

essig und 15 ccm 2.5-proz. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgezogen und die Chloroformlösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand mußte nach dem Trocknen über Aluminiumoxyd (standard. n. Brockmann) chromatographiert werden. Mit Aceton wurden 60 mg VIIIb erhalten, die nach dem Umkristallisieren bei 230–236° schmolzen. Misch-Schmp. mit dem Triol IIIa gab eine Erniedrigung; Ausb. 12%.

$\Delta^5$ -Pregnen-triol-(3 $\beta$ .16 $\beta$ .17 $\alpha$ )-on-(20)-acetat-(16) (VIIIa): 1 g  $\Delta^5$ -16.17- $\alpha$ -Oxido-pregnenol-(3 $\beta$ )-on-(20) (VIII)<sup>9</sup> wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 4–5 Tropfen konz. Schwefelsäure 14 Tage stehengelassen; die Lösung färbte sich nach einigen Tagen dunkel. Anschließend wurde in Wasser gegossen, abfiltriert, mit Wasser gewaschen. Mit Methanol wurden nach längerem Reiben Kristalle erhalten; 225 mg VIIIa, Schmp. 222–226°.

$C_{23}H_{34}O_5$  (390.5) Ber. C 70.73 H 8.77 Gef. C 70.36 H 8.51

Nach vorstehender Vorschrift wurden noch folgende Verbindungen dargestellt:

$\Delta^5$ -Pregnen-triol-(3 $\beta$ .16 $\beta$ .17 $\alpha$ )-on-(20)-diacetat-(3.16) (IXa): Aus 500 mg  $\Delta^5$ -16.17- $\alpha$ -Oxido-pregnen-ol-(3 $\beta$ )-on-(20)-acetat (IX)<sup>9</sup> wurden 111 mg IXa erhalten; Schmp. 232–234°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –38.5° (Chloroform).

$C_{23}H_{36}O_6$  (432.5) Ber. C 69.40 H 8.30 Gef. C 69.65 H 8.25

$\Delta^5$ -Pregnen-tetrol-(3 $\beta$ .16 $\beta$ .17 $\alpha$ .21)-on-(20)-triacetat-(3.16.21) (Xa): Aus 430 mg  $\Delta^5$ -16.17- $\alpha$ -Oxido-pregnen-diol-(3 $\beta$ .21)-on-(20)-diacetat (X)<sup>9</sup> wurden 105 mg Xa erhalten; Schmp. 181–182°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –29.2 (Chloroform).

$C_{27}H_{38}O_8$  (490.5) Ber. C 66.10 H 7.80 Gef. C 65.90 H 7.60

## 94. Richard Kuhn und Karl Ludwig Scholler: Über Kumulene VI\*); cis-trans-isomere Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriene\*\*)

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,  
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 4. Februar 1954)

Die von van't Hoff vorausgesehene *cis-trans*-Isomerie bei Verbindungen, in denen 4 Kohlenstoff-Atome durch 3 Doppelbindungen verknüpft sind, ließ sich verwirklichen. Das rote Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien konnte chromatographisch an Aluminiumoxyd in 2 Komponenten zerlegt werden, die kristallographisch und in den Ultrarotspektren wesentlich verschieden sind, aber im Sichtbaren praktisch gleiche Absorptionsbanden zeigen. Die als A und B bezeichneten Komponenten des Dinitro-triens, deren  $R_g$ -Werte 0.18 bzw. 0.04 betragen, lagern sich in Brombenzol als Lösungsmittel mit einer rund 200 mal größeren Geschwindigkeit als die nur 1 Doppelbindung enthaltenden Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylene A und B ineinander um. Die Aktivierungsenergie für die *cis-trans*-Umlagerung der Dinitro-triene in Brombenzol beträgt 19.5 kcal/Mol, die Halbwertszeit 850 Min. bei 0°. Das Gleichgewicht liegt bei 57% A und 43% B (0°).

Während die von J. H. van't Hoff vorausgesagte Spaltbarkeit von Allenen des Typs  $(R^1R^2)C=C=C(R^3R^4)$  in optische Antipoden durch eine berühmte Untersuchung von P. Maitland und W. H. Mills<sup>1)</sup> bereits vor 18 Jahren

\*) V. Mitteil.: R. Kuhn u. J. Jahn, Chem. Ber. 86, 759 [1953].

\*\*\*) In gekürzter Form vorgetragen am Tag der Chemie in Baden-Baden am 30. Oktober 1953; Referat: Chemische Rundschau (Solothurn), Heft Nr. 1 (1954), S. 1.

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. [London] 1936, 987.

erstmalig verwirklicht wurde, sind die vom Begründer der Stereochemie gezogenen Schlußfolgerungen, die sich auf Verbindungen mit mehr als 2 kumulierten Doppelbindungen beziehen, seit 1874 ohne experimentelle Verwirklichung geblieben. Die auf *cis-trans*-isomere Butatriene bezügliche Stelle hat in der deutschen Bearbeitung von „La chimie dans l'espace“ folgenden Wortlaut<sup>2)</sup>: „Es bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, daß der Fall:  $(R^1R^2)C=C=C(R^3R^4)$  oder allgemein:  $(R^1R^2)C=C_{2n}=C(R^3R^4)$  zurückkommt auf den Fall:  $(R^1R^2)C=C(R^3R^4)$ . Es existieren also von den Kombinationen der genannten Art immer zwei Isomere, wenn Verschiedenheit zwischen den Gruppen  $R^1$  und  $R^2$ , wie zwischen  $R^3$  und  $R^4$  stattfindet. Die Bilder der Isomeren sind nicht enantiomorph.“ J. A. Le Bel<sup>3)</sup>, der unabhängig von van't Hoff die Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen begründete, hat keine so weitreichenden Folgerungen gezogen.

In vorangegangenen Untersuchungen dieser Reihe, welche die Synthese höherer Kumulene zum Ziel hatten, ist schon mehrfach darauf geachtet worden, ob bei Butatrienen und Hexapentaenen, die entsprechend substituiert sind, nicht die vorausgesehenen Isomeren auftreten. Bisher ließen sich aber noch in keinem Falle Anhaltspunkte dafür gewinnen. Bei den Hexapentaenen stieß bereits die Reduktion der unsymmetrischen Diacetylen-glykole auf Schwierigkeiten<sup>4)</sup>, bei den unsymmetrischen Butatrienen, die sich gut gewinnen ließen, blieb den chromatographischen Trennungsversuchen jeder Erfolg versagt<sup>5)</sup>.

Adsorptionstechnik: Die Voraussetzungen, die es jetzt ermöglicht haben, 2 isomere Formen des Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriens kristallisiert zu gewinnen, sind durch eine Arbeit über die *cis-trans*-Isomeren des Bis-[2-amino-diphenyl]-äthylens<sup>6)</sup> geschaffen worden. Dabei wurde erkannt, daß schon bei Äthylenen dieser Art eine chromatographische Trennung der Isomeren nur gelingt, wenn sie besondere Substituenten tragen ( $X = NO_2, NH_2, NH \cdot CO \cdot CH_3$ ), nicht aber wenn  $R = Cl$  oder  $Br$  ist. Aus diesem Grunde konnten, wie wir annehmen, Diphenyl-di-[*p*-chlor-phenyl]-, Diphenyl-di-[ $\alpha$ -naphthyl]- und Diphenyl-di-[ $\alpha$ -thienyl]-butatrien<sup>5)</sup> an Aluminiumoxyd nicht in 2 Komponenten zerlegt werden. Hinsichtlich der Adsorptionsmittel ist man allerdings bei Butatrienen und noch mehr bei Hexapentaenen beschränkt, da z. B. schon Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien nicht nur an  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$  und  $MgO$ , sondern auch an neutralem Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe I (Woelm) Zersetzung erleidet. Bewährt hat sich Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II nach H. Brockmann (E. Merck). Mit diesem sind die 2,2'-Diamino-, 2,2'-Diacetamino- und die 2,2'-Dinitro-Verbindungen des Graebeschen Kohlenwasserstoffs getrennt<sup>6)</sup> und auch die folgenden Versuche ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1877, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, S. 14.

<sup>3)</sup> J. A. Le Bel, Bull. soc. chim. France **22**, 337 [1874].

<sup>4)</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen mit G. Platzer, 1940.

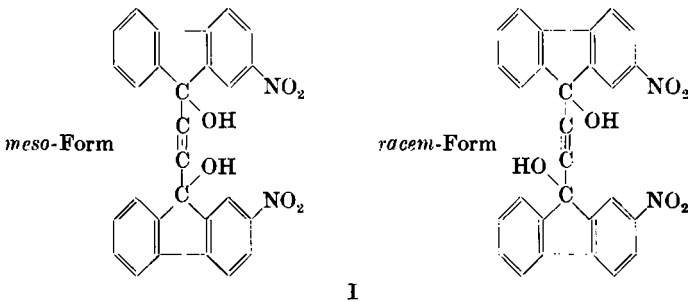
<sup>5)</sup> R. Kuhn u. J. Jahn, Chem. Ber. **86**, 759 [1953].

<sup>6)</sup> R. Kuhn, H. Zahn u. K. L. Scholler, Liebigs Ann. Chem. **582**, 196 [1953].

In Bezug auf zahlreiche Einzelheiten der Adsorptionstechnik (Bestimmung der  $R_f$ -Werte, Abmessungen der Chromatographier-Röhrchen, Durchführung der kinetischen Messungen über die Umlagerung der Isomeren ineinander bei verschiedenen Temperaturen usw.) sei auf unsere Annalenarbeit<sup>6)</sup> verwiesen.

Vorversuch: Gemeinsam mit J. Jahn<sup>7)</sup> wurde 2-Nitro-fluorenon mit Acetylen-dimagnesiumbromid in Äther/Tetrahydrofuran<sup>8)</sup> umgesetzt. Aus dem rohen Reaktionsprodukt, das zur Hauptsache aus unverändertem Keton bestand, ließ sich durch Umsetzung mit Phosphortribromid in Pyridin<sup>5)</sup> in geringen Mengen eine rotgefärbte Substanz, offenbar 2,2'-Dinitro-trien, in Lösung erhalten, die mit Raney-Nickel – ohne nennenswerte Änderung der Farbe – hydriert wurde<sup>9)</sup> und sich anschließend chromatographisch an  $Al_2O_3$  in 2 Zonen zerlegen ließ. Die schneller und die langsamer wandernde Zone zeigten übereinstimmende Lagen der Absorptionsbanden zwischen 400 und 500  $m\mu$  (langwelligste Maxima bei 486  $m\mu$  in Pyridin). Sie verhielten sich also optisch zueinander wie die rein dargestellten isomeren Bis-[2-amino-diphenylen]-äthylene<sup>6)</sup> und sie stimmten mit diesen auch im folgenden Verhalten überein: wurde die langsamere oder die schneller wandernde Zone für sich mit Pyridin eluiert und kurz erwärmt, so gab jedes der Eluate bei erneuter Chromatographie wiederum beide Zonen (Einstellung des Gleichgewichts, das bei etwa 1:1 lag). Auf Grund dieser Beobachtungen ist es sehr wahrscheinlich, daß J. Jahn die *cis-trans*-isomeren Bis-[2-amino-diphenylen]-butatriene in Lösung vor sich hatte.

Darstellung, Trennung und Eigenschaften der Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatriene: In Anisol als Lösungsmittel bei 50° ließ sich 2-Nitro-fluorenon mit Acetylen-dimagnesiumbromid in einer Ausbeute von 44 % d.Th. zum gewünschten Acetylen-glykol (I) umsetzen. Dieses bestand aus einem Gemisch etwa gleicher Teile von feinen Nadeln (Schmp. 306°) und von derben Prismen (Schmp. 316°), welche beide die Zusammensetzung  $C_{28}H_{16}O_6N_2$  hatten. Der Misch-Schmp. lag bei etwa 270°. Wir nehmen an, daß es sich um die *meso*- und um die *racem*-Form des Glykols handelt, können aber eine Zuordnung der Raumformeln nicht vornehmen.



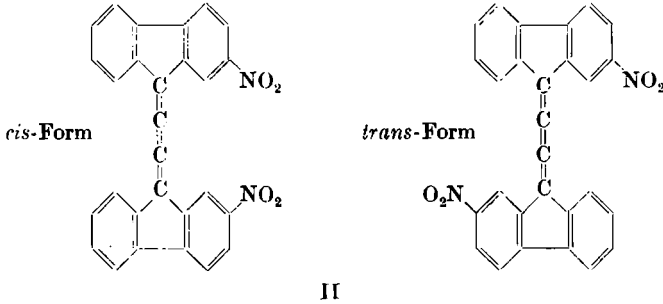
Bei der Einwirkung von Phosphortribromid in Pyridin<sup>5)</sup> liefern sowohl die Nadeln wie die Prismen 20–25 % d.Th. an Dinitrotrien  $C_{28}H_{14}O_4N_2$  (II). Dieses kristallisiert aus Dimethyl-formamid in glänzenden, dunkelroten Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen.

<sup>7)</sup> Dissertat. Univ. Frankfurt a. M., 1953 (Februar).

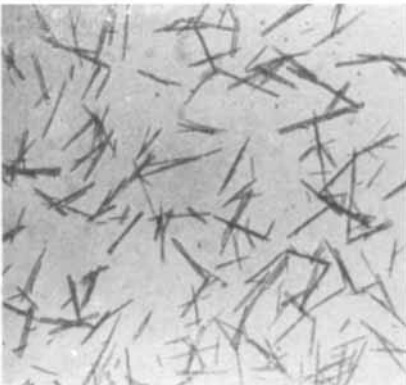
<sup>8)</sup> Sehr viel besser ist Anisol, wie wir fanden.

<sup>9)</sup> Auch bei der Hydrierung von Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen zur entspr. Diamino-Verbindung mit Raney-Nickel (vergl. Fußnote 6) bleiben Farbe und zentrale Doppelbindung erhalten.

Das so gewonnene Dinitro-trien enthält, wenn die Kristallisation aus Dimethyl-formamid langsam erfolgt, stets mehr A (schneller wandernde Komponente) als B (langsamer im Chromatogramm wandernd). Durch Kristallisation gelang es, Präparate zu gewinnen, die 85% A und 15% B enthielten.



Präparate mit mehr als 40% B konnten jedoch auf diesem Wege nicht gewonnen werden, da in allen geprüften Lösungsmitteln, nämlich in Brombenzol, Benzonitril, Dimethyl-formamid, Anisol, Pyridin und in Dioxan, A schwerer löslich ist als B und daher zuerst auskristallisiert. In 100 ccm Brombenzol lösten sich bei 20° von den chromatographisch getrennten Komponenten 0.71 mg A und 3.7 mg B (Verhältnis der Löslichkeiten A : B = 1 : 5).



Abbild. 1. Dinitro-trien A



Abbild. 2. Dinitro-trien B

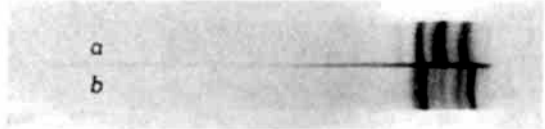
Die chromatographisch-präparative Trennung erfolgte aus Brombenzol/Toluol an Aluminiumoxyd. Mit diesem Lösungsmittelgemisch ließ sich die Komponente A direkt ins Filtrat bringen, aus dem sie bei -50° in glitzernden roten Stäbchen (Abbild. 1) auskristallisierte. Die Komponente B wurde mit Brombenzol/Toluol/Benzonitril aus der Säule geholt. Sie schied sich bei -50° in feinen roten Nadeln (Abbild. 2) ab. Die besten Kristallisate der schneller wandernden Komponente enthielten 93% A und 7% B, die der langsamer wandernden 16% A und 84% B.

Zu diesen analytischen Bestimmungen sei vermerkt, daß für das Lösen der feinst verriebenen Kristallisate etwa 2 Min. geschüttelt werden mußte, etwa 1 Min. zum Filtrieren der Lösungen benötigt wurde und weitere 10 bis 12 Min. für die Entwicklung der Chromatogramme erforderlich waren. Da die Halbwertszeit für die Einstellung des Gleichgewichts  $A \rightleftharpoons B$  in Brombenzol bei 20° etwa 60 Min. beträgt, ist die sterische Einheitlichkeit der kristallisiert erhaltenen Komponenten A und B sicherlich größer als wir es analytisch zu belegen vermögen.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abbild. 3) lassen einen starken Unterschied zwischen A und B erkennen.

Dinitro-trien A

Dinitro-trien B

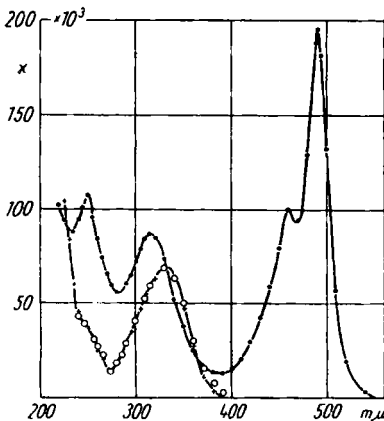


Abbild. 3

Auch die Ultrarotspektren, die Herr Dr. W. Otting vermessen hat, sind so verschieden, daß man daraus annähernd auf den Gehalt an A und B in verschiedenen Kristallisaten schließen kann.

Besonders charakteristisch sind für A zwei Banden bei 9.4 und 12.7  $\mu$ , die in unseren reinsten Präparaten von B (84% B, 16% A) nahezu verschwinden. Bei der Verbindung B sind im Bereich von 9.0 bis 15.5  $\mu$  sechs von acht stärkeren (A und B gemeinsamen) Banden langwelliger als bei A.

Die Absorptionsspektren der beiden Dinitro-triene (II) lassen im Sichtbaren und im Ultraviolett keinen mit Sicherheit feststellbaren Unterschied

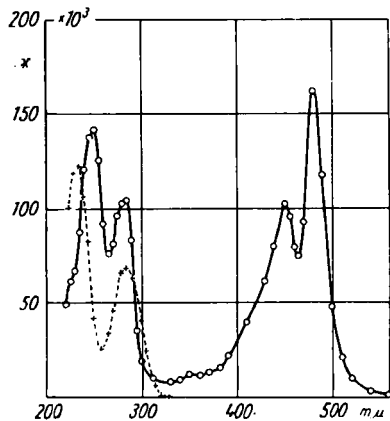


Abbild. 4. Absorptionsspektren

- o-o-o Bis-[2-nitro-diphenyl]-butindiol  
Schmp. 306° in Alkohol
- +--+ Bis-[2-nitro-diphenyl]-butindiol  
Schmp. 306° in Dioxan
- Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien  
A und B in Dioxan

erkennen, wie es auf Grund der optischen Eigenschaften der Bis-[2-amino-diphenyl]-äthylene und ihrer Diacetylverbindungen<sup>9)</sup> zu erwarten war. Zum Vergleich ist in Abbild. 4 das Absorptionsspektrum des Bis-[2-nitro-diphenyl]-butin-diols (I, Nadeln) mit eingetragen.

Abbild. 5 zeigt die Absorptionsspektren von Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien und von Bis-[2-brom-diphenyl]-butin-diol, deren Darstellung im Versuchsteil beschrieben ist. Das 2,2'-Dibrom-trien hat sich noch nicht auftrennen lassen, wozu bemerkt sei, daß wir auch vom Bis-[2-brom-diphenyl]-äthylen, das nur 1 Doppelbindung besitzt, bisher keine *cis-trans*-isomeren Formen gewinnen konnten.



Abbild. 5. Absorptionsspektren

----- Bis-[2-brom-diphenyl]-butin-diol in Dioxan

o-o-o Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien in Dioxan

Mit 2-Nitro-diphenylenoxyd (Schmp. 184°) bildet das Dinitro-trien Mischkristalle. 2-Nitro-fluoren, 2-Nitro-fluorenon, Benzophenon und Diphenylmethan waren hierzu nicht bzw. kaum befähigt.

Die  $R_f$ -Werte der Dinitro-triene sind in Tafel 1 neben denjenigen verwandter Verbindungen angegeben. Werte  $<0.01$  bedeuten, daß die Substanz ganz oben in der Säule hängen blieb; Werte von 1.3, daß die Substanz mit der Lösungsmittelfront wanderte.

Tafel 1.  $R_f$ -Werte an Aluminiumoxyd Brockmann (Aktivitätsstufe II)

Verbindung	Lösungsmittel	
	8 Tle. Benzol 2 Tle. Brombenzol	8 Tle. Benzin*) 2 Tle. Benzol
Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylen A	0.65	$< 0.01$
" B	0.35	$< 0.01$
Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien A	0.18	$< 0.01$
" B	0.04	$< 0.01$
2-Nitro-fluorenon	0.48	0.02
Bis-diphenyl-äthylen	1.3	0.58
Bis-diphenyl-butatrien	1.2	0.07
Bis-diphenyl-hexapentaen	1.3	0.10
Bis-[2-brom-diphenyl]-äthylen	1.3	0.67
Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien	1.3	0.10
Fluorenon	1.3	0.21

\*) Siedepunkt 60–70°.

Kinetik der Umlagerung  $A \rightleftharpoons B$ , Aktivierungsenergie: Die beiden Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriene lagern sich viel leichter ineinander um als die Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylene. In Brombenzol als Lösungsmittel fanden wir die folgenden Halbwertszeiten für den Übergang  $A \rightarrow A + B$ :

	Dinitro-äthylen	Dinitro-trien
0°	—	850 Min.
20°	—	60 Min.
40°	1100 Min.	~ 5 Min.
60°	140 Min.	—
80°	10 Min.	—

Bei 40° ist das Verhältnis der Reaktionskonstanten etwa 1:200. Die Umlagerungen der Dinitrokörper vollziehen sich wie diejenigen der Bis-[2-amino-diphenyl]-äthylene<sup>6)</sup> als Reaktionen 1. Ordnung. Die Einzelmessungen, aus denen das folgt und aus denen die Halbwertszeiten berechnet wurden, finden sich in Tafel 2.

Tafel 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten

Dinitro-äthylen	t (min)	% A gef.	$\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^3$	Dinitro-butatrien	t (min)	% A gef.	$\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^3$
bei 40°	0	93.5	—	—	bei 0°	0	97.9	—	—
	420	86.6	1.25	0.53		300	90.0	1.24	0.72
	1320	72.2	2.62	0.73		360	86.5	1.39	0.91
				480		84.4	1.49	0.83	
						930	76.7	2.07	0.78
$k_{40^\circ}$ mittel = $0.63 \cdot 10^{-3}$ Gleichgewicht 59% A, 41% B					$k_0$ mittel = $0.81 \cdot 10^{-3}$ Gleichgewicht 57% A, 43% B				
bei 60°	0	86.4	—	—	bei 20°	0	93.8	—	—
	30	84.3	1.13	4.1		6	91.9	1.07	11
	120	75.4	1.85	5.1		15	88.2	1.23	14
	150	72.3	2.38	5.8		26	87.2	1.28	10
	210	70.0	3.02	5.3		40	83.4	1.54	11
						60	79.4	1.93	11
$k_{60^\circ}$ mittel = $5.1 \cdot 10^{-3}$ Gleichgewicht 62% A, 38% B					$k_{20^\circ}$ mittel = $11 \cdot 10^{-3}$ Gleichgewicht 64% A, 36% B				
bei 80°	0	87.2	—	—	bei 40°	0	93.0	—	—
	8	75.6	1.83	76		60	66.3	—	—
	13	71.4	2.63	74		420	66.7	—	—
	18	69.2	3.40	68					
	28	65.9	6.07	64					
$k_{80^\circ}$ mittel = $71 \cdot 10^{-3}$ Gleichgewicht 62% A, 38% B					$k_{40^\circ}$ = $\sim 140 \cdot 10^{-3}$ Gleichgewicht 67% A, 33% B				

Aus diesen Zahlen berechnet sich als Aktivierungsenergie  $q$  für die Übergänge  $A \rightarrow A + B$

	Dinitro-trien	Dinitro-äthylen
0–20°	19.5 kcal/Mol	—
40–60°	—	20.8 kcal/Mol
60–80°	—	19.1 kcal/Mol

Daß für das Dinitro-trien, das sich etwa 200mal schneller umlagert, innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Aktivierungsenergie wie für das Dinitro-äthylen herauskommt, nämlich 20 kcal/Mol, ist unerwartet und bemerkenswert. Es bedeutet, daß beim Übergang von 1 Doppelbindung zu 3 kumulierten Doppelbindungen sich vor allem der Wert von  $\alpha$  in der Gleichung von van't Hoff<sup>10)</sup>  $\ln k = \ln \alpha - q/RT$  ändert, während  $q$  von der Zahl der Doppelbindungen kaum oder nur wenig abhängt. Wäre nur  $q$  entscheidend, dann hätte bei einem Geschwindigkeitsverhältnis von 1:200 ein Unterschied von 3 kcal/Mol gefunden werden sollen<sup>11)</sup>. Zur Klärung dieser Fragen werden noch genauere Messungen erforderlich sein.

Zur Zuordnung der *trans*- und *cis*-Formel an die Dinitro-triene A und B. Die *cis*-Form sollte ein viel größeres Dipolmoment als die *trans*-Form aufweisen. Bei *cis*- und *trans*-Azobenzol hat bekanntlich die Messung der Dipolmomente (*trans*-Form = 0) eine über jeden Zweifel erhabene Entscheidung ermöglicht. Bei unseren Dinitro-trienen sind, abgesehen von der beschränkten Lebensdauer der Lösungen, die Aussichten für eine direkte Entscheidung durch Vergleich der Dipolmomente nicht groß, weil die Löslichkeiten in unpolaren Lösungsmitteln äußerst gering sind. Die „gute“ Löslichkeit von 0.7 mg A bzw. 3.7 mg B in 100 ccm Brombenzol bezieht sich auf ein Lösungsmittel mit beachtlichem Dipolmoment ( $\mu = 1.52$ ). Wir können daher nur Wahrscheinlichkeitsgründe bzw. Vermutungen anführen, die sich auf anderweitige Eigenschaften der Isomeren beziehen:

1. Löslichkeit: Da A schwerer löslich ist als B und – im allgemeinen – bei Äthylenkörpern die Löslichkeit der *trans*-Formen geringer als die der *cis*-Formen ist, liegt es nahe, die *trans*-Formel der Komponente A zuzuordnen.

2. Adsorptionsverhalten: Da A schneller wandert als B und leichter als dieses eluierbar ist, ist zu vermuten, daß die für die Adsorption wesentlichen Nitro-Gruppen (der Stammkohlenwasserstoff Bis-diphenylbutatrien ist viel schlechter adsorbierbar) der Komponente B eine stärkere Polarität verleihen, d.h. in B auf derselben Seite liegen (*cis*-Form). Es sei erwähnt, daß auch bei der Chromatographie von Azobenzol an Aluminiumoxyd die unpolare *trans*-Form der polaren *cis*-Form vorausgeht.

3. Ultrarotspektren: Die von Herrn Dr. W. Otting durchgeführte Analyse spricht dafür, daß A mehr Mesomeriemöglichkeiten (Resonanz) hat als B, in dem (vermutlich als Folge der größeren Nähe der Nitrogruppen und damit ihrer größeren polaren Wechselwirkung) die durch die  $\text{-N} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ -Reste gelegten Ebenen eher zur Ebene der Fluorenreste geneigt sind als bei A, in dem die 4 O-Atome in der Ebene des Stammkohlenwasserstoffs liegen können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß alle 3 Argumente, die eben diskutiert wurden, ein und dieselbe Zuordnung wahrscheinlich machen: A = *trans*, B = *cis*. Die bedeutenden Unsicherheiten, mit denen Analogiebetrachtungen solcher Art behaftet sind, möchten wir näher darlegen:

a) Es ist nicht streng richtig, schlechtweg von „schwerer löslichen“ und „leichter löslichen“ Komponenten zu sprechen, da es bei den hier betrachteten Verbindungen Lösungsmittel gibt, in denen sich das Verhältnis der Löslichkeiten umkehrt. Bei den Bis-[2-amino-diphenyl]-äthylenen, deren Löslichkeiten in 11 Lösungsmitteln quantitativ

<sup>10)</sup> J. H. van't Hoff, Études de dynamique chimique, S. 115 (Amsterdam 1884).

<sup>11)</sup> Vergl. dazu W. Hüchel, Theoret. Grundlagen der organ. Chemie, 3. Aufl., 2. Band, S. 417, Akad. Verlagsges. Leipzig (1941).



bestimmt wurden<sup>6</sup>), war in 10 Fällen A besser löslich als B, in Tetrahydrofuran aber B besser als A. Wurden die NH<sub>2</sub>-Gruppen dieser Verbindungen mit Acetanhydrid in NH<sub>2</sub>·CO·CH<sub>3</sub>-Gruppen verwandelt, so war die aus der Komponente A gewonnene Diacetylverbindung in 5 von 7 geprüften Lösungsmitteln schlechter löslich als die Diacetylverbindung von B, in Alkohol stimmten die Löslichkeiten nahe überein und nur in Eisessig entsprach das Löslichkeitsverhältnis der Diacetaminoverbindungen dem der zugrunde liegenden Diamine.

b) Auch im Adsorptionsverhalten findet man Umkehrungen der Reihenfolge, die nicht auf *cis-trans*-Umlagerungen beruhen können. Zwar liefert das schneller wandernde Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen A bei katalytischer Hydrierung mit Raney-Nickel das schneller wandernde Diamino-äthylen A, aber das daraus gewonnene Diacetamino-äthylen A wandert langsamer als die entsprechende B-Verbindung.

c) Wenn die für die 2.2'-Dinitro-triene als wahrscheinlich bezeichnete Zuordnung richtig ist (A = *trans*, B = *cis*), dann sollten die angeführten Argumente auch für die sehr ähnlichen 2.2'-Dinitro-äthylene gelten, von denen A ebenfalls schneller wandert und etwas schwerer löslich ist als B. Das aus A durch katalytische Hydrierung gewonnene 2.2'-Diamino-äthylen A ist wiederum die schneller wandernde Komponente, aber sie ist zugleich die besser lösliche (in 10 von 11 geprüften Lösungsmitteln). In Analogie zu den Dinitro-trienen und Dinitro-äthylenen hätte man erwarten können, daß sie die schwerer lösliche sein wird. In unserer Annalenarbeit<sup>6</sup>) ist von jeder Erörterung Abstand genommen worden, ob bei den Bis-[2-amino-diphenylen]-äthylenen A die *cis*- oder *trans*-Form ist. Auf Grund der eben dargelegten Gründe möchte man meinen, daß A die *trans*-Form ist. Aber gerade gegen diese Schlußfolgerung haben wir erhebliche Bedenken, weil das Diamino-äthylen A die leichter lösliche Komponente ist und im Gegensatz zu B zahlreiche schön kristallisierende Verbindungen mit Kristall-Lösungsmitteln bildet. Auf Grund der UR-Spektren möchte man das schneller wandernde und schwerer lösliche Dinitro-trien A dem langsamer wandernden und leichter löslichen Dinitro-äthylen B zuordnen. In diesem Falle würde das Diamino-äthylen A die *cis*-Form sein.

d) Die Unsicherheiten bei den aus den Ultrarotspektren gezogenen Folgerungen wird Herr Dr. W. Otting<sup>12)</sup> erörtern.

J. H. van't Hoff hat die Existenz raum-isomerer Butatriene vorausgesehen. Daß sie in Lösung so kurzlebig sein würden, wie wir es gefunden haben, lag außerhalb der Betrachtungen, die er angestellt hat. Van't Hoff hat aber auch die Lehre von der Temperaturabhängigkeit chemischer Gleichgewichte und der Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten grundlegend gefördert, aus denen wir jetzt die Umwandlungswärmen und die Aktivierungsenergien der von ihm vorausgesagten Isomeren ermitteln können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums, Herrn E. Röhm für die Debye-Scherrer-Aufnahmen und Herrn H. Krauch für seine Hilfe bei den kinetischen Messungen.

### Beschreibung der Versuche

Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diol (I): Zu einer Lösung von 68.6 g (0.63 Mol) Äthylbromid in 500 ccm trockenem Äther wurden 12.1 g (0.5 g-Atomc) Magnesiumspäne gegeben. Nach anfänglicher Kühlung kochten wir solange unter Rückfluß bis nahezu alles Magnesium verbraucht war. Dann leiteten wir 24 Stdn. lang mit Calciumchlorid getrocknetes und durch Natronlauge, konz. Schwefelsäure sowie Chlorkalklösung gereinigtes Acetylen aus einer Bombe ein. Am nächsten Tag hatte sich der Äther bis auf 200 ccm verflüchtigt. Die am Boden gebildete schwer bewegliche, fast farblose Flüssig-

<sup>12)</sup> Chem. Ber. 87, 611 [1954], nachstehend.

keit (Acetylen-di-magnesiumbromid) wurde mit einem Vibro-Mischer unter Durchleiten von Stickstoff im überstehenden Äther fein verteilt und mit einer 50° warmen Lösung von 36 g (0.16 Mol) 2-Nitro-fluorenon (Schmp. 218°) in 2400 ccm über Natriumdraht getrocknet und i. Vak. destilliertem Anisol versetzt.

Nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Mischen mit dem Vibro-Gerät gossen wir unter kräftigem Rühren die Suspension in 2 l 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die mit 800 g Eis versetzt war und ließen abstehen. Es bildeten sich zwei Schichten aus, zwischen denen sich das Glykol als milchiger Niederschlag ansammelte. Die untere, wäßrige Schicht wurde mit einem Heber abgelassen, der Niederschlag zusammen mit der oberen Anisol-Lösung abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Nach dem Trocknen wog die weiße, krümelige Masse 14.1 g. Aus der bei -7° aufbewahrten Anisolschicht schieden sich im Laufe von einigen Tagen noch 2.6 g Glykol ab. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt betrug 44% d. Theorie. Durch Abdampfen der Anisol-Mutterlauge ließ sich unverändertes 2-Nitro-fluorenon zurückgewinnen, das nach Umkristallisieren aus Dioxan 12 g (33%) wog.

14.5 g Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diol (Rohprodukt) wurden mit 1900 ccm peroxydfreiem Dioxan\*) ausgekocht und von wenig Ungelöstem heiß abfiltriert. Beim Abkühlen auf 20° kristallisierten 4.4 g meist 200  $\mu$  lange, gelbstichige, schräg auslöschende Nadeln (Auslöschungsschiefe 52°). Wir verdampften 1 l Dioxan i. Vak., kochten kurz auf und erhielten beim erneuten Abkühlen 5.7 g einer zweiten Kristallisation. Diese bestand zu etwa 90% aus meist 50  $\mu$   $\times$  25  $\mu$  großen, schräg auslöschenden Prismen (Auslöschungsschiefe 82°) und enthielt nur wenig Nadeln (~10%). Nach zweimaligem Umkristallisieren der beiden Präparate aus Dioxan hatte sich der charakteristische Unterschied der Kristallbilder nicht geändert. Beim Erhitzen über 100° färbten sich beide Kristallarten unter Abgabe von Kristall-Lösungsmittel gelb. Analysiert wurde zunächst nach 4stdg. Trocknen (56°/14 Torr) über konz. Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd und Silikagel:

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> · 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (652.6, 2 Moll. Kristall-Dioxan), Nadeln

Ber. C 66.25 H 4.94 N 4.29 Gef. C 66.32 H 5.04 N 4.19

Nach 6stdg. Trocknen bei 140°/14 Torr waren die 2 Moll. Kristall-Dioxan entwichen.

C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (476.4) Ber. C 70.58 H 3.39 N 5.88

Nadeln Gef. C 70.79 H 3.35 N 6.02 Prismen Gef. C 70.38 H 3.60 N 5.81

Die Schmelzpunkte (Mikro-Kofler) der Prismen und Nadeln waren verschieden: 306° (Nadeln) und 316° (Prismen), Misch-Schmp. ~270°. Die höchsten Schmelzpunkte beobachteten wir bei den aus Dimethyl-formamid umkristallisierten Glykolen: lange, schmale Prismen, die bei 314–318° (Zers.) schmolzen, und kurze Prismen vom Schmp. 326–327° (Zers.).

Das Absorptionsspektrum des Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diols (Nadeln) in Dioxan und Alkohol zeigt Abbild. 4.

Ähnlich wie Dioxan werden von den Glykolen auch Dimethyl-formamid (2 Mol) und Pyridin als Kristall-Lösungsmittel festgehalten und erst bei über 100° abgegeben. Aus Anisol scheiden sich gelbe Rauten aus, die kein Kristall-Lösungsmittel enthalten.

Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien (II): 9.1 g (0.014 Mol) Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diol mit 2 Moll. Kristalldioxan wurden in 137 ccm Pyridin heiß gelöst und auf 30° abgekühlt. Zu dieser Lösung gaben wir innerhalb von 15 Min. unter Rühren tropfenweise 37.5 g einer 10-proz. Lösung (0.014 Mol) von Phosphortribromid in Benzol. Innerhalb von wenigen Minuten schieden sich rote Prismen des Butatriens ab. Eine Stunde später versetzten wir mit 100 ccm Methanol und saugten ab. Nach dem Trocknen lagen 1.47 g (23.8% d. Th.) blitzend-dunkelrote 100–500  $\mu$  lange Prismen des Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatriens vor, die aus 1 l siedendem Dimethyl-formamid umkristallisiert, 0.97 g dunkelrote Nadeln lieferten.

Analyse nach 8stdg. Trocknen 140°/14 Torr:

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (442.4) Ber. C 76.01 H 3.19 N 6.33 Gef. C 75.98 H 3.42 N 6.37

Das Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien ist in den meisten organischen Lösungsmitteln (Ameisensäure, Eisessig, Alkohol, Benzol, Äther, Benzylalkohol u.a.) unlöslich. In Chino-

\*) durch 24stdg. Schütteln mit 10% Kaliumhydroxyd (in rotulis) erhalten.

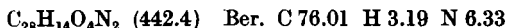
lin, Brombenzol,  $\alpha$ -Brom-naphthalin, Benzonitril, Nitrobenzol, Dimethyl-formamid, Chlorbenzol, Anisol, Pyridin und Dioxan löst es sich etwas. Mehr als 0.5% waren nur in siedendem Chinolin löslich.

Das Absorptionsspektrum in Dioxan zeigt Abbild. 4. Die 2 Maxima im Sichtbaren liegen bei 460  $m\mu$  und 491  $m\mu$  (Beckman-Spektrograph). An Aluminiumoxyd (Brockmann; Aktivitätsstufe II) ließ sich Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien mit Brombenzol oder Brombenzol-Benzol-Mischungen in 2 Zonen zerlegen, die mit  $R_f = 0.04$  und 0.18 wanderten. Zur Zerlegung in 2 Zonen eignen sich Chlor- und Brombenzol sowie deren Mischungen mit Benzol und Toluol. Im Gitter-Meßspektroskop (Loewe-Schumm) zeigen beide Zonen die gleichen Absorptionsbanden bei 460  $m\mu$  und 499  $m\mu$  (Brombenzol). Nach kurzem Erwärmen (1 Min. 60°) lassen sich beide Zonen wiederum chromatographisch in je zwei Zonen aufspalten.

Trennung der *cis-trans*-isomeren Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriene A und B: In ein 50 cm langes Rohr von 4.5 cm lichter Weite wurden 90 g  $Al_2O_3$  (Aktivitätsstufe II) mit einem Gemisch von 80 Tln. Brombenzol und 20 Tln. Toluol (*d* 1.36) eingeschlämmt und mit 1–2 l derselben Mischung nachgewaschen. Nach dem Durchlaufen der Waschflüssigkeit wurde eine Lösung von 120 mg analysenreinem Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien in 300 ccm (0.04%) Brombenzol (Merck), die auf 18° abgekühlt war, auf die Säule gebracht. Mit einem Überdruck von 90 Torr drückten wir die Lösung in das Aluminiumoxyd, entwickelten unter Druck beide Zonen und eluierten die Zone A mit insgesamt 1.8 l Brombenzol/Toluol (*d* 1.36). Den Mittellauf der Zone A (ca. 0.5 l) ließen wir durch ein Faltenfilter in einen sorgfältig gereinigten Meßzylinder laufen, der in einem 2-l-Dewar-Gefäß stand und mit Aceton- $CO_2$  auf -50° gekühlt war. Nach dem Ablauen der Zone A wuschen wir die Zone B mit 400 ccm einer Mischung von 80 Tln. Brombenzol, 20 Tln. Toluol und 10 Tln. Benzonitril (*d* 1.32) aus und kühlten den Mittellauf (ca. 200 ccm) auf -50°.

Nach 2–4 Stdn. hatten sich in beiden Meßzylindern kleine, rote Kristalle gebildet. Das Eluat von Zone A versetzten wir mit 380 ccm filtriertem 94-proz. Alkohol und dann mit 380 ccm filtriertem Benzin (Sdp 50–60°). Das Eluat von B verdünnten wir mit 360 ccm Benzin. Abzentrifugiert wurden die Kristalle von A und B bei 3000 U/min. Nach je zweimaligem Waschen mit Alkohol und Trocknen erhielten wir 27 mg 60–120  $\mu$  lange rote Prismen von Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien A und 24 mg 75–150  $\mu$  lange rote Nadeln von Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien B. Die Gesamtausbeute an A+B war 42.5% d.Th.

Die Kristalle beider Isomeren waren bei 364° noch nicht geschmolzen und löschten im polarisierten Licht nahezu gerade aus. Analyse nach quantitativem Trocknen bei 140°/14 Torr:



A: Gef. C 76.53 H 3.38 N 6.18    B: Gef. C 75.73 H 3.29 N 6.39

(Chromatogramme von A und B:

A: 93% A, 7% B    B: 16% A, 84% B

Zur chromatographischen Bestimmung des Gehalts an A und B verrieben wir die Kristalle in einem Reagensglas mit einem Glasstab und schüttelten sie 2 Min. mit 3 ccm einer Mischung von 1 Tl.  $\alpha$ -Brom-naphthalin und 1 Tl. Brombenzol bei Zimmertemperatur äußerst lebhaft (Schüttelfrequenz ca. 20/sec), filtrierten in ein Chromatographier-Röhrchen und saugten mit schwachem Vak. das Filtrat in das Aluminiumoxyd. Wir eluierten A mit Brombenzol, B mit Brombenzol: Benzonitril = 9:1 in je einen Meßzylinder und photometrierten mit einem Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 450.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten verrieben wir Kristalle von A (93% A, 7% B) und B (16% A, 84% B), schüttelten sie 2 Min. mit Brombenzol und filtrierten in Küvetten. Das Verhältnis der Extinktion war A : B = 1 : 5. B ist also etwa 5 mal löslicher als A. Die absoluten Löslichkeiten von A und B bei 20° errechneten wir durch Vergleich der Extinktionen ihrer Lösungen im Spektralbereich von 450  $m\mu$  mit einer Lösung von bekanntem Dinitrotrien-Gehalt zu 0.71 mg/100 ccm (A) und 3.7 mg/100 ccm (B). Eine

solche Bestimmung ist möglich, da A und B im Sichtbaren dieselben Absorptionsbanden haben. Zur Kristallisation von Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien A eigneten sich besonders Benzonitril, Brombenzol und Chinolin. Mit letzterem darf wegen Zersetzung des Dinitro-triens nicht über 180–190° erhitzt werden. Bei langsamem Abkühlen von 0.2-proz. siedenden Lösungen des Dinitro-triens in Brombenzol oder Benzonitril auf 85° schied sich bevorzugt das schwerer lösliche Isomere A in 1 mm langen Nadeln (85% A, 15% B) aus.

Bis-[2-brom-diphenyl]-butin-diol: Zu einer Grignard-Lösung aus 7.35 g (0.068 Mol) Äthylbromid, 1.64 g (0.068 g-Atome) Magnesium-Spänen und 100 ccm trockenem Äther, in die 24 Stdn. Acetylen eingeleitet worden war, gab man unter Rühren eine gesättigte Lösung von 6.5 g (0.025 Mol) 2-Brom-fluorenol (Schmp. 147°) in Benzol. Augenblicklich entstand ein weißer Niederschlag. Wir erhitzen noch 2 Stdn. unter Rückfluß und gossen die Reaktionsmischung in eine etwa halb-gesättigte, wäßrige Ammoniumchloridlösung, die mit Eis gekühlt war. Die überstehende äther. Schicht wurde abgetrennt, mit dem Äther-Auszug der unteren, wäßr. Lösung vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Den gelbstichigen Rückstand zogen wir zur Entfernung von nicht-umgesetztem 2-Brom-fluorenol 2mal mit wenig heißem Benzol aus und trockneten. Ausb. 4.2 g (61.5% d.Th.). Zur Umkristallisation löste man in einer siedenden Mischung von 150 ccm Benzol und 200 ccm Chloroform und versetzte mit 3 Anteilen von je 50 ccm Benzin (Sdp. 120–130°). Die ausfallenden Kristalle bestanden aus 100 × 120 µ großen farblosen Blättchen (Auslöschungsschiefe 74°) und 600 bis 1200 µ langen schmalen und farblosen Prismen (Auslöschungsschiefe 7°). Die Prismen schmolzen bei 253° (subl.), die Blättchen bei 256° (subl.) (Absorptionsspektrum in Dioxan s. Abbild. 5).

Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien: 2.15 g Bis-[2-brom-diphenyl]-butin-diol wurden in 40 ccm Aceton gelöst und mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.96) versetzt, wobei sich rasch ein Niederschlag bildete. Wir erhitzen noch 10 Min. unter Rückfluß, gossen in kalte 1 *n* NaOH, saugten ab und wuschen zuerst mit verd. Soda-lösung, dann mit Wasser. Zum Umkristallisieren wurde mit 140 ccm Anisol ausgekocht und heiß filtriert. Beim Erkalten der grünstichigen Lösung fielen 0.3 g bis 6 mm lange haarfeine Nadeln (glitzernd-dunkelrot) aus. Der Filtrerrückstand, der sich nahezu vollständig mit dunkelroter Farbe in 240 ccm siedendem Anisol auflöste, ergab beim Abkühlen 1.0 g gleichartig ausgebildete, schöne Nadeln, die bessere Analysenwerte zeigten. Der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 345–347° (Zers. Berl). Die gesamte Ausbeute war 1.3 g (64% d.Th.). Die Analyse erfolgte nach 7stdg. Trocknen bei 110°/17 Torr.

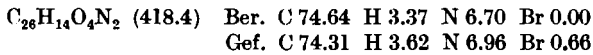
$C_{28}H_{14}Br_2$  (510.4) Ber. C 65.91 H 2.77 Br 31.32 Gef. C 65.94 H 3.22 Br 31.08

Die Löslichkeit des Dibrom-butatriens ist sehr gering und gleicht derjenigen des Dinitro-butatriens. Das Absorptionsspektrum in Dioxan gibt Abbild. 5 wieder; die beiden Maxima im Sichtbaren liegen bei 450 und 481 mµ (Beckman-Spektrograph). Chromatographische Versuche zur Zerlegung von Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien in seine Komponenten führten zu keinem Erfolg. An  $Al_2O_3$  (Aktivitätstufe I, Woelm, neutral und II, Merck), an Fasertonerde,  $Ca(OH)_2$ , CaO und MgO bildete sich mit verschiedenen Mischungskombinationen von Benzin, Benzol, Brombenzol und Pyridin nur jeweils eine Zone aus.

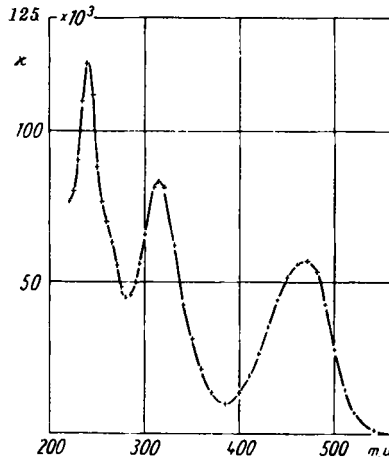
Wir erklären uns dies durch die geringe Haftfestigkeit der Bromverbindungen an den geprüften Adsorbentzien. Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien wandert an  $Al_2O_3$  (Aktivitätstufe II) mit Benzol: Benzin = 2:8 etwas rascher als das unsubstituierte Bis-diphenyl-butatrien (siehe Tafel der  $R_f$ -Werte). Als Folge der kleinen Adsorptionswirkung der Br-Atome sind auch die Adsorptionsunterschiede bei *cis*- und *trans*-Stellung der beiden Brom-Substituenten so wenig ausgeprägt, daß sie zu keiner Zweizonen-Bildung führen.

Darstellung und Trennung der *cis-trans*-isomeren Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylene A und B: Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylen wurde aus 2-Nitro-9-brom-fluoren, das 3mal aus Alkohol umkristallisiert war und bei 143–144° schmolz,

erhalten (vergl. <sup>6</sup>). Nach fraktionierter Kristallisation von 1 g Dinitro-äthylen aus Dimethylformamid erhielten wir in der 1. Fraktion 160 mg hellrote Prismen, die bessere Analysenwerte zeigten als die weiteren Fraktionen. Die Zusammensetzung wurde nach 12stdg. Trocknen bei 140°/14 Torr ermittelt:



Das Absorptionsspektrum wurde in Dioxan mit dem Beckman-Spektrograph gemessen (Abbild. 6).



Abbild. 6. Absorptionsspektrum von Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylen A und B in Dioxan

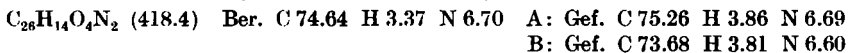
Zur Trennung in die Isomeren A und B wurden 120 mg Dinitro-äthylen in 200 ccm Brombenzol (E. Merck) heiß gelöst und auf 20° abkühlen gelassen. Die Chromatographie wurde an 60 g Aluminiumoxyd (Brockmann) ausgeführt, das zur Trennung vorher durch 6stdg. Erhitzen auf 170° aktiviert worden war.

$R_f$ -Werte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivitätsstufe II): Dinitro-äthylen A = 0.65; B = 0.35\*

$R_f$ -Werte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach dem Erhitzen (Aktivitätsstufe I bis II): Dinitro-äthylen A = 0.17; B = 0.06\*).

Die übrigen Bedingungen waren dieselben, wie sie bei der Trennung der Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriene A und B angegeben sind.

Nach dem Trocknen erhielten wir Dinitro-äthylen A und B in leuchtend orangeroten, 15 bis 20  $\mu$  langen Stäbchen. Präparat A wog 46 mg, B 27 mg (Gesamtausbeute an A + B = 61% d.Th.). Die Kristalle von A und B schmolzen im evakuierten Röhrchen bei 388–390° (Zers.) und löschten im polarisierten Licht nahezu gerade aus. Nach quantitativem Trocknen bei 140°/14 Torr waren die Analysenwerte:



Chromatogramm von A: 98% A; 2% B    B: 99% B; 1% A

Die Löslichkeiten in 100 ccm Brombenzol (20°) waren

Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylen A 5.1 mg } A:B = 1:1.3  
 Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylen B 6.7 mg }

Auch in Dimethylformamid verhielten sich die Löslichkeiten A:B etwa wie 1:1.3. Ließen wir Dinitro-äthylen aus Dimethylformamid bei 80° langsam auskristallisieren, so erhielten wir bis zu 6 mm lange rote Prismen, die 85% A und 15% B enthielten.

\*) Lösungsmittel: 20 Tle. Brombenzol, 80 Tle. Benzol.

Beide Formen zeigen im Gitter-Meßspektroskop (Loewe-Schumm) keine Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden. Die Ultrarotspektren der Dinitro-äthylene A und B sind jedoch verschieden. Charakteristisch für A ist innerhalb der Bandengruppe zwischen 8 und 10  $\mu$  eine einzelne Bande bei 9.2  $\mu$  von auffallender Stärke und die langwelligere Lage mehrerer Banden im Gebiet von 11–15.5  $\mu$ .

Die spektrale Ähnlichkeit von Dinitro-äthylene A mit Dinitro-trien B (!) zeigt sich an folgenden Banden: Die Bandengruppe bei 7.5  $\mu$  ist bei Dinitro-äthylene A und Dinitro-trien B stärker ausgeprägt als bei Dinitro-äthylene B und Dinitro-trien A. In einer Bandengruppe um 9  $\mu$  ist eine einzelne, auffallend stärkere Bande Dinitro-äthylene A und Dinitro-trien B gemeinsam. Eine langwellige Verschiebung mehrerer Banden findet sich in ähnlicher Weise bei Banden von Dinitro-äthylene A und Dinitro-trien B.

Die Debye-Scherrer-Diagramme von Dinitro-äthylene A und B sind sehr ähnlich, lassen jedoch Unterschiede deutlich erkennen.

#### Durchführung der kinetischen Messungen

Etwa 0.02-proz. (0°) bis 0.04-proz. (20° und 40°) Lösungen von Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien und Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylene wurden an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Mischung von 20 Tln. Brombenzol und 80 Tln. Benzol chromatographiert. Die Eluate der Zonen fingen wir auf und bewahrten sie bei konstanter Temperatur über mehrere Min. bis Stunden bei 0°, 20°, 40°, 60° und 80°. Zu dem in Tafel 2 angegebenen Zeitpunkt entnahm man eine Probe, die chromatographisch getrennt, eluiert und kolorimetriert wurde. Den 0°-Versuch arbeiteten wir bei 2.5° auf, die übrigen bei 20°. Aus den gefundenen Werten (Gef. % A; siehe Tafel 2) wurden für jede Temperatur die Umlagerungskonstanten  $k$  und die Halbwertszeiten für den Übergang  $A \rightarrow A+B$  so errechnet, wie es in der Annalenarbeit<sup>9)</sup> angegeben ist.

### 95. Walter Otting: Über Kumulene VII<sup>1)</sup>: Die Ultrarotspektren einiger Kumulene und Acetylglykole

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg,  
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 24. Februar 1954)

Von Kumulenen der Tetraphenyl- und Bis-diphenylen-Reihe sowie von den entsprechenden Ausgangssubstanzen, den Acetylen- und Diacetylglykolen sind Ultrarotspektren im Bereich von 2–15.5  $\mu$  aufgenommen worden. Spektrale Gesetzmäßigkeiten werden erörtert. Banden der Kumulenkettenschwingungen sind bei den symmetrisch gebauten Molekülen nur schwach erkennbar, wogegen Frequenzen der endständigen Ringe und Ringsysteme charakteristisch in Erscheinung treten. Spektroskopisch wird versucht, eine Zuordnung von *cis*- und *trans*-Formel bei den Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrienen vorzunehmen.

Die Spektren der Kumulene im UV und im Sichtbaren zeigen, daß sich mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen die Lage der langwelligsten Bande nach längeren Wellenlängen verschiebt und die Extinktion steigt<sup>2)</sup>. Dieser bathochrome Effekt der Doppelbindungen ist bei den Kumulenen größer als bei den Polyenen. Außerdem sind die Banden wesentlich schärfer.

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: R. Kuhn u. K. I. Scholler, Chem. Ber. 87, 598 [1954], voranstehend.

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783 [1938]; R. Kuhn u. H. Zahn, Chem. Ber. 84, 566 [1951].