

der unverdünnten Probe bei 0.03 mm Schichtdicke mittels des Infrarotspektralphotometers UR 10. Die Küvette wurde im Stickstoffkasten gefüllt.

Herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. ISSLEIB, der uns die Substanzen zur Verfügung stellte, sowie Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. HEIN, Jena, und Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. SIMON, Dresden, für Anregung und Förderung dieser Untersuchung.

EBERHARD STEGER UND KLAUS STOPPERKA

**Die Raman-Spektren von Tetraäthyldiphosphin und
Tetrabutylidiphosphin**

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule Dresden

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Die Raman-Spektren von Tetraäthyl- und Tetrabutylidiphosphin können durch
Anregung mit Hg 5461 Å gewonnen und weitgehend zugeordnet werden. ν PP
liegt bei 420/cm, ν PC bei 640/cm.

Als Substanzen mit einer P—P-Bindung sind in Bezug auf das Schwingungsspektrum untersucht: Unterphosphorsäure und ihre Ester^{1, 2)}, Diphosphit³⁾, Diphosphin und seine Deuteriumverbindung⁴⁾ und von seinen Abkömmlingen das Tetraphenyl-, Tetraphenyldioxo- und Tetraphenyldithio-⁵⁾ sowie das Tetramethyldithioderivat⁶⁾. Es fehlten noch Kenntnisse über die einfacheren Alkyldiphosphine, die allerdings erst kürzlich bekannt geworden sind⁷⁾.

Bei diesen Verbindungen interessierte besonders der Vergleich der PP-Valenzschwingungen. BAUDLER stellte die Frequenz des Diphosphins von 437/cm der des Subphosphations von 278/cm gegenüber und führte aus, daß für den Unterschied sowohl veränderte Massenverhältnisse wie auch unterschiedliche Bindungskräfte verantwortlich sein können¹⁾.

Durch die Untersuchung von Alkyldiphosphinen, bei denen die schwingenden Massen wohl ähnlich wie bei den Säuren sind, sollte sich zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden lassen. Folgende Tabelle zeigt die von uns erhaltenen Raman-Spektren.

1) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 115 [1955].

2) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 171 [1956].

3) M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 325 [1957].

4) M. BAUDLER und L. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 219 [1957].

5) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2871 [1958]; DMS-Karten Nr. 3665, 3660, 3667.

6) J. GOUBEAU, H. REINHARDT und D. BIANCHI, Z. physik. Chem. N. F. **12**, 387 [1957].

7) K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 [1959].

Raman-Spektren von Tetraäthyl- und Tetrabutylidiphosphin mit geschätzten Intensitäten

koinzierende Hg-Linien, in Å	beobachtete Raman-Frequenzen in cm^{-1} (geschätzte Intensitäten)		Zuordnung
	Tetraäthylidiphosphin	Tetrabutylidiphosphin	
5550	181 (2)	198 (1)	γ PPC
	265 (4)	?	δ PPC
	[293 (4)]	294 (3)]	
	424 (2)	419 (4)	ν PP
	613 (8)	641 (4)	ν PC
638 (8)			
5676	673 (8)		
	[696 (7)]	694 (8)]	ρ CH ₂
	861 (6)]		
	889 (7)]	? ν_2 C—C	
5770	[983 (10)	981 (9)	ρ CH ₃
5791	[1046 (10)	1045 (10)]	ν_1 C—C
		1084 (3)	ν_3 C—C
		1203 (4)	τ CH ₂ , ω CH ₂ , ρ CH ₃ ?
	1236 (4)		
	1425 (6)	1302 (4)	
	1463 (7)	1415 (4)	δ_s CH ₃
6073	[1848 (5)	1456 (6)	(δ_s CH ₂ ?)
6123	[1981 (7)	1845 (3)]	
6234	[2273 (10)	1981 (4)]	
	2864 (7)	2270 (7)]	
	2891 (8)	2855 (6)	ν_s CH ₂
	2918 (8)	2883 (7)	ν_s CH ₃
	2953 (6)	2922 (7)	ν_{as} CH ₂
		2951 (4)	ν_{as} CH ₃

PP-SCHWINGUNGEN

Für die PP-Bindung darf man keine besonders charakteristische Valenzschwingungsfrequenz erwarten.

Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben bei Unterdiphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ¹⁾, Frequenzen von 274 . . . 278/cm; bei den Estern²⁾ von 245 . . . 260/cm. Das Salz $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ der diphosphorigen Säure liefert den Wert 312/cm³⁾. Die PP-Valenzschwingung im Diphosphin wird bei 437/cm und im Deuterodiphosphin bei 432/cm beobachtet⁴⁾. GOUBEAU, REINHARDT und BIANCHI⁶⁾ fanden sie in Tetramethyldithiodiphosphin bei 430/cm. Bei den von KUCHEN und BUCHWALD⁵⁾ untersuchten Verbindungen enthalten die IR-Spektren der Publikation das Gebiet der PP-Schwingungen überhaupt nicht, es wird auf den DMS-Karten nachgetragen.

Wir führten eine grobe Modellrechnung für die hier untersuchten Moleküle durch. Die PP- und PC-Valenzkraftkonstanten wurden nach der Produktregel von H. SIEBERT⁸⁾, der Atomabstand für die PP-Bindung mit 2.2 Å und von PC mit 1.87 Å in die Frequenzformel für ein 6-Massen-Modell eingesetzt. Die C_2H_5 - bzw. C_3H_7 -Gruppen wurden also als einheitliche Massen des Atomgewichts 16 angenommen. Die Kraftkonstante für den Winkel wurde nach einer Faustregel als $1/10$ der Valenzkraftkonstante und die Größe der Winkel $\text{C—P—C} = \text{P—P—C} = 120^\circ$ gesetzt. Die ermittelten Frequenzen sind:

δ CPC	226/cm	gegenüber experimentell:	265/cm
ν_s PC	715/cm		638/cm
ν PP	426/cm		424/cm

⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 [1953].

Damit ist die Zuordnung der drei Schwingungen hier mit diesen Frequenzen vorzunehmen. Wenn sich für die symmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{P-C}}$ und die Winkeldeformationsfrequenz δ_{CPC} Abweichungen ergeben, so liegt das an den starken Vereinfachungen bei diesem Ansatz, die den Winkel und die Winkeldeformationskraftkonstante betreffen.

PC-SCHWINGUNGEN

Man muß bei der Tetraäthylverbindung die 3 Linien 613, 638 und 673/cm als PC-Frequenzen ansehen, denen bei der Tetrabutylverbindung nur die eine von 641/cm gegenübersteht. Prinzipiell sind bei 4 PC-Bindungen auch 4 PC-Valenzschwingungen zu erwarten, die je nach der Symmetrie der P_2C_4 -Gruppierung verschiedenen Rassen mit verschiedenen Auswahlregeln angehören würden. Es scheint aber verfehlt, durch Annahme einer bestimmten Struktur das Auftreten von 3 PC-Schwingungen in dem einen Falle erklären zu wollen. (Das würde auf die unwahrscheinliche Symmetrie D_{2h} mit ebener P_2C_4 -Gruppierung führen.) Es ist unwahrscheinlich, daß die verschiedenen PC-Schwingungen einer Molekel annähernd gleiche Raman-Intensität erreichen können, und daß bei der homologen Verbindung die gleichen PC-Schwingungen nicht zur Beobachtung gekommen sein sollen. Zum Verständnis der Spektren scheint die Annahme von 3 Rotationsisomeren im Tetraäthylphosphin geeigneter, die sich durch verschiedene Stellungen der Äthylgruppen um die PC-Valenzen als Achsen unterscheiden müssen. Die 3 Frequenzen wären dann die totalsymmetrischen PC-Valenzschwingungen dreier verschiedener Molekülarten. Bei der Butylverbindung könnte der umfänglichere Substituent zur Bevorzugung einer bestimmten Stellung führen; jedenfalls entspricht es der Erfahrung, daß bei längeren Ketten die Effekte der Rotationsisomerie nicht mehr beobachtet werden⁹⁾.

SCHWINGUNGEN DER ALKYLE

Die CC-Valenzschwingung der Äthylgruppe ist durch Koinzidenz mit der Hg-Linie 5791 Å bei 1046/cm nicht beobachtbar. Ihre Lage folgt aus den vorhandenen Kenntnissen über die Äthanderivate⁹⁾. Im Butylderivat müßte eine tiefere und eine höhere ν_{CC} -Schwingung hinzutreten. Um 875/cm werden 2 Linien gefunden; die nähere Zuordnung muß offenbleiben, weil ρ_{CH_2} - (oder CH_3 -)Schwingungen ebenfalls dort liegen. $\nu_3\text{CC}$ bemerkt man bei 1084/cm. Die CH-Valenzschwingungsfrequenzen liegen bei den bekannten Werten (Paraffinfrequenzen o, p, q, r nach K. W. F. KOHLRAUSCH⁹⁾, vgl. I. c.¹⁰⁾). Die erhaltenen Raman-Spektren sind sicher unvollständig in bezug auf die inneren und äußeren Deformationsschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Ihre Beobachtung ist, abgesehen von den δ_3 -Schwingungen, in Infrarotabsorption einfacher, so daß im Rahmen dieser Untersuchung kein besonderer Wert auf diese Frequenzen gelegt wurde. Die Bedeutung des Raman-Effektes für diese Verbindungen besteht darin, die PP-Valenzschwingung als eine symmetrische Schwingung gleicher Atome mit ausreichender Intensität anzuzeigen.

⁹⁾ Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik 9 VI, S. 225 ff., besonders 231, Akadem. Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Leipzig 1943.

¹⁰⁾ L. J. BELLAMY, übers. v. W. Brügel, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

EXPERIMENTELLES

Die Substanzen wurden ramanspektroskopisch mittels Anregung durch Hg 5461 Å untersucht, da in kurzwelligen Bereichen Fluoreszenz erfolgt. Tetraäthyl- und Tetrabutyl-diphosphin, die beide im flüssigen Zustand in einer Menge von ca. 15 ccm zur Verfügung standen, sind zwei äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen⁷⁾. Sie wurden nach ihrer Darstellung aus der Schlenk-Apparatur unter sicherem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit in die mit Schliff und Hahn versehenen Streurohre kondensiert.

Die Präparate stellte Herr Prof. Dr. ISSLEIB freundlicherweise zur Verfügung. Er gab uns auch Gelegenheit und Anleitung, die Proben in Jena in unsere Rohre einzudestillieren. Wir danken ihm herzlich. Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. HEIN, Jena, und Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. SIMON, Dresden, für Anregung und Förderung dieser Untersuchung.

KLAUS WEINGES

Zur Kenntnis der Pro-anthocyanidine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem
Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg*)

(Eingegangen am 6. Mai 1961)

Es werden monomolekulare, dimere und polymere Pro-anthocyanidine¹⁾ beschrieben. Aus den Früchten des Weißdorns (*Crataegus oxyacantha*) läßt sich (–)-Epi-catechin und ein dimeres Pro-cyanidin (XIV oder XV) isolieren, das beim kurzen Erwärmen mit verdünnter Säure in Epi-catechin und Cyanidin zerfällt²⁾. – Das aus dem Holz der Lärche (*Larix decidua*) neben Taxifolin, (–)-Liovil und (–)-Seco-iso-lariciresinol isolierte Dihydro-kämpferol wird in das Pelargidandiol-(3.4)¹⁾ übergeführt. – Bei der katalytischen Hydrierung des Acetats aus Cyanidin (2.3.5.7.3'.4'-Hexaacetoxy-flaven-(3))³⁾ entstehen drei Hydrierungsprodukte. Neben dem 2.3.5.7.3'.4'-Hexaacetoxy-flavan (XI), dessen Struktur früher bewiesen wurde⁴⁾, bilden sich 1-[3.4-Diacetoxy-phenyl]-2-acetoxy-3-[2.4.6-triacetoxy-phenyl]-propanon-(1) (XII) und 1-[3.4-Diacetoxy-phenyl]-2-acetoxy-3-[2.4.6-triacetoxy-phenyl]-propanol-(1) (XIII). XIII gibt mit Säuren kein Cyanidin und zählt somit nicht zu den Pro-anthocyanidinen. Polymeres Cyanidandiol-(3.4)¹⁾ läßt sich in Butanol mit konz. Salzsäure in Cyanidin überführen.

Sämtliche mit Mineralsäure Anthocyanidin liefernde Substanzen werden als Pro-anthocyanidine¹⁾ bezeichnet. Die Entdeckung der Pro-anthocyanidine geht auf

*) Der DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR HOLZFORSCHUNG danke ich für die Bereitstellung von Mitteln.

¹⁾ Über die Nomenklatur siehe: K. FREUDENBERG und K. WEINGES, Tetrahedron [London] **8**, 336 [1960].

²⁾ Vorläufige Mitteil.: K. FREUDENBERG und K. WEINGES, Tetrahedron Letters [London] **8**, 267 [1961].

³⁾ K. FREUDENBERG, KARIMULLAH und G. STEINBRUNN, Liebigs Ann. Chem. **518**, 37 [1935].

⁴⁾ K. FREUDENBERG und K. WEINGES, Liebigs Ann. Chem. **613**, 61 [1958].