

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

Die Debye-Scherrer-Diagramme von Dinitro-äthylen 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]-äthylen 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].

Um festzustellen, ob ähnliche Gesetzmäßigkeiten auch bei den Ultrarotspektren beobachtet werden können, wurden folgende Substanzen aufgenommen:

Tafel I

Verbindung	Zahl der kumulierten Doppelbindungen $n$	UR-Spektren	Lit.
Diphenylmethan .....	0		
Benzophenon .....	0		
Tetraphenyl-äthylen .....	(1)	1 a	
Tetraphenyl-allen .....	2	1 b	
Tetraphenyl-butatrien .....	3	1 c	2)
Tetraphenyl-hexapentaen .....	5	1 d	2, 3)
Fluoren .....	0		
Fluorenon .....	0		
Bis-diphenylen-äthylen .....	(1)	3 a	
Bis-diphenylen-butatrien .....	3	3 b	4)
Bis-diphenylen-hexapentaen .....	5	3 c	2, 3)
2-Nitro-fluoren			
2-Nitro-fluorenon .....		5 c	
Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien A ...	3	5 a	1)
Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien B ...	3	5 b	1)
Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen A ....	(1)	7 a	1)
Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen B ....	(1)	7 b	1)
Bis-[2-brom-diphenylen]-butatrien .....	3	8 a	1)
Diphenyl-bis-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]-butatrien	3	8 b	5)
Diphenyl-bis-[ <i>p</i> -diphenylyl]-butatrien ..	3	8 c	5)
Diphenyl-di- $\alpha$ -naphthyl-butatrien .....	3	8 d	5)
Tetraphenyl-butindiol .....		9 a	
Tetraphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) ...		9 b	2)
Bis-diphenylen-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) .		9 c	2)
Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diol-(1.4)		9 d	1)

## Experimentelles

Zur Aufnahme der Ultrarotspektren von 2–15.5  $\mu$  diente ein Doppelstrahlgerät Perkin-Elmer Modell 21 mit Steinsalzprisma. 1–2 mg Substanz wurden mit 300 mg Kaliumbromid 1 Min. im Vibromischer durch 3 kleine Stahlkugeln verrieben und zu einer 2 cm<sup>2</sup> großen Scheibe gepreßt<sup>6)</sup>. Da einige Substanzen sich in ihrem Brechungskoeffizienten von dem des Kaliumbromids ( $n = 1.559$ ) stark unterschieden, traten vor allem im kurzwelligen Spektralbereich größere Lichtverluste durch Streuung ein. Dadurch wurde hier eine starke Absorption vorgetäuscht. Dieser Fehler ließ sich teilweise

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1510 [1938].

<sup>4)</sup> R. Kuhn u. G. Platzler, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1410 [1940].

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

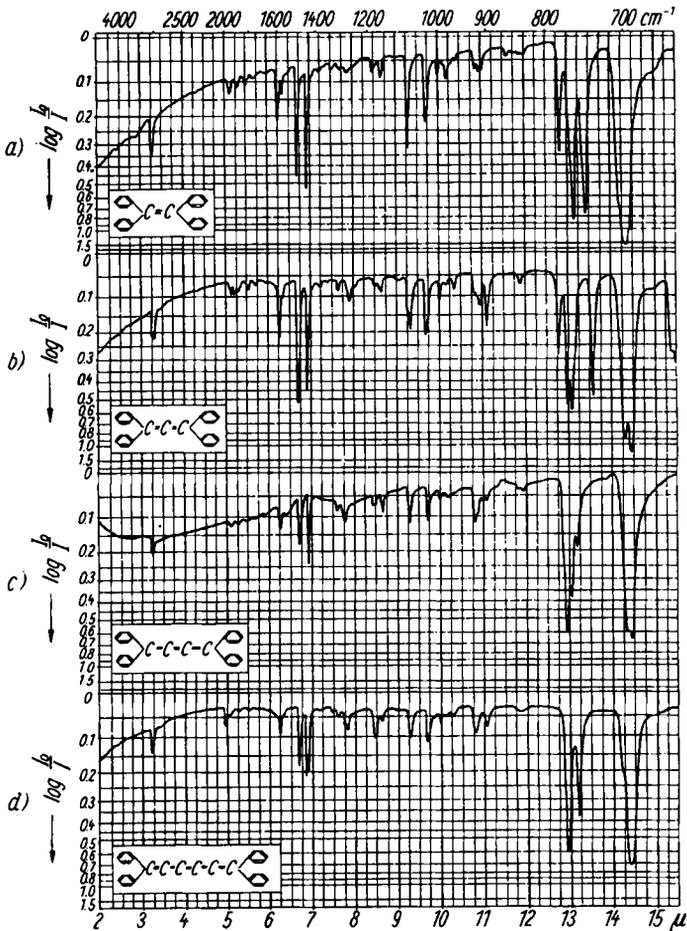
<sup>6)</sup> U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952].

dadurch kompensieren, daß durch eine trübe Kaliumbromidscheibe im Vergleichsstrahlengang eine ähnliche Lichtstreuung verursacht wurde. Die CH-Banden um  $3.3\mu$  traten auf diese Weise deutlicher hervor.

Das Kaliumbromid-Substanz-Gemisch wird durch die feine Verteilung hygroskopisch. Die Scheiben zeigen daher die Banden des Wassers, vor allem bei  $2.95\mu$ , wesentlich schwächer auch bei  $6.1\mu$ . Diese Banden können durch die Vergleichsscheibe kompensiert werden, doch treten sie in manchen Fällen noch hervor, da eine genaue Kompensation schwierig ist.

Ergebnisse

a) Tetraphenyl-kumulene. Vom einfachsten Vertreter, dem Tetraphenyl-allen, sind verschiedene unsymmetrisch substituierte Derivate ultrarotspektroskopisch bereits untersucht worden<sup>7)</sup>. Es wurde eine starke Bande bei  $5.15\mu$  beobachtet, die der antisymmetrischen Schwingung des Systems



Abbild. 1. a) Tetraphenyl-äthylen, b) Tetraphenyl-allen, c) Tetraphenyl-butatrien, d) Tetraphenyl-hexapentaen

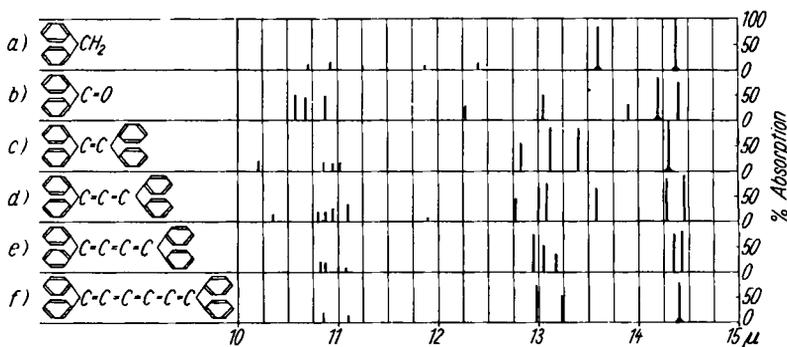
<sup>7)</sup> J. H. Wotiz u. W. D. Celmer, J. Amer. chem. Soc. 74, 1860 [1952].

C=C=C zugeordnet werden kann. Die zugehörige symmetrische Schwingung ist beim Allen selbst ultrarot-inaktiv und liegt nach Raman-Untersuchungen<sup>8)</sup> bei  $9.35 \mu$ . Bei unsymmetrisch substituierten Allenderivaten ist sie im Bereich von  $9.34$ – $11.86 \mu$  zu erwarten<sup>9)</sup>.

Vergleicht man die Spektren der Tetraphenyl-kumulene (Abbild. 1) mit  $n = 1, 2, 3$  und  $5$ , so fällt auf, daß sie sich im Bereich von  $2$ – $12 \mu$  nur geringfügig unterscheiden. Die schwachen Banden zwischen  $5$  und  $6 \mu$  beim Tetraphenyl-äthylen (Abbild. 1a) sind Ober- und Kombinationsschwingungen der monosubstituierten vier aromatischen Ringe<sup>10)</sup>. Diese werden unverändert im Tetraphenyl-butatrien (Abbild. 1c) wiedergefunden. Beim Tetraphenyl-allen (Abbild. 1b) tritt eine schwache Bande bei  $5.2 \mu$  neu auf, beim Tetraphenyl-hexapentaen (Abbild. 1d) eine bei  $5.0 \mu$ . Die Intensität dieser Banden, die dem kumulierten System zugeordnet werden können, ist aber auffallend gering. Das läßt sich damit erklären, daß die Dipolmoment-Änderung, die bei diesen Valenzschwingungen auftreten sollte, in den symmetrisch gebauten Molekülen nur sehr schwach ist. Man wird dabei an die geringe Intensität erinnert, welche die Absorptionsbande einer normalen Doppelbindung aufweist, sobald diese nicht endständig in einer Kohlenstoffkette steht, sofern nicht durch polare Gruppen ein Dipolmoment induziert wird.

Gewisse Unterschiede bestehen in den schwachen Banden um  $11 \mu$ . Da diese aber auch bei Tetraphenyl-äthylen (Abbild. 1a) auftreten, können sie nicht alle „Kumulenzbanden“ sein, zumal ihre Zahl mit wachsender Kumulenzkettenlänge abnimmt.

Um  $11 \mu$  sind schwache  $\gamma$ -Schwingungen der aromatischen Ringe zu erwarten. Starke  $\gamma$ -Schwingungen treten normalerweise zwischen  $13$  und  $13.7 \mu$  und um  $14.3 \mu$  auf. Während eine sehr starke Doppelbande um  $14.3$ – $14.4 \mu$



Abbild. 2. Lage der Bandenmaxima von  $10$ – $15 \mu$  a) Diphenylmethan, b) Benzophenon, c) Tetraphenyl-äthylen, d) Tetraphenyl-allen, e) Tetraphenyl-butatrien, f) Tetraphenyl-hexapentaen

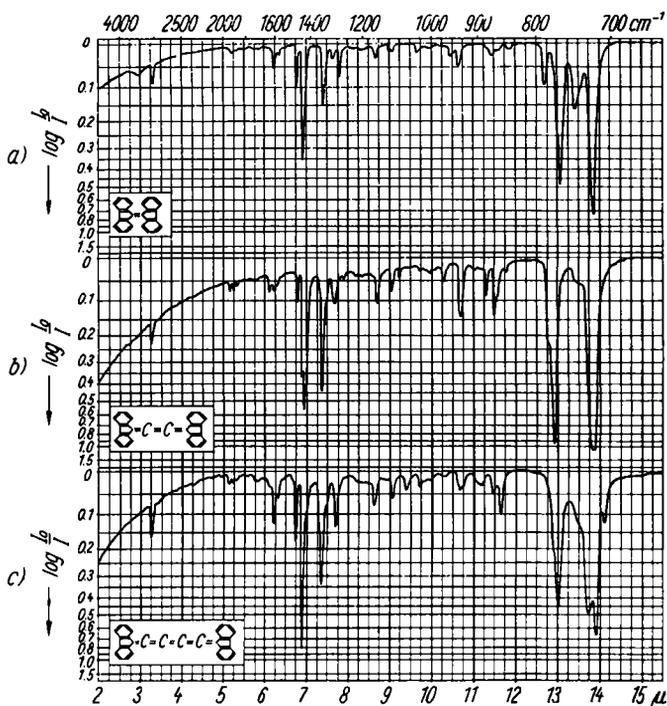
<sup>8)</sup> J. W. Linnett u. W. H. Avery, *J. chem. Physics* **6**, 686 [1938].

<sup>9)</sup> H. M. Randall, R. G. Fowler, Nelson Fuson u. J. R. Dangle, „Infrared Determination of Organic Structures“. Toronto, New York, London 1949.

<sup>10)</sup> C. W. Young, R. B. Du Vall u. Norman Wright, *Analytic. Chem.* **23**, 709 [1951].

recht lagekonstant in allen vier Spektren beobachtet wird, zeigt die ebenfalls starke Bandengruppe um  $13\ \mu$  auffallende Unterschiede. Vermutlich handelt es sich hier nicht um Kettenschwingungen der Kumulene, sondern auch um  $\gamma$ -Schwingungen der Phenyle, denn diese treten meist mit bemerkenswerter Intensität auf, wie es auch hier beobachtet wird. Es fällt auf, daß die Zahl dieser Banden mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Eine schematische Übersicht der Banden von  $10$ – $15\ \mu$  gibt Abbild. 2. Die Spektren von Diphenylmethan und Benzophenon sind zum Vergleich mit angeführt. Auf nicht getrennte Bandengruppen wird durch eine Verbreiterung des Fußes der stärksten Absorptionsbande hingewiesen.

b) Bis-diphenylen-kumulene. Von unsubstituierten Bis-diphenylen-kumulenen sind bisher das Trien (Abbild. 3b) mit drei und das Pentaen (Abbild. 3c) mit fünf kumulierten Doppelbindungen kristallisiert dargestellt

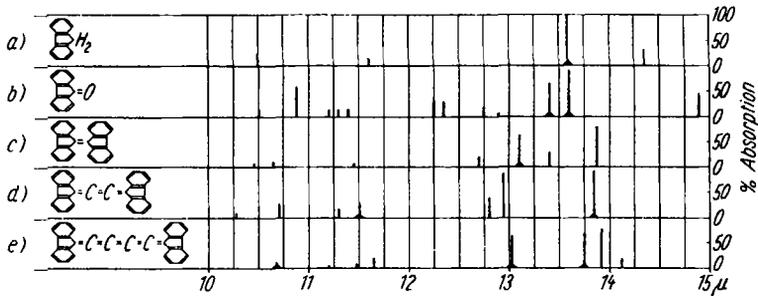


Abbild. 3. a) Bis-diphenylen-äthylen, b) Bis-diphenylen-butatrien, c) Bis-diphenylen-hexapentaen

worden<sup>3,4</sup>). Zum Vergleich wurden die Spektren von Bis-diphenylen-äthylen (Abbild. 3a), Fluoren (Abbild. 4a) und Fluorenon (Abbild. 4b) mit herangezogen.

Da wegen des symmetrischen Molekülbaus kein größeres Dipolmoment entlang der Kumulenkette auftreten kann, sind auch keine ausgeprägten Ultrarotbanden dieser Kette zu erwarten. Im Pentaen (Abbild. 3c) ist bei  $4.98\ \mu$  eine Bande ganz schwach angedeutet, die in den anderen Spektren dieser Reihe fehlt. Sie entspricht der ebenfalls schwachen, aber doch noch deutlich hervortretenden Bande  $4.98\ \mu$  im Tetraphenyl-hexapentaen (Abbild. 1d).

Im Trien-Spektrum (Abbild. 3b) findet man eine schwache Bande bei  $9.23 \mu$ , in dem des Pentaens (Abbild. 3c) bei  $9.40 \mu$ , die beide im Spektrum des Äthylens (Abbild. 3a) nicht beobachtet werden. Es ist möglich, daß es sich um Kettenschwingungen der Kumulene handelt, obwohl in den entsprechenden Spektren der Tetraphenylreihe an denselben Stellen keine zusätzlichen Banden gefunden werden.



Abbild. 4. Lage der Bandenmaxima von 10–15  $\mu$  a) Fluoren, b) Fluorenon, c) Bis-diphenylen-äthylen, d) Bis-diphenylen-butatrien, e) Bis-diphenylen-hexapentaen

Gewisse Unterschiede treten wieder bei den schwachen Banden um  $11 \mu$  auf, doch ist eine genaue Zuordnung der Banden zu Schwingungen der Ring-systeme oder der Ketten nicht möglich. Die auffallendsten Unterschiede beobachtet man bei den  $\gamma$ -Schwingungen zwischen  $13$  und  $14 \mu$ . Diese werden durch die Verknüpfung von zwei Bis-diphenylen-Resten durch die Doppelbindungsketten sehr stark beeinflußt, wie der Vergleich mit den Spektren des Fluorens (Abbild. 4a) und Fluorenons (Abbild. 4b) zeigt. Im Gegensatz zum Fluoren, das wie die meisten *o*-disubstituierten Aromaten eine starke Bande in diesem Bereich aufweist, treten hier zwei Hauptbanden bei  $13$  und  $13.9 \mu$  auf. Die Bande bei  $13 \mu$  zeigt eine kurzwellige Schulter, die beim Trien am stärksten hervortritt. Die langwellige Bande  $13.9 \mu$  spaltet mit zunehmender Kettenlänge immer stärker auf: im Äthylen ist sie noch ziemlich scharf, im Trien verbreitert, im Pentaen bereits in 3 deutlich unterscheidbare Banden gegliedert. Scheinbar handelt es sich hier um Banden der Kumulenkette, doch beobachtet man in der analogen Reihe der Tetraphenylkumulene keinen ähnlichen Effekt.

Die Verschiebung der Elektronen durch Resonanz der aromatischen Ringe mit der Kumulenkette ist erwartungsgemäß um so größer, je länger die Kumulenkette ist und je genauer die Ringsysteme in ein und derselben Ebene angeordnet sind. Da in der Bis-diphenylen-Reihe je zwei Benzolringe durch die Diphenylbindungen in eine ebene Lage gezwungen werden und die beiden Diphenylenreste in den Verbindungen mit  $n = 1, 3$  und  $5$  kumulierten Doppelbindungen ebenfalls in ein und derselben Ebene liegen, ist hier eine starke Resonanz zu erwarten. Die Phenyle in der Tetraphenylreihe sind dagegen um ihre Bindung zur Kumulenkette drehbar, so daß die Resonanzmöglichkeit geringer ist. Durch Resonanz wird das Elektronengerüst der aromatischen

Kerne beeinflusst. Damit ändern sich die  $\gamma$ -Schwingungen der Wasserstoffe an den Kernen, was zu einer Aufspaltung der Bande um  $13.9 \mu$  führt. Auf diese Art ließe sich die zunehmende Aufspaltung mit wachsender Kettenlänge erklären, eine Änderung, die in der Tetraphenylreihe nicht beobachtet werden kann.

c) Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriene: Die Kumulen-Kohlenwasserstoffe der Tetraphenyl- und Bis-diphenyl-Reihe sind sehr symmetrisch gebaut. Die Banden der kumulierten Doppelbindungen sind daher so schwach, daß sie nur wenig im Spektrum hervortreten. Das sollte anders werden, wenn im Molekül ein starkes Dipolmoment auftritt, das nicht senkrecht zur Kumulenkette liegt. Leider sind bisher unsymmetrische, z.B. monosubstituierte Kumulene mit mehr als zwei kumulierten Doppelbindungen noch nicht bekannt. Solche Moleküle müßten die charakteristischen Frequenzen der Kumulenkette sehr viel deutlicher hervortreten lassen.

Von symmetrisch di-substituierten Butatrienen sind schon mehrere Vertreter bekannt<sup>5</sup>). Nach theoretischen Überlegungen sollte es möglich sein, bei geeigneter Substitution *cis*- und *trans*-Formen zu erhalten. Im Falle des Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatriens konnten von R. Kuhn und K. L. Scholler<sup>1</sup>) die beiden Formen chromatographisch getrennt werden. Sie wurden mit A und B bezeichnet. Im Ultrarotspektrum sollten sich beide unterscheiden, was auch beobachtet wurde. Aufgenommen wurde eine Substanz A, die höchstens 3% B enthielt (Abbild. 5a) und eine Probe B mit etwa 15% A (Abbild. 5b). Vergleicht man die beiden Spektren miteinander, so kann man folgende Unterschiede feststellen:

1) Eine sehr schwache Bande  $4.90 \mu$  im Spektrum B wird bei A nicht beobachtet.

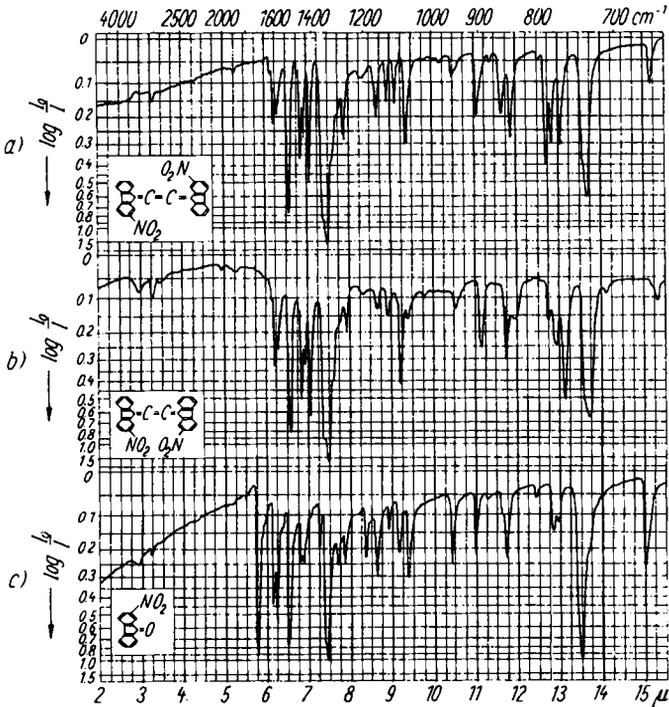
2) Die symmetrische  $\text{NO}_2$ -Schwingungsbande  $7.5 \mu$  ist bei B etwas stärker aufgespalten als bei A.

3) Die Banden zwischen  $8.5 \mu$  und  $9.5 \mu$  unterscheiden sich nicht nur in ihrer Intensität, sondern teilweise auch in ihrer Lage. Dabei ist die Ähnlichkeit zum Spektrum des 2-Nitro-fluorenon (Abbild. 5c) bei Substanz A größer als bei B. B hat an dieser Stelle mehr Ähnlichkeit mit dem 2-Nitro-fluorenon-Spektrum.

4) Einige Banden zeigen eine langwellige Verschiebung, die bei B größer ist als bei A, wenn man sie mit den entsprechenden des 2-Nitro-fluorenon vergleicht:  $11 \mu$ ,  $12.8 \mu$ ,  $12.9 \mu$ ,  $13.5 \mu$  und  $15 \mu$ . Solch eine langwellige Verschiebung deutet auf eine Lockerung der Bindung, die an der betreffenden Schwingung beteiligt ist. Bei den Banden um  $13$  und  $13.5 \mu$  handelt es sich um  $\gamma$ -Schwingungen der Wasserstoffe an den nicht substituierten aromatischen Ringen. Die Banden werden in gleicher Art auch beim Bis-diphenylbutatrien (Abbild. 3b) beobachtet.

5) Zwei Banden bei  $11.5 \mu$  beruhen wahrscheinlich auf  $\gamma$ -Schwingungen der durch Nitrogruppen substituierten aromatischen Ringe. Diese sind in A und B ebenfalls langwelliger als im Nitrofluorenon, wobei in B die langwellige Bande bedeutend geschwächt ist.

6) Ein auffallender Unterschied zwischen A und B besteht in der scharfen Bande  $12.7 \mu$  bei A, die im Nitrofluorenon nicht auftritt und bei B nur schwach ist, was durch die 10–15% A, die noch beigemischt waren, bedingt sein dürfte. Auch eine mittelstarke Bande der Substanz A und des Nitrofluorenon bei  $9.36 \mu$ , ist in B nur schwach ausgebildet, möglicherweise ebenfalls nur auf Grund der Verunreinigung mit A. Diese Beimischung von A zeigt sich auch in der kurzwelligen Schulter an  $15.3 \mu$ , die als Knickschwingung der Nitrogruppe gedeutet werden kann.



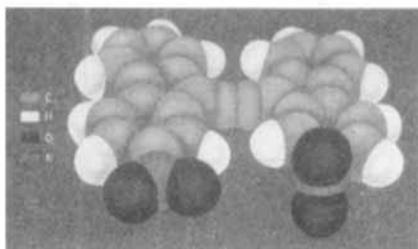
Abbild. 5. a) Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien A, b) Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien B, c) 2-Nitro-fluorenon

Wollte man auf Grund dieser Unterschiede entscheiden, welche Substanz die *cis*- bzw. *trans*-Form ist, dann müßte man abschätzen können, wie sich die Stellung der Nitrogruppen auf die Kraftverhältnisse und inneren Ladungsverteilungen im Molekül auswirken wird. Die Sauerstoffatome der Nitrogruppen sind die elektronegativsten Stellen im Molekül. Im Nitrofluorenon sollte daher ein Dipolmoment existieren, das auf die Nitrogruppe gerichtet ist. Durch die Kumulenkette werden zwei solcher Dipole aneinander gekoppelt. In der *cis*-Form sind beide annähernd parallel, in der *trans*-Form antiparallel. Das nach außen wirkende Dipolmoment muß also in der *cis*-Form stärker sein als in der *trans*-Form. Da die Substanzen sehr schwer löslich sind, konnten keine Dipolmessungen gemacht werden, die eine Entscheidung ermöglicht hätten, welche der beiden Verbindungen die *cis*-, welche die *trans*-Form ist.

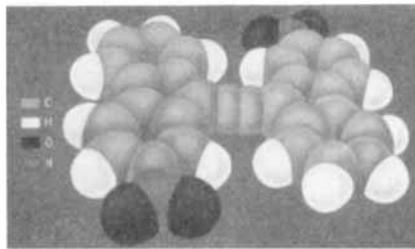
Die Elektronenverschiebung im Molekül, die für die Polarität der einzelnen Bindungen wesentlich und damit für die Unterschiede im Ultrarotspektrum maßgebend ist, wird aber noch durch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dipolen beeinflusst. Da die Aufnahmen von Festsubstanzen gemacht wurden, muß auch die Lage der einzelnen Dipole im Kristallgitter berücksichtigt werden. Darüber können aber ohne Aufklärung der Kristallstrukturen keine Aussagen gemacht werden. In Lösung würde die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Moleküle weniger störend wirken. Da die Substanzen aber in den für Ultrarotspektren gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich sind, konnten solche Aufnahmen nicht zum Vergleich herangezogen werden. Es läßt sich also nichts Genaueres über die Ladungsverteilung im Molekül aussagen.

Die Nitrogruppe kann mit ihren Doppelbindungen in Resonanz treten zum Ringsystem, wenn sie mit diesem in derselben Ebene liegt. Ohne Resonanz würde eine freie Drehbarkeit um die Verbindungslinie C–N bestehen.

Der mesomere Effekt begünstigt die ebene Einstellung der Nitrogruppe zum Ringsystem. Dieser Einstellung wirkt in der *cis*-Form die gegenseitige Beeinflussung der Nitrogruppen-Dipole entgegen. Hierdurch wird die Senkrechtstellung einer Nitrogruppe zum Ringsystem begünstigt. Da das Molekül symmetrisch gebaut ist, kann man annehmen, daß die Nitrogruppen abwechselnd eben und senkrecht angeordnet sind, bei einer Rotation also wie ineinandergreifende Zahnräder synchron laufen.



Abbild. 6a. *cis*-Bis-[2-nitro-diphenyl]-



Abbild. 6b. *trans*-Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien

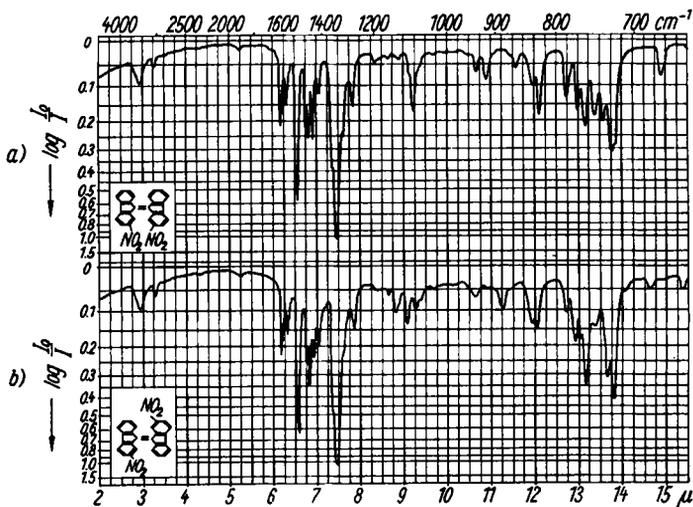
Bei der *trans*-Form ist diese Störung der Resonanz nicht zu erwarten. Die *trans*-Form sollte also eine stärkere Mesomerie der Nitrogruppen mit den Ringsystemen ermöglichen als die *cis*-Form. Ihr Spektrum dürfte dem des Nitrofluorenon, wo die Mesomerie durch die Dipolwirkung nicht wesentlich gestört wird, nach diesen Überlegungen ähnlicher sein als das der *cis*-Form. Die Tatsache, daß das Spektrum von A dem des 2-Nitro-fluorenon ähnlicher ist als das von B spricht also dafür, daß B die *cis*-Form ist und A die *trans*-Form.

Die größere Ähnlichkeit von A mit Nitrofluorenon beobachtet man vor allem in der Bandengruppe um  $9\ \mu$ , in der langwelligen Verschiebung der Banden um  $11\ \mu$ ,  $11.7\ \mu$ ,  $13\ \mu$  und  $15\ \mu$  sowie in der relativen Intensität bei  $15\ \mu$ , ebenso in der geringeren Aufspaltung bei  $7.5\ \mu$ .

*cis*- und *trans*-Form haben verschiedene Symmetrieeigenschaften: während die *cis*-Form höchstens zur Schönfliesischen Symmetriegruppe  $C_{2v}$  gehört, wahrscheinlich wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Nitrogruppen aber keinerlei Symmetrie aufweist, kann die *trans*-Form die Symmetrie  $C_{2h}$  besitzen. Bei einfach gebauten Molekülen

lassen sich auf Grund von Symmetriebetrachtungen Aussagen über die verschiedenen Schwingungsformen machen. Die Frequenzen kann man annähernd berechnen und mit den beobachteten Absorptionsbanden vergleichen, wodurch eine Zuordnung möglich wird. Dieses Verfahren versagt aber bei kompliziert gebauten Molekülen und kann im vorliegenden Fall mit seinen 138 theoretisch möglichen Schwingungen, wovon allerdings eine Reihe entartet ist, nicht herangezogen werden.

d) Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen. *cis*- und *trans*-Formen sind auch bei 2,2'-substituierten Bis-diphenylen-äthylenen zu erwarten. Vom Dinitroderivat konnten diese Formen chromatographisch von R. Kuhn und K. L. Scholler<sup>1)</sup> getrennt werden. Die schneller wandernde Zone wurde wie beim entsprechenden Butatrien A genannt, die langsamer wandernde B. Die Spektren der beiden Substanzen zeigt Abbild. 7.



Abbild. 7. a) Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen A, b) Bis-[2-nitro-diphenylen]-äthylen B

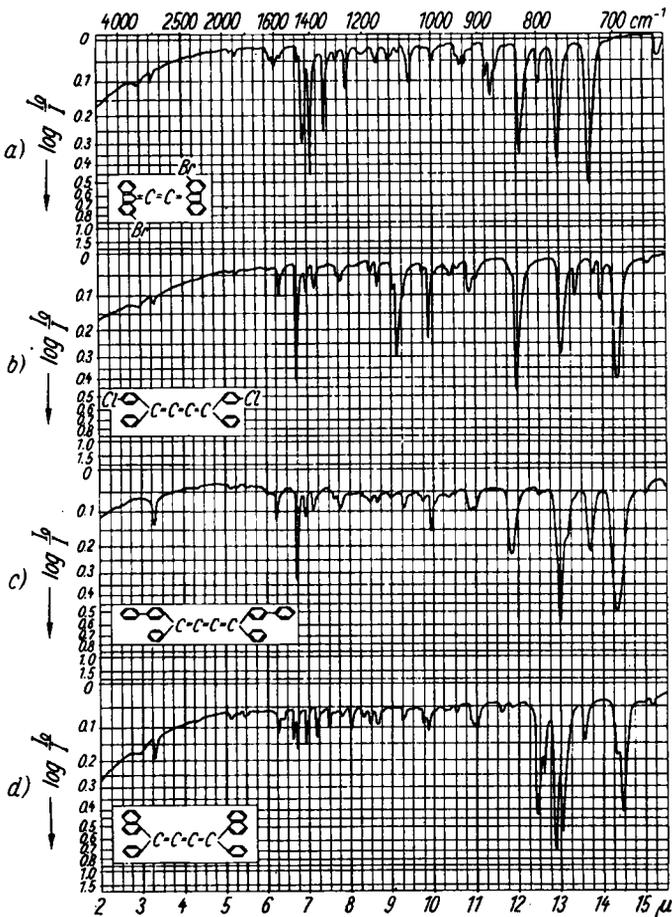
Es fällt auf, daß die Unterschiede zwischen beiden Spektren ähnliche sind wie bei den Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrienen, doch ist die Art der Bandenverschiebung so, daß eine spektrale Ähnlichkeit zwischen dem Dinitro-äthylen A und dem Dinitro-trien B besteht. Dies zeigt sich an folgenden Banden:

- 1) Die symmetrische  $\text{NO}_2$ -Schwingungsbande  $7.5 \mu$  ist bei Äthylen A und Trien B etwas stärker aufgespalten als bei den entsprechenden Stellungsisomeren B und A.
- 2) Zwischen  $8$  und  $10 \mu$  fällt beim Äthylen A und Trien B eine Bande ( $9.23 \mu$ ) durch ihre Intensität besonders auf.
- 3) Mehrere Banden zwischen  $11$  und  $15.5 \mu$  werden beim Äthylen A und Trien B langwelliger beobachtet als die entsprechenden Banden des Äthylens B und Triens A.

Wegen dieser spektralen Ähnlichkeit kann man annehmen, daß Äthylen A und Trien B dieselbe Konfiguration aufweisen, also die *cis*-Form darstellen, Äthylen B und Trien A die *trans*-Form.

Zu demselben Ergebnis kommen beim Bis-[2-nitro-diphenyl]-äthylen auch R. Kuhn und K. L. Scholler<sup>1)</sup> auf Grund folgender Überlegungen: Aus den beiden Äthylenen lassen sich durch katalytische Hydrierung Bis-[2-amino-diphenyl]-äthylene gewinnen, wobei aus dem Dinitro-äthylen A (B) ein Diamino-äthylen A (B) entsteht. Die Form A ist in beiden Fällen die schneller wandernde Komponente. Das Diamino-äthylen A ist in 10 von 11 untersuchten Lösungsmitteln die leichter lösliche Komponente. Diamino-äthylen A bildet ferner im Gegensatz zu B zahlreiche schön kristallisierende Verbindungen mit Kristall-Lösungsmitteln. Das alles deutet darauf hin, daß das Diamino-äthylen A die *cis*-Konfiguration haben sollte, mithin auch das Dinitro-äthylen A, die Ausgangssubstanz für die Diamino-Verbindung.

e) Weitere disubstituierte Butatriene. Von R. Kuhn und K. L. Scholler<sup>1)</sup> wurde Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien (Abbild. 8a) hergestellt, das aber chromatographisch nicht in eine *cis*- und *trans*-Form zerlegt werden



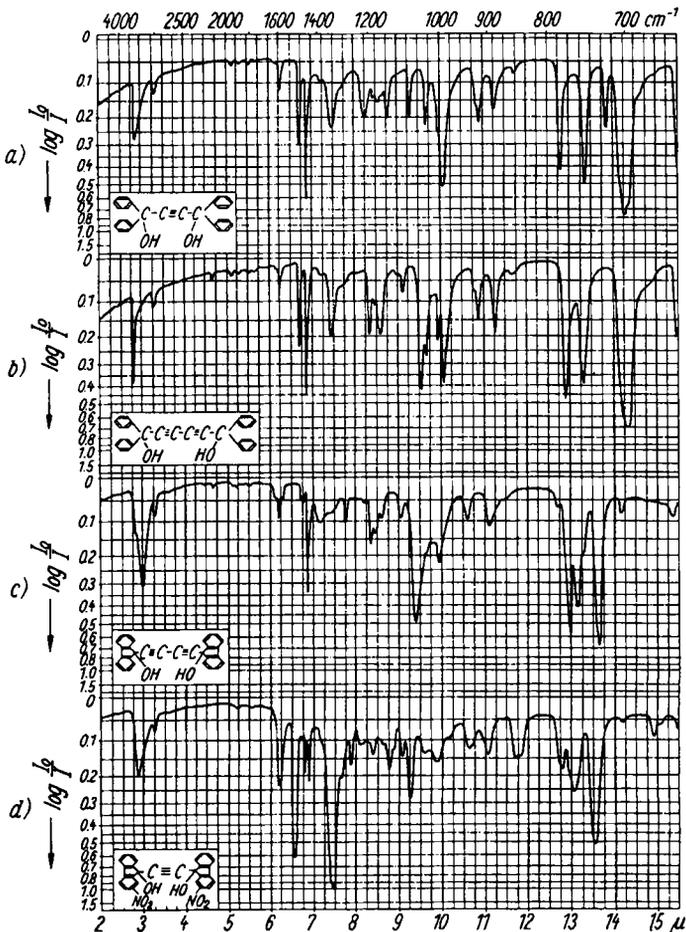
Abbild. 8. a) Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien, b) Diphenyl-bis-[p-chlor-phenyl]-butatrien, c) Diphenyl-bis-[p-diphenyl]-butatrien, d) Diphenyl-di-α-naphthyl-butatrien

konnte. Dasselbe gilt für die von R. Kuhn und J. Jahn<sup>5)</sup> dargestellten Triene Diphenyl-bis-[p-chlor-phenyl]-butatrien, Diphenyl-bis-[p-diphenyl]-butatrien und Diphenyl-di-α-naphthyl-butatrien, deren Spektren in Abbild. 8b,

c und d dargestellt sind. Man kann annehmen, daß es sich um Gemische von *cis*- und *trans*-Formen handelt.

f) Acetylglykole. Durch Vergleich der Spektren von Acetylglykolen mit denen der entsprechenden Kumulene schien es ebenfalls möglich, die für die Kumulenkette charakteristischen Banden festzustellen.

Die Glykolspektren sollten OH-, C-C- und C-O-Banden aufweisen, die in den Kumulenspektren fehlen. Umgekehrt sollte man Banden, die nur in den Kumulenspektren gefunden werden, wenigstens teilweise dieser Kette zuordnen können. Es ist damit zu rechnen, daß durch Änderung der Polarität und Mesomerieverhältnisse auch andere Schwingungen beeinflusst werden.



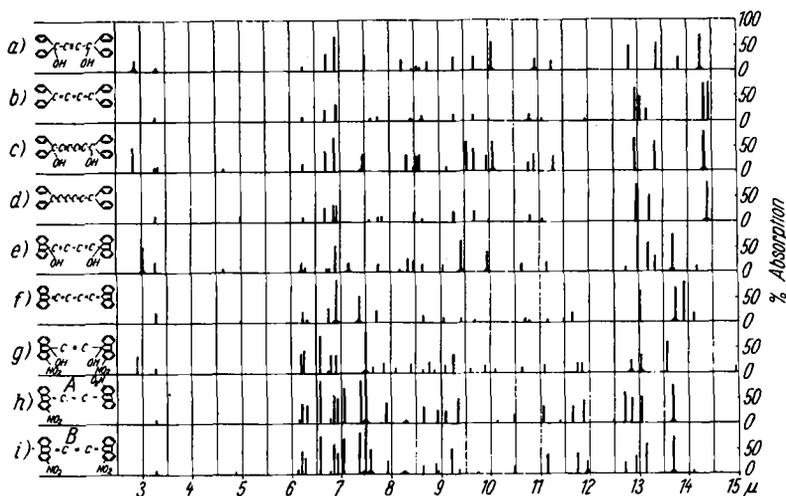
Abbild. 9. a) Tetraphenyl-butindiol, b) Tetraphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6), c) Bis-diphenylen-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6), d) Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diol-(1.4)

In allen Glykolspektren ist die OH-Valenzschwingung als mittelstarke Bande bei 2.8–3  $\mu$  zu beobachten. Diese Bande ist beim Tetraphenyl-hexadiin-diol (Abbild. 9b) auffallend scharf und kurzweilig, während sie in den anderen Spektren breiter und lang-

welliger auftritt, was auf Assoziation schließen läßt. Eine C=C-Bande ist in den Butindiol-Spektren (Abbild. 9a) und (Abbild. 9d) nicht zu sehen. Das ist verständlich, da durch diese Bindung eine Symmetrieebene des Moleküls läuft, so daß die Valenzschwingung ultrarot-inaktiv wird. Die Hexadiin-diole (Abbild. 9b und 9c) zeigen eine schwache C=C-Bande bei 4.65  $\mu$ . Die OH-Knickschwingung ist bei den Tetraphenyl-glykolen (Abbild. 9a und 9b) bei 7.48  $\mu$  gut zu erkennen. Diese Bande wird im Dinitroderivat (Abbild. 9d) durch die starke Absorption der symmetrischen NO<sub>2</sub>-Schwingung (7.5  $\mu$ ) überdeckt. Das Bis-diphenylen-Spektrum (Abbild. 9c) zeigt an dieser Stelle nur geringe Absorption. Auch die OH-Valenzschwingung dieser Substanz wurde langwelliger beobachtet als bei den übrigen Glykolen.

Auffallend in allen Glykolspektren sind starke Absorptionen um 9.5  $\mu$  und 10  $\mu$ . Tetraphenyl-butindiol (Abbild. 9a) zeigt nur eine starke Bande bei 10.1  $\mu$ , Tetraphenyl-hexadiindiol (Abbild. 9b) zwei fast gleich starke, 9.56  $\mu$  und 10.1  $\mu$ , Bis-diphenylen-hexadiindiol eine sehr starke 9.42  $\mu$  und eine schwächere 9.97  $\mu$ . Diese Banden gehören wahrscheinlich zur C-O-Schwingung. Die entsprechenden Banden sind beim Dinitroderivat (Abbild. 9d) schwächer, was darauf beruht, daß die Polarität der C-O-Bindungen durch die sehr polare Nitrogruppe des benachbarten Ringes geschwächt werden kann.

Die Lage der Bandenschwerpunkte der Acetylglykole und Kumulene zeigt schematisch Abbild. 10. Banden, die in den Kumulenspektren vorhanden sind, nicht aber in denen der entsprechenden Acetylglykole, treten viel



Abbild. 10. Lage der Bandenmaxima von 2.5–15  $\mu$  a) Tetraphenyl-butindiol, b) Tetraphenyl-butatrien, c) Tetraphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6), d) Tetraphenyl-hexapentaen, e) Bis-diphenylen-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6), f) Bis-diphenylen-hexapentaen, g) Bis-[2-nitro-diphenylen]-butin-diol-(1.4), h) Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien A, i) Bis-[2-nitro-diphenylen]-butatrien B

weniger in Erscheinung als im umgekehrten Fall. 4.98  $\mu$  ist in den Pentaenspektren (Abbild. 1d und ganz schwach in Abbild. 3c) zu sehen, nicht dagegen in den Trienspektren.

Auffallend ist die neue mittelstarke, scharfe Bande 7.4  $\mu$  beim Bis-diphenylen-hexapentaen (Abbild. 3c). Dieselbe Bande beobachtet man auch in den Spektren aller Verbindungen, in denen zwei Diphenylenreste durch Doppelbindungen aneinander gebunden sind: Bis-diphenylen-äthylen (Abbild. 3a),

-butatrien (Abbild. 3b) und den beiden Dinitroderivaten (Abbild. 5a und Abbild. 5b). Sie wird ebenfalls in den Spektren von Bis-[2-brom-diphenyl]-butatrien (Abbild. 8a), Bis-[2-brom-diphenyl]-äthylen und Bis-[2-chlor-diphenyl]-äthylen gefunden, nicht aber in denen von Fluorenon und Fluorenonderivaten mit F, Cl oder Br in 2-Stellung. Diese Bande fehlt auch in den Kumulenspektren der Tetraphenylreihe. Sie ist charakteristisch für Diphenylreste, die durch C=C-Doppelbindungen in C<sup>9</sup> miteinander verbunden sind.

Weniger auffallend ist das neue Auftreten von schwachen Banden um 7.5  $\mu$  in der Tetraphenylkumulen-Reihe. Die Glykole haben bei 7.5  $\mu$  eine breite OH-Absorption, die von einer langwelligen Schulter begleitet wird. Dadurch können schwache Banden verdeckt werden. Eine sehr lagekonstante, allerdings schwache Bande bei 7.75  $\mu$  findet man in allen 8 untersuchten Butatrienspektren. Bei dieser Wellenlänge beobachtet man auch bei vielen anderen Substanzen Absorptionen, so daß es fraglich ist, ob es sich hier um eine Bande der Butatrienkette handelt.

Beim Bis-diphenyl-hexapentaen treten zwei Banden 11.5  $\mu$  und 11.65  $\mu$  neu auf. Sie werden etwas verschoben auch im Trienspektrum (Abbild. 3b) beobachtet, nicht aber bei den Kumulenen der Tetraphenylreihe (Abbild. 1).

Die größten Unterschiede zwischen den Glykolen und Kumulenen beobachtet man im Bereich der CH- $\gamma$ -Schwingungen um 13  $\mu$  und 14  $\mu$ . Während beim Tetraphenyl-hexapentaen (Abbild. 1d) die mittlere Bande bei 13.3  $\mu$  nur sehr wenig verschoben wird, ist das Spektrum von Tetraphenyl-butatrien stark verändert. Bei den Bisdiphenylenen sind die Unterschiede beim Pentaen größer (Abbild. 3c und 9c), während das Butin-diol des Bis-nitrodiphenyls große spektrale Ähnlichkeit mit dem Trien B besitzt.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danke ich herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit, den Herren H. Krauch und K. L. Scholler für die Darstellung und Überlassung von Substanzen.

## 96. Hans-G. Boit und Wolfgang Stender: Über die Alkaloide von *Narcissus poeticus* (I. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 24. Februar 1954)

Aus Zwiebeln von *Narcissus poeticus* werden Lycorin und ein neues Alkaloid Narcissidin isoliert.

Aus den Zwiebeln der Weißen Narzisse, *Narcissus poeticus* L., isolierte zuerst E. Ehrhardt<sup>1)</sup> ein Alkaloid „Narcissin“<sup>2)</sup> vom Schmp. 190° und der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, dessen Einheitlichkeit jedoch bezweifelt werden muß. Später untersuchten F. Kollé und K. E. Glöppe<sup>3)</sup> ebenfalls Zwiebeln von *Narcissus poeticus* und fanden in ihnen eine als Narcipoetin bezeichnete Base vom Schmp. 172°, der spezif. Drehung +84.4° (in Alko-

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. Jurjew (Dorpat), 1893.

<sup>2)</sup> Als Narcissin wurde zuerst ein von Gerrard (1877) in *Narcissus pseudonarcissus* aufgefundenes, von Ewins (1910) rein dargestelltes Alkaloid bezeichnet, welches Asahina und Sugii (1913) mit dem von Morishima (1897) aus *Lycoris radiata* isolierten Lycorin identifizierten. <sup>3)</sup> Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 75, 237 [1934].