

völlig unzersetzt destillieren lassen. Dies ergab eine Versuchsreihe, in der die Molekulargewichte der einzelnen Destillationsfraktionen bestimmt wurden:

1. Frakt.: Mol.-Gew. 590; 2. Frakt.: Mol.-Gew. 563; Rückstand: Mol.-Gew. 660. Das heißt, mit ansteigender Erhitzungsdauer wird der Zerfall stärker, damit der Anteil der niedrigmolekularen Körper im Destillat größer. Im Kolben bleiben die höher kondensierten Anteile zurück.

D. Infrarotspektren

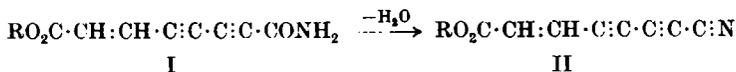
Die Aufnahmen erfolgten in einem selbst gebauten Einstrahlgerät³⁸⁾ unter Verwendung eines Spiegel-Monochromators mit Wadsworth-Anordnung von Zeiß. Als Strahlungsquelle diente ein Siliciumstab. Das NaCl-Prisma hatte eine Basislänge von 68 mm und einen Meßbereich von 2.0 bis 11.2 μ . Der Strahlungsempfänger war ein Vakuumthermoelement nach Hase und das Anzeigergerät ein Schleifengalvanometer (Fa. Zeiß). Der Thermostrom wurde nicht verstärkt. Blende: Isisblende mit Drahtauslöser.

321. Ferdinand Bohlmann und Heinz-Jürgen Mannhardt: Polyacetylenverbindungen, XVIII. Mittel.¹⁾: Über die Lichtabsorption von Polyin-Carbonsäurenitrilen²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 22. Juni 1956)

Es werden einige Polyin-Nitrile dargestellt und ihre UV- und IR-Spektren gemessen. Es ergibt sich, daß die C \equiv N-Bindung in ihrem spektralen Verhalten weitgehend der C \equiv C-Bindung entspricht.

Von M. Anchel³⁾ wurde aus *Clitocybe diatreta* neben dem Amid I ein antibiotisch hochwirksames Nitril, das Diatretyne II, isoliert, dem die Struktur des Nitrilesters II zugeordnet wurde, da es durch Wasserabspaltung aus dem Amid I⁴⁾, dessen Struktur bereits durch Synthese sichergestellt wurde, erhältlich ist:



Das Spektrum dieses Nitrils (II)⁵⁾ ist dem eines En-triins sehr ähnlich³⁾. Daraus ergibt sich, daß sich die C \equiv N-Gruppe spektral annähernd wie eine C-C-Bindung verhalten muß.

Es schien daher interessant, weitere Polyinnitrile darzustellen und ihre Spektren im Vergleich mit denen entsprechender einfacher Polyine zu untersuchen.

³⁸⁾ H. Dutz, Diplomarbeit, Dresden 1955.

¹⁾ XVII. Mittel.: F. Bohlmann, H. Sinn, J. Politt u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1281 [1956].

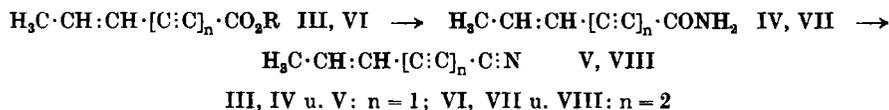
²⁾ Zugl. X. Mittel. über Konstitution und Lichtabsorption; IX. Mittel.: F. Bohlmann, Chem. Ber. 89, 2191 [1956].

³⁾ Science [Washington] 121, 607 [1955].

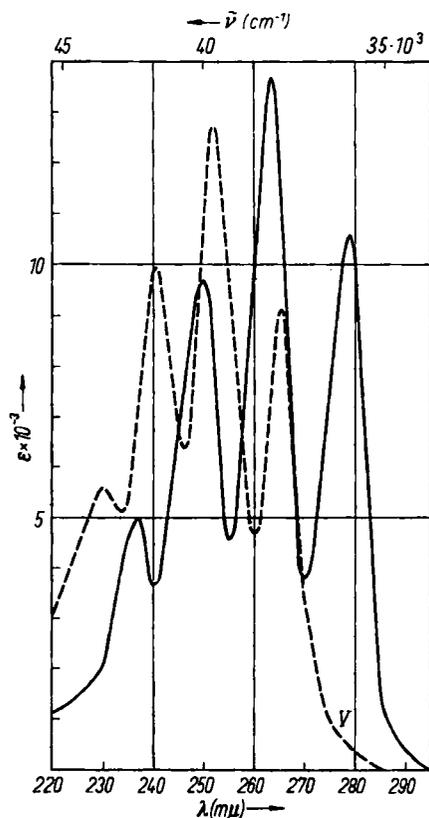
⁴⁾ J. Bu'Lock, E. R. H. Jones, G. Mansfield, J. Thompson u. M. C. Whiting, Chem. and Ind. 1954, 990.

⁵⁾ M. Anchel, J. Amer. chem. Soc. 74, 1588 [1952].

Wenn man den Ester III⁶⁾ mit Ammoniak umsetzt, erhält man das Amid IV, das nur ein UV-Maximum bei 246.5 m μ zeigt. Durch Wasserabspaltung mit Diphosphorpentoxyd entsteht hieraus das Nitril V:



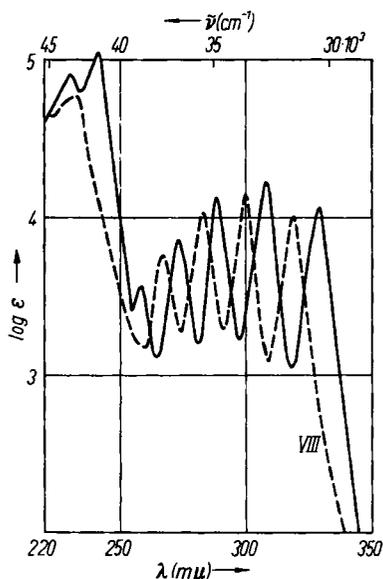
Durch den Austausch der Amid-Gruppe gegen die C \equiv N-Bindung wird das Spektrum völlig verändert, und es tritt die von Polyinen bekannte Feinstruktur auf. In Abbild. 1 ist das Spektrum zusammen mit dem des entsprechenden Polyins wiedergegeben. Die C \equiv N-Bindung wirkt also auch hier praktisch so wie eine C \equiv C-Bindung, die Maxima sind lediglich um ca. 10 m μ ins Kurzwellige verschoben.



Abbild. 1. UV-Spektren von Penten-(3)-in-(1)-carbonsäure-nitril (V) (---) und Propenyldiacetylen, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CH}$, (-) in Äther

⁶⁾ F. Bohlmann u. H.-J. Mannhardt, Chem. Ber. 88, 429 [1955].

Das homologe Nitril VIII wurde aus dem Ester VI⁷⁾ über das Amid VII ebenfalls durch Wasserabspaltung mit Diphosphorpentoxyd erhalten. Auch hier ist das Spektrum sehr ähnlich dem des entsprechenden Polyin-en-Systems (vergl. Abbild. 2):

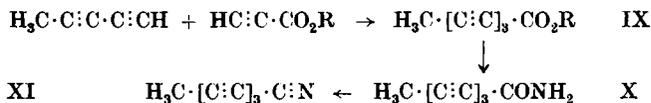


Abbild. 2. UV-Spektren des Heptadiin-(1.3)-en-(5)-carbonsäure-nitrils (VIII) (---) und des Deca-triin-(2.4.6)-en-(8)-carbonsäure-methylesters⁷⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} : [\text{C} : \text{C}]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$, (—) in Äther

Die Maxima des bei 40–41° schmelzenden Nitrils VIII liegen nur um 3–4 $m\mu$ kurzwelliger als die des Diatreyne II; die Estergruppe von II hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsmaxima.

An einigen weiteren Beispielen konnte gezeigt werden, daß offenbar ganz allgemein die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Gruppe spektral weitgehend einer $\text{C} = \text{C}$ -Bindung entspricht.

Das relativ instabile Triin-nitril XI entsteht nur in sehr geringer Menge bei der Wasserabspaltung aus dem Amid X, das aus Methyldiacetylen und Propiolsäureester über den Ester IX auf folgendem Wege dargestellt wurde:



Das Propiolsäure-nitril⁸⁾ und das Acetylen-dicarbonensäure-nitril⁹⁾ wurden nach den Vorschriften von Ch. Moureu und J. Bongrand^{8, 9)} dargestellt. Das Diacetylen-dicarbonensäure-dinitril läßt sich bequem nach den Angaben von F. Brockman¹⁰⁾ erhalten.

⁷⁾ F. Bohlmann u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 87, 712 [1954].

⁸⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 151, 946 [1910].

⁹⁾ Ann. Chimie [9] 14, 5 [1920]. ¹⁰⁾ Canad. J. Chem. 33, 507 [1955].

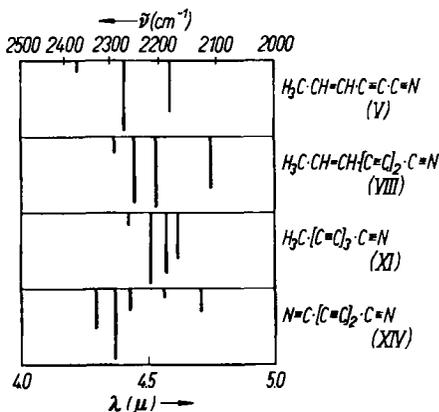
Tafel 1 zeigt die UV-Spektren dieser Verbindungen, zusammen mit denen der analogen Polyine. Auch hier fällt die Ähnlichkeit der Spektren sofort ins Auge. Die Verschiebungen der Maxima ins Kurzwellige sind hier etwas größer. Bemerkenswert ist ferner die niedrige Extinktion der langwelligen Bandengruppen, die völlig der der reinen Polyine entspricht, während jede andere ungesättigte Gruppe die Extinktion dieser Bandengruppe um ein bis zwei Zehnerpotenzen erhöht.

Tafel 1. UV-Absorptionsmaxima von Polyinen und Polyin-nitrilen in $m\mu$

HC:C:C:N (XII).....				218	228
HC:C:C:CH				234	246
N:C:C:C:C:N (XIII) ..	227.5	239	253	267	285
HC:C:C:C:C:CH	242	255	268	284	300
H ₃ C:[C:C] ₃ :C:N (XI)...		280	298.5	319.5	343.5
N:C:[C:C] ₂ :C:N (XIV)	263	279	297	317	340
H ₃ C:[C:C] ₄ :CH ₃		286	306	328	354

Es kann somit im UV-Gebiet die C=N-Gruppe weitgehend die C=C-Bindung ersetzen. Das gleiche Verhalten beobachtet man im Infrarot-Gebiet¹¹⁾. Bei den hier untersuchten Polyin-Nitrilen wird eine gegenseitige Beeinflussung von C=C- und C=N-Bindung deutlich; eine Gesetzmäßigkeit ist jedoch nicht klar erkennbar. Abbild. 3 gibt die Banden im Gebiet von 2400 bis 2100 cm^{-1} wieder.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung der Arbeiten.



Abbild. 3. IR-Spektren der Nitrile in Tetrachlorkohlenstoff (VIII als Film)

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer (Modell DU) und die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die Analysen führte Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach, aus.

Propiolsäurenitril (XII) wurde nach Ch. Moureu und J. Bongrand⁸⁾ dargestellt:

$\lambda_{\max} = 218, 228, (241) m\mu$ ($\epsilon = 115, 82, 10$) in Petroläther.

Acetylen-dicarbonsäure-dinitril (XIII) stellte man nach Ch. Moureu und J. Bongrand⁹⁾ dar:

$\lambda_{\max} = 227.5/239/253/267/285 m\mu$ ($\epsilon = 205, 220, 165, 92, 7$) in Petroläther.

¹¹⁾ L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, Methuen-London, S. 50, 223 [1954].

Diacetylen-dicarbonssäure-dinitril (XIV) wurde nach der Vorschrift von F. Brockman¹⁰⁾ aus Propionsäure-nitril dargestellt:

$\lambda_{\max} = 249/263/278.5/296.5/316.5/340 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 90, 161, 224, 191, 89, 4$) in Petroläther.

Penten-(3)-in-(1)-carbonsäure-amid (IV): Die Lösung von 2 g Penten-(3)-in-(1)-carbonsäure-methylester (VI)⁶⁾ in 10 ccm Methanol gab man tropfenweise in 20 ccm flüssiges Ammoniak. Nach 24 Stdn. hatte sich das Amid abgeschieden. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Chloroform schmolzen die farblosen Nadeln bei 145°.

$\lambda_{\max} = 246.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12600$) in Methanol.

IR-Spektrum: $-\text{CONH}_2$ 3500, 3370, 3300, 3260, 3160, 1650; $\text{C}=\text{C}$ 2230, 2195; $-\text{CH}=\text{CH}$ 1580, 950 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$ (109.1) Ber. C 66.03 H 6.47 Gef. C 66.00 H 6.19

Penten-(3)-in-(1)-carbonsäure-nitril (V): 1.5 g Amid IV wurden mit 2 g P_2O_5 gemischt und im Kugelrohr auf 150° erwärmt. Dabei destillierte das Nitril über: Sdp.₂₀ 60–70° (Badtemperatur), Ausb. 1.1 g. Farblose Flüssigkeit, die beim Kühlen auf –50° kristallisierte, Schmp. ca. –15°. UV-Spektrum s. Abbild. 1; IR-Spektrum s. Abbild. 3.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (91.1) Ber. C 79.09 H 5.53 Gef. C 78.94 H 5.61

Heptadiin-(1.3)-en-(5)-carbonsäure-amid (VII): 1 g Heptadiin-(1.3)-en-(5)-carbonsäure-methylester (VI)⁴⁾, in 10 ccm Methanol gelöst, gab man tropfenweise zu 20 ccm flüssigem Ammoniak und verdampfte das Lösungsmittel nach 12 Stdn. i. Vak.; Schmp. 155° (Zers.) (aus Chloroform).

$\lambda_{\max} = 255/269/285/302.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7200, 9500, 10500, 7050$) in Methanol.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}$ (133.1) Ber. C 72.16 H 5.30 Gef. C 72.07 H 5.06

Heptadiin-(1.3)-en-(5)-carbonsäure-nitril (VIII): 0.5 g Amid VII wurden mit 2 g P_2O_5 und geglühtem Seesand vermischt und im Kugelrohr bei 0.01 Torr auf 150° erhitzt. Das Nitril sublimierte in Form von farblosen Blättchen, Schmp. 40–41°. UV-Spektrum s. Abbild. 2; IR-Spektrum s. Abbild. 3.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ (115.1) Ber. C 83.45 H 4.38 Gef. C 83.19 H 4.43

Heptatriin-(1.3.5)-carbonsäure-methylester (IX): 1.5 g Methyl-diacetylen und 3 g Propiolsäure-methylester wurden in 40 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 8 g Kupfer(I)-chlorid, 24 g Ammoniumchlorid und 0.5 ccm Salzsäure in 70 ccm Wasser versetzt. Unter Eiskühlung leitete man 4 Stdn. Sauerstoff durch die Lösung. Die Reaktionsprodukte wurden in Äther aufgenommen und der Eindampfrückstand in Petroläther gelöst und an Aluminiumoxyd chromatographisch getrennt. Zunächst wurde mit Petroläther Dimethyl-tetraacetylen und dann mit dem gleichen Lösungsmittel der Ester IX eluiert. Aus Petroläther wurden 1.5 g praktisch farblose Kristalle erhalten; Schmp. 57°¹²⁾.

Heptatriin-(1.3.5)-carbonsäure-amid (X): 2 g Heptatriin-(1.3.5)-carbonsäure-methylester (IX) wurden wie oben mit flüssigem Ammoniak in das Amid übergeführt. Nach Umkristallisieren aus Chloroform wurden fast farblose Blättchen erhalten, die sich im Licht schnell rot färben und bei ca. 160° explodieren.

$\lambda_{\max} = 214/221.5/269.5/285.5/304/324.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 78000, 87000, 2000, 3000, 3700, 2700$) in Methanol.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{ON}$ (131.1) Ber. C 73.27 H 3.84 Gef. C 72.92 H 3.88

Heptatriin-(1.3.5)-carbonsäure-nitril (XI): 200 mg Amid X wurden mit Seesand zerrieben, mit 3 g P_2O_5 vermischt und bei 0.01 Torr auf 100° erhitzt. Dabei ging eine geringe Menge farbloser Kristalle über, die sich im Licht schnell dunkel färben und sich oberhalb von 130° zersetzen.

$\lambda_{\max} = 223.5/280/298.5/319.5/343.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 110000, 200, 250, 240, 140$) in Äther.

IR-Spektrum s. Abbild. 3.

¹²⁾ Vergl. F. Bohlmann u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 88, 1017 [1955]; der Schmp. wurde hier irrtümlich mit 157° angegeben.