³⁾ verwendet. Das aus Cyclopentanon und Hydrazin-Hydrat gewonnene Cyclopentanon-Hydrazon (Sdp.₁₆ 88—92°) wurde durch 18-stdg. Erhitzen mit absol.-alkohol. Natriumäthylat (je 24 ccm absol. Alkohol und 2 g Na auf 9 g Cyclopentanon-Hydrazon) auf 170—180° in Cyclopentan verwandelt. Nach eingehender Reinigung (konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure, Lauge) wurde das Präparat noch 3-mal über Natrium fraktioniert. Sdp. 49° (Lit.: 50—51°²²⁾, 49°²⁴⁾, 49.5°²⁵⁾, 50.2—50.8°²⁶⁾. Bisherige Beobachter des Raman-Spektrums: Weiler¹⁹⁾, Canals-Godchot-Cauquil¹⁰⁾; die Ergebnisse beider sind, verglichen mit den unsrigen nicht ganz vollständig.

Pl. Nr. 1877 und 1880, m. F., $t = 14$ und 18 Stdn.; Pl. Nr. 1878 und 1881, o. F., $t = 12$ und 14 Stdn. Starke Spektren auf schwachem Ugd.; $n = 37$. Ergebnis: $\omega = 165(0?)$; $285(1b)$; $589(00?)$; $886(9, VI)$; $973(1/2)$; $1028(4b, II)$; $1102(1, II)$; $1216(1)$; $1284(2, doppelt)$; $1446(5, II)$; $1480(1, II)$; $2866(10, IV)$; $2898(4, II)$; $2941(12b, V)$; $2964(10, VI)$.

3) Cyclopenten, C_5H_8 (Fraenkel-Landau), wurde fraktioniert und die Hauptfraktion 2-mal über Natrium destilliert. Sdp. 44.2—44.7° (Lit.: 43.6—43.8°²⁷⁾, 44.1—44.6°²⁸⁾). Spektral-Aufnahmen liegen vor von Weiler¹⁹⁾, (Godchot¹⁴⁾, Piaux²⁹⁾. Unsere Ergebnisse stimmen mit denen von Weiler und Piaux gut überein.

Pl. Nr. 1870, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1871 und 1875, o. F., $t = 20$ und 10 ; starke Spektren auf schwachem Ugd. $n = 50$. $\omega = 386(3, III)$; $696(1b, II)$; $775(0, II)$; $896(7, V)$; $935(1/2, II)$; $965(4, III)$; $1020(2b, II)$; $1104(8, II)$; $1201(4b, III)$; $1292(3, II)$; $1437(5, III)$; $1466(3, II)$; $1611(6, III)$; $2846(10, III)$; $2902(9b, IV)$; $2947(8, V)$; $3060(10, IV)$.

4) Cyclopentadien, C_5H_6 : Technisches Di-cyclopentadien (Ges. für Teer-Verwert.) wurde durch Destillation mit Eisenfeil-Spänen depolymerisiert, das Destillat noch 3-mal destilliert (Kolonne) und das frisch hergestellte Produkt aufgenommen. Sdp. 40.8—41.2° (Lit.: 41°). Während der Aufnahme wurde das Präparat zur Hintanhaltung von Polymerisation 2—12-

²²⁾ C. D. Nenitzescu u. J. P. Cantuniari, B. **65**, 810 [1932].

²³⁾ L. Wolff, B. **44**, 2760 [1911] Ann. 4 bzw. A. **394**, 86 [1912].

²⁴⁾ Eijkman, C. **1908** II, 989.

²⁵⁾ Chavanne u. Simon, Compt. rend. Acad. Sciences **168**, 1112, 1326 [1919].

²⁶⁾ Wislicenus, Hentzschel, A. **275**, 327 [1903].

²⁷⁾ v. Auwers, A. **415**, 144 [1918].

²⁸⁾ Filipow, C. **1915** I, 1057.

²⁹⁾ L. Piaux, Comt. rend. Acad. Sciences **198**, 1496 [1934].

mal erneuert. Bisherige Beobachtung: Truchet-Chapron³⁰); die Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit den unseren läßt zu wünschen übrig.

Pl. Nr. 1868, m. F., $t = 10$, Ugd. s., Sp. s. st.; Pl. Nr. 1563, o. F., $t = 6\frac{1}{2}$; Ugd. s. st., Sp. st.; $n = 67$. $\omega = 346(00)$; 467(0, III); 674(0); 911(4, III); 956($\frac{1}{2}$); 990(1, II); 1085(3, III); 1105(8, III); 1368(4b, II); 1496(10, III); 2880(10, V); 3088(7, IV).

5) α -Di-cyclopentadien, $C_{10}H_{12}$: Das Präparat wurde 2-mal hergestellt; das eine Mal wurde direkt die zwischen 160—170° übergehende Fraktion von technischem Di-cyclopentadien durch mehrmalige Destillation im Vakuum sorgfältig gereinigt und das farblos krystallisierende Produkt aufgenommen. Das andere Mal wurde zunächst Cyclopentadien (Sdp. 40—41°) hergestellt (vergl. Nr. 4); nach 1-monatlichem Stehen ergab sich ein Präparat, das nach der Vakuum-Destillation sofort krystallisierte. Die Hauptfraktion des so erhaltenen Di-cyclopentadiens wurde durch 4-malige Vakuum-Destillation gereinigt: Sdp.₁₄ 64—65°; Schmp. 32° (Lit.³¹): 32°. Beide Präparate ergaben identische Spektren. Die bisherige Beobachtung von Truchet-Chapron³⁰) ist in leidlicher Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Pl. Nr. 1577 und 1850, m. F., $t = 14$ Stdn.; Pl. Nr. 1578, o. F., $t = 9$. Aufnahms-Temperatur $\delta = 40^\circ$; sehr starke, linien-reiche ($n = 71$) Streuspektren auf starkem Ugd. $\omega = 150(6, III)$; 203(6, III); 326(2, II); 379(3, III); 464(5, IV); 481(3, II); 615(2, IV); 672(5, IV); 777(4, IV); 814(1, III); 909(2, II); 943(7b, II); 1020(4, II); 1095(7, II); 1120(6, II); 1223(3, II); 1239(3, II); 1294(2, II); 1352(2, II); 1436(4, II); 1568(5, II); 1611(5, II); 2837(5, II); 2887(3b); 2924(7, III); 2965(9, IV); 3056(10b, IV); 3142(4, II).

6) Dihydro- α -dicyclopentadien, $C_{10}H_{14}$: Die partielle Hydrierung des α -Di-cyclopentadiens wurde im wesentlichen nach den Angaben von Alder-Stein³¹) durchgeführt, doch wurde in alkohol. Lösung unter Verwendung von 5-proz. Palladium-Bariumsulfat als Katalysator gearbeitet³²); nachher wurde durch 4-malige Vakuum-Destillation gereinigt. Sdp.₁₂ 72—74°; Sdp.₇₆₀ 177.4°; (Lit.³¹): 178°). Schmp. 52° (Lit.: 50—51°³¹), 50°³²), 48°³³), 57°³⁴). Bisherige Beobachtung: Keine.

Pl. Nr. 1855, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1856, o. F., $t = 9$; wegen starken Untergrundes Wiederholung auf Pl. Nr. 1857 und 1858 mit verengtem Spalt (von 0,06 auf 0,03 mm). Aufnahms-Temperatur: $\delta = 80^\circ$; $n = 70$. $\omega = 167(2)$; 210(6, IV); 290(2, II); 363(1, II); 404(3, III); 448(2, II); 490(2, III); 520(3, II); 671(5, III); 699(3, III); 736(1, II); 774(5, IV); 793(4, II); 874(6, III); 918(7, II); 944(5, II); 987(5, II); 1047(2, II); 1070(2, II); 1103(6, II); 1125(5, III); 1180(1, II); 1221(1); 1285(3b, II); 1448(7b, II); 1611(6, III); 2869(4, II); 2918(10); 2948(12b, VI); 3045(5b, III).

7) Tetrahydro- α -dicyclopentadien, $C_{10}H_{16}$: Die Darstellung erfolgte durch Hydrierung des Dihydro- α -dicyclopentadiens sowohl in Eisessig mit Platinoyd (R. Adams) als Katalysator, als auch in alkohol. Lösung mit 5% Palladium-Bariumsulfat. Da die Hauptfraktionen des außerordentlich flüchtigen Tetrahydro-Körpers anfangs nicht den richtigen Schmelzpunkt zeigten, wurden sie zuerst aus Eisessig, dann aus Methanol wiederholt umkrystallisiert und schließlich durch 3-malige Vakuum-Destillation gereinigt. Sdp.₁₂ 86—87°, Schmp. 75.5—76° (Lit.²⁴)³¹)³²)³⁴): 77°). Bisherige Beobachtungen: Keine.

³⁰) R. Truchet u. J. Chapron, Compt. rend. Acad. Sciences 198, 1934 [1934].

³¹) K. Alder u. G. Stein, A. 485, 223 [1931], 504, 216 [1933]; B. 67, 614 [1934].

³²) vergl. a. J. Pirsch, B. 67, 103, 1117 [1934].

³³) H. Wieland, F. Bergel, A. 446, 21 [1925].

³⁴) H. Staudinger u. A. Rheiner, Helv. chim. Acta 7, 28 [1923].

Pl. Nr. 1947, und 1950, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1948, o. F., $t = 9$. Starkes Streuspektrum auf mittelstarkem Ugd.; $n = 55$. $\omega = 171(2)$; 273(0); 319(0); 443(2, II); 504(0, II); 536(0, II); 610(2, II); 698(4, II); 710(1, II); 789(3, III); 832($\frac{1}{2}$, II); 876(4, II); 918(5, II); 952(1, II); 976(3, II); 1014(1, II); 1060(3, II); 1119(3b, II); 1175(3, II); 1212(0); 1296(2, II); 1332(2, II); 1449(4, II); 1478(2, II); 2867(3, II); 2895(6); 2946(10sb, V).

8) α -cis-3.6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure-dimethylester, $C_{11}H_{14}O_4$ (Konstitutionsformel s. Nr. 12 in Fig. 3): Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Alder-Stein³¹); Reinigung des Esters durch 3-malige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 138.2—138.8° (Lit.³¹): Sdp.₁₈ 145—147°; $n_D^{18} = 1.4850$. Bisherige Beobachtung: Keine.

Pl. Nr. 1942, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1945, o. F., mit verengertem Spalt, $t = 24$; trotz schmälere Spalt war bei der o. F.-Aufnahme der Ugd. im blauen Teil so stark, daß dieser Spektral-Teil unbrauchbar war. $n = 58$. $\omega = 155(2 \text{ II})$; 234($\frac{1}{2}$); 274(1); 331(3, II); 372(2); 401(4b, III); 511(3, III); 696(1, II); 759(1); 777(1); 819(4, III); 842(2, II); 908(4, II); 941(3, II); 966(3, II); 981(3, II); 1027(2b, II); 1095(5, II); 1120(2, II); 1140(2, II); 1221(2); 1248(2); 1350(0); 1455(4b, II); 1572(5, III); 1733 $\pm 10\frac{1}{2}$ (3b); 2907($\frac{1}{2}$); 2944(4, III); 2984(5, bII); 3004(2, II); 3074(2, III); 3145(2?).

9) α -cis-3.6-Endomethylen-hexahydro-phthalsäure-dimethylester, $C_{11}H_{16}O_2$ (Konstitutionsformel s. Nr. 13 in Fig. 3): Darstellung im wesentlichen nach den Angaben von Alder-Stein³¹), doch wurde die Hydrierung des Tetrahydro-Körpers Nr. 8 in absol. Methanol mit 5% Palladium-Bariumsulfat als Katalysator durchgeführt. Die Aufarbeitung des Hydrierungs-Produktes wurde so vorgenommen, daß nach Entfernung des Katalysators und Abdestillieren des Methanols sofort die Vakuum-Destillation zur Isolierung des Esters erfolgte. Hierauf Reinigung durch 3-malige Vakuum-Destillation. Sdp.₁₂ 135.5° (Lit.³¹); Sdp.₁₅ 142—143°; $n_D^{18} = 1.4763$. Bisherige Raman-Beobachtung: Keine.

Pl. Nr. 1953, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1955, o. F., $t = 20$, verengter Spalt Ugd. im ersten Fall schwach, im zweiten stark; $n = 66$. $\omega = 167(1)$; 308(1); 337(2, II); 393(4, III); 437(1, II); 491(3, III); 662(0 II); 763(2 III); 820(6, IV); 844(1, II); 877(3, II); 925(7, III); 947(4, II); 986(2, II); 1038(4, II); 1081(2, II); 1132(4, III); 1179(4, III); 1220(1, II); 1242($\frac{1}{2}$); 1288($\frac{1}{2}$, II); 1450(6b, II); 1478(1); 1734 $\pm 9\frac{1}{2}$ (4b); 2838(3, III); 2879(6, III); 2950(12b, III); 2978(8, V).

10) 2.5-Endomethylen- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure-methylester, $C_9H_{12}O_2$ (Konstitutionsformel s. Nr. 11 in Fig. 3): Die Dien-Synthese dieses Esters erfolgte in vollkommener Analogie zu dem von Alder-Stein im Falle von Nr. 8 angegebenen Verfahren. 5.3 g Acrylsäure-ester (Sdp. 83°) und 4.15 g Cyclopentadien (Sdp. 40.2°) wurden in ein Rohr eingeschlossen. Nach kurzem Stehen trat unter schwacher Wärme-Entwicklung die Dien-Synthese ein. Gleichzeitig begannen sich geringe Mengen einer öligen Substanz abzuschneiden, die bei der Aufarbeitung leicht entfernt werden konnte. Nach 4-wöchigem Stehen wurden bei der Aufarbeitung 7.8 g des außerordentlich intensiv riechenden Esters gewonnen. Die Reinigung erfolgte durch 3-malige Destillation. Sdp.₁₂ 70—71°; $n_D^{18.8} = 1.4759$. Bisherige Beobachtung: Keine.

Pl. Nr. 1943, m. F., $t = 14$; Pl. Nr. 1944, o. F., $t = 13$; Ugd. mittel, Spektrum stark. $n = 65$. $\omega = 157(1)$; 302(2); 338(3); 370(2); 406(1); 502(3b, II); 581(0); 676(4, III); 776(3, III); 828(5, III); 902(6, II); 945(4, II); 959(4, II); 1005(4, II); 1064(2, II); 1095(7, II); 1111(3); 1153(2, II); 1153(2, II); 1183(2, II); 1224(2, II); 1268(1, II);

1290(1,II); 1452(4b,II); 1570(8,II); 1731 : 7 $\frac{1}{2}$ (4b); 2905(3,II); 2949(8b,III); 2984(8b,V); 3064(8,IV); 3138(5,IV).

11) 2.5-Endomethylen-hexahydro-benzoesäure-methylester, $C_9H_{14}O_2$ (vergl. Nr. 14 in Fig. 3): Die Darstellung dieses Körpers durch Veresterung der zugehörigen Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure wurde von Alder-Stein³¹⁾ allgemein, ohne nähere Angaben über Reinigung und Konstanten beschrieben. Das von uns angewandte Verfahren lieferte denselben Ester bei der Hydrierung des im vorangehenden beschriebenen ungesättigten Esters. 6 g desselben, gelöst in 75 ccm absol. Methanol, wurden in Gegenwart von 0.3 g Palladium-Bariumsulfat (5% Pd) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug 1000 ccm (ber. 985 ccm). Nach der Entfernung des Katalysators durch Filtration und nach dem Abdestillieren des Methanols erfolgte die Isolierung und Reinigung des Esters durch 3-malige Vakuum-Destillation. Ausbeute 4.5 g. Sdp_{12} 76.5 $^{\circ}$; $n_D^{18.8}$ = 1.4657. Bisherige Beobachtung: Keine.

Pl. Nr. 1952, m. F., t = 14; Pl. Nr. 1954, o. F., verengerter Spalt, t = 20; Ugd. im zweiten Fall stark. n = 57. ω = 212(1); 236($\frac{1}{2}$, II); 338(4, II); 392(1, II); 442(0, II); 486(0); 555(1, II); 620(1, III); 762(2, III); 818(4, III); 877(3, II); 917(4); 925(5, II); 950(4, II); 990(2, II); 1033(3, II); 1075(3, II); 1114(4, II); 1145(2, II), 1179(2); 1206(2); 1237(2); 1307(3, II); 1450(6b, II); 1729(2b); 2875(4, II); 2932(4, II); 2952(6, V); 2968(8b, III).

141. Hans v. Euler, Holger Erdtman und Harry Hellström. Über das Alkaloid Gramin.

[Aus d. Institut für organ.-chem. Forschung d. Universität Stockholm.]
(Eingegangen am 24. Februar 1936.)

Das Gramin, $C_{11}H_{14}N_2$, wurde 1932 zuerst in einigen normal-grünen chlorophyll-mutierenden schwedischen Gersten-Sippen aufgefunden¹⁾, aus ihnen isoliert und durch die spektroskopischen Messungen von Hellström²⁾ als Indol-Abkömmling erkannt. Die Base wurde dann in einer größeren Anzahl von Gersten-Sippen nachgewiesen³⁾, und zwar scheint ihr Vorkommen in der Gerste eine erbliche Eigenschaft zu sein⁴⁾.

In anderen Pflanzen hatten wir Gramin nicht auffinden können. Erst im vergangenen Jahr teilten Orehoff und Norkina⁵⁾ mit, daß sie aus dem Mittelasien gesammelten Material einer Schilfart, *Arundo Donax*, ein Alkaloid gewonnen haben (von den russischen Forschern als Donaxin bezeichnet); nach der von ihnen angegebenen Formel und dem Schmelzpunkt der Base und ihrer Derivate ist die Schilfbase mit unserer Gersten-Base identisch. Die Base scheint auf Gramineen beschränkt zu sein, so daß der Name Gramin ihr Vorkommen decken dürfte.

Durch weitere spektroskopische Messungen wurde dann von Euler, Hellström und Löfgren³⁾ gezeigt, daß die 1- und 3-Stellungen des Indol-

¹⁾ Euler u. Hellström, *Ztschr. physiol. Chem.* **208**, 43 [1932].

²⁾ Euler u. Hellström, *Ztschr. physiol. Chem.* **217**, 23 [1933].

³⁾ Euler, Hellström u. Löfgren, *Ztschr. physiol. Chem.* **284**, 151 [1935].

⁴⁾ Brandt, Euler, Hellström u. Löfgren, *Ztschr. physiol. Chem.* **285**, 37 [1935].

⁵⁾ Orehoff u. Norkina, *B.* **68**, 436 [1935].