

2) Bei Versuch IV (Bild 5 und Tabelle 5) wurden während der Reaktion (82 min nach Versuchsbeginn) einige Tropfen Permanganat-Lösung zugesetzt. Man sieht, wie die Zersetzung der Acetpersäure verlangsamt wird (Knick in der Kurve und flacherer Abfall).

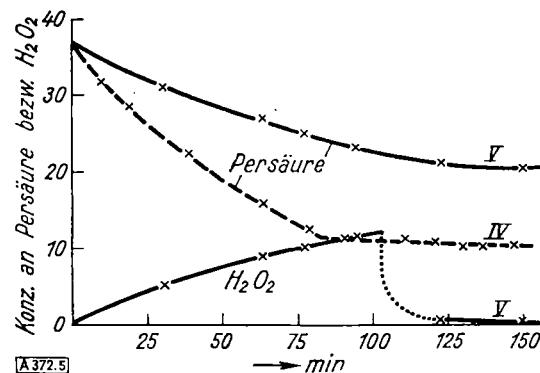


Bild 5  
Beeinflussung des Acetpersäure-Zerfalls durch  $MnO_2$   
(vgl. Tab. 5)

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	Anfangskonz. an Pers.	Zusätze
IV	13° C	0,045 n	0,015 n	zunächst keine, dann $KMnO_4$
V	13° C	0,045 n	0,015 n	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , dann $KMnO_4$

Tabelle 5  
Reaktion zwischen Acetpersäure und  $H_2O_2$  (Versuchsbedingungen)

2a) Bei Versuch V (Bild 5 und Tabelle 5) wurde zum Vergleich bei Anwesenheit von wenig Magnesiumhydroxyd gearbeitet. Die Abnahme der Persäure-Konzentration ist bei Versuch IV schneller als bei Versuch V. Dies wurde erklärt durch eine Umsetzung Acetpersäure- $H_2O_2$  bez. einer eventuellen direkten Zersetzung der Persäure. Während der Reaktion wurde bei Versuch V ein Tropfen konz. Permanganatlösung zugesetzt. Der Wasserstoffperoxydgehalt sinkt dadurch sofort ab, während der Verlauf der Persäure-Kurve nicht beeinflusst wird.  $MnO_2$  hat hier auf den Persäure-Zerfall keinen Einfluß, während  $H_2O_2$  rasch zerstört wird.

#### Weitere katalytische Einflüsse

Anionen wie Sulfat, Chlorid, Nitrat, Acetat und Aluminat hatten keine meßbare Wirkung.

Zinndioxydhydrat hemmt wie Magnesiumhydroxyd alle Reaktionen, die einen Verlust an aktivem Sauerstoff hervorrufen. Bei seinem Zusatz verläuft die Zersetzung der Acetpersäure also ebenfalls nur nach Gleichung 1. Zinndioxydhydrat beschleunigt aber nicht die Verseifung der Acetpersäure. Die Geschwindigkeit der Persäureverseifung entspricht derjenigen, die man in

einer Lauge beobachtet, von der ausgefälltes Magnesiumhydroxyd abfiltriert wurde. Sicher hat man es hier also mit der unbeeinflußten Hydrolysegeschwindigkeit der Acetpersäure zu tun. Wie man in Bild 6 sieht, fallen die entsprechenden Kurven I und II

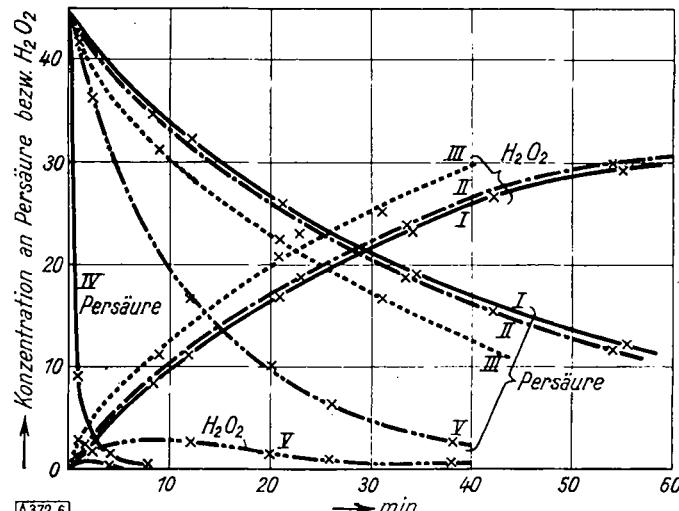


Bild 6  
Beeinflussung des Acetpersäure-Abfalls durch verschiedene Zusätze  
(vgl. Tabelle 6)

(vgl. Tab. 6) zusammen. Calciumhydroxyd beschleunigt die Hydrolyse ähnlich wie Magnesiumhydroxyd.

Durch Lanthan- und Kupferhydroxyd wird die Acetpersäure in alkalischer Lösung außerordentlich schnell zerstört (Versuch IV in Bild 6 und Tab. 6). Die Versuche wurden mit dem destillierten Wasser der Institutsanlage durchgeführt. Die Menge der Reaktionsflüssigkeit betrug 300 ml.

Versuch	Temp.	Konz. an Alk.	Anfangskonz. an Pers.	Zusätze
I	30° C	0,17 n	0,044 n	$SnO_2 \cdot nH_2O$
II	30° C	0,17 n	0,044 n	$MgSO_4$ , Ndschl. abfiltr.
III	30° C	0,17 n	0,044 n	$1/2$ Millimol $MgSO_4$
IV	30° C	0,17 n	0,044 n	$1/2$ Millimol $CuSO_4$
V	30° C	0,17 n	0,044 n	keine

Tabelle 6  
Acetpersäure-Zerfall bei verschiedenen Zusätzen (Versuchsbedingungen)

Die katalytische Wirkung des Kupfers und einiger anderer Stoffe wird in einer weiteren Mitteilung näher behandelt werden.

Eingeg. am 1. Juni 1951

[A 372]

## Das UV-Spektrum in Abhängigkeit von der Konstitution organischer Verbindungen

Von Dr. F. KORTE, Hamburg

Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg

Die UV-Absorptionsspektrographie wird in steigendem Maß zur Klärung chemischer Probleme herangezogen. Zusammenfassend wird über ihre charakteristischen Merkmale und über Anwendungsmöglichkeiten berichtet.

Eine Absorption im Spektralbereich von 200–400  $\mu\mu$  tritt grundsätzlich an chromophoren Gruppen ein, die bei organischen Molekülen im wesentlichen ungesättigter Natur sind. Fällt ein monochromatischer Lichtstrom auf einen homogen absorbierenden Körper, so wird das Licht in jeder Schichtdicke  $dx$  um einen konstanten Bruchteil seiner Intensität geschwächt (Lambert'sches Gesetz). Als Grenzfall hat man in einer Mischung eines absorbierenden und eines nicht absorbierenden Stoffes eine direkte Konzentrationsabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten (Beersches Gesetz). Das zusammengefaßte Lambert-Beersche Gesetz gilt als Grundlage von Absorptionsmessungen. Es besagt, daß der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  gegeben ist durch  $\alpha = \frac{1}{c \cdot d} \lg \frac{J_0}{J} \frac{cm^2}{g}$  wobei  $c$  in g/l,  $d$  in cm gemessen wird. An Stelle dieses normalen Extinktionskoeffizienten ist es üblich, den molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ , bzw. dessen log anzugeben. Dabei ist  $\epsilon$  gegeben durch  $\epsilon = M \cdot \alpha \frac{cm^2}{g}$ , wobei  $M$  das Molekulargewicht ist. Nicht

mehr gebräuchlich ist die Bunsensche Absorptionskonstante  $K$ , die für 0,02 proz. Lösungen gilt. Aus ihr ergibt sich  $\epsilon$  nach:  $\epsilon = \frac{M}{2,303 \cdot 0,02} \cdot K$ . Ist in der Literatur  $E_{cm}^{1\%}$  angegeben, so ist damit die auf 1 proz. Lösungen und 1 cm Schichtdicke umgerechnete Extinktion  $E = \lg \frac{J_0}{J}$  gemeint.

#### Meßmethode

Die älteren Absorptionskurven sind zum Teil mit dem Doppelmonochromator nach R. W. Pohl<sup>1</sup>) und einer Quecksilber-Quarzlampe als Lichtquelle gemessen worden. Diese Strahlungsquelle wurde verschiedentlich variiert (z. B. Eisenlichtbogen), sie hat aber immer den Nachteil, daß man unterhalb 270  $\mu\mu$  kein kontinuierliches Spektrum mehr erhält. Heute benutzt man

<sup>1)</sup> F. Pregl: Quantit. Mikroanalyse, 4. Aufl. von H. Roth, 308, Verlag J. Springer, Berlin 1935.

deshalb meist Wasserstoff-Entladungslampen<sup>2</sup>), die zwischen 200 und 350  $\mu$  ein Spektrum ungefähr gleicher Intensität ausspielen. Oberhalb 350  $\mu$  verwendet man eine Wolfram-Lampe. Man kann dadurch ein Spektrum bis auf etwa 2  $\mu$  genau ausmessen. Die Genauigkeit der Messungen ist in den verschiedenen Spektralbereichen unterschiedlich, da die Dispersion von der Wellenlänge abhängt. Das im Handel befindliche Beckman-Spektrophotometer hat im UV als höchste Genauigkeit etwa 0,2%; in der Praxis wird man jedoch mit rund 1% rechnen. Zur Aufnahme eines Spektrums sind Messungen im Abstand von höchstens 5  $\mu$  erforderlich. Man wird daher die mit der Quecksilber-Quarzlampe gemessenen Absorptionskurven nur vorsichtig auswerten dürfen, da man hier lediglich Meßpunkte bei den Quecksilber-Linien hat.

### Das UV-Spektrum

Das charakteristische eines UV-Spektrums ist die Lage des Maximums  $\lambda_{\max}$  und die Größe des Extinktionskoeffizienten. Bei einer bekannten Substanz ist es möglich, aus der Höhe der Extinktion auf die Reinheit der Substanz zu schließen, bzw. bei Mischungen in einigen Fällen auf die Konzentration. Zeigt eine Substanz mehrere steile Absorptionsbanden, so lassen sich aus dem Verhältnis dieser Maxima oft Verunreinigungen abschätzen. Davon macht man z. B. bei der Bestimmung von Chinin in Chin-alkaloiden<sup>3</sup>) oder Vitamin A in Naturprodukten<sup>4, 5</sup>) Gebrauch. Während bei der Untersuchung niedermolekularer Systeme der Tyndall-Effekt keine wesentliche Rolle spielt, tritt er ebenso wie die Orientierung<sup>7</sup>) bei makromolekularen Verbindungen häufig in Erscheinung<sup>8, 9</sup>). Als Grundgesetz gilt, daß sich die Extinktionen voneinander unabhängiger Chromophore addieren. Nach H. Dannenberg<sup>10</sup>) unterscheidet man Chromophore 1. und 2. Ordnung. Die 1. Gruppe ist gekennzeichnet durch  $\pi$ -Elektronen ungesättigter Bindungen (C=C, C=O, C=NH, NO<sub>2</sub>), die 2. durch freie Elektronenpaare (NH<sub>2</sub>, OH, Cl usw.). Diese Einteilung ist jedoch nicht allgemein gültig, so läßt sich bei substituierten Acetophenonen, Benzoesäuren und Zimtsäuren der optische Einfluß der CH<sub>3</sub>-Gruppe, die einen ähnlichen Einfluß auf ein Spektrum wie ein Cl-Atom hat, nicht deuten. Dannenberg<sup>10</sup>) weist darauf hin, daß die CH<sub>3</sub>-Gruppe nicht zu den Chromophoren 2. Ordnung zählt. Durch zahlreiche experimentelle Untersuchungen konnte die Additivität von sich nicht beeinflussenden Chromophoren gesichert werden. Eine solche Beeinflussung ist z. B. durch Konjugation, Solvatation, Verschiebung von Dissoziations- und Polymerisationsgleichgewichten möglich.

Einfluß des Lösungsmittels<sup>11</sup>). An die Reinheit des Lösungsmittels werden naturgemäß erhebliche Anforderungen

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ , $\mu$
Hexan	230
Äther	234
Dioxan	236
Chloroform	240
Äthanol	241

Tabelle 1  
Absorptionsmaxima von Testosteron in verschiedenen Lösungsmitteln (log  $\epsilon$ , 4,18—4,20)

gestellt. Eine kritische Auswahl der gebräuchlichen Reinigungsmethoden hat Pestemer<sup>12</sup>) angegeben. In der Literatur existieren nun eine Reihe von Absorptionsspektren, bei denen das Lösungsmittel nicht angegeben ist. Sie haben daher nur einen geringen Wert. Wie sehr sich die Lage der  $\lambda_{\max}$  ändern kann, zeigt Tabelle 1<sup>13</sup>).

Bei Sterinen wird die Höhe der Banden durch das Lösungsmittel oft nicht beeinflußt. Dies ist aber nicht allgemein gültig. So zeigt Bild 1 für die C=O-Bande neben der Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  auch eine deutliche Änderung der Extinktion<sup>14, 15, 16</sup>).

<sup>2</sup>) G. Kortüm, G. Dreesen, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 182 [1951]; Beckman-Spektrophotometer, USA, National Technical Laboratories.

<sup>3</sup>) H. S. Grand, J. H. Jones, Analyt. Chemistry 22, 679 [1950].

<sup>4</sup>) J. Pharmac. Pharmacol. (March) S. 129 [1950].

<sup>5</sup>) R. A. Morton, L. Stubbs, Biochemic. J. 42, 195 [1948]; 41, 525 [1947].

<sup>6</sup>) R. A. Morton: Absorptionsspectra of Vitamins and Hormones, Adam Hilger, Ltd., London.

<sup>7</sup>) M. E. Laing, Mc. Bain, J. Physic. Chem. 48, 89 [1944].

<sup>8</sup>) Wo. Ostwald, Z. Elektrochem. ang. physik. Chem. 47, 27, 65 [1941].

<sup>9</sup>) E. Treiber, E. Schauenstein, Ztschr. Naturf. 4b, 252 [1949].

<sup>10</sup>) Z. Naturforsch. 4b, 327 [1949].

<sup>11</sup>) G. Scheibe u. W. Främel, Euckens Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9/3, 4, 141, Leipzig 1936.

<sup>12</sup>) Diese Ztschr. 63, 118 [1951].

<sup>13</sup>) H. Dannenberg: Über die UV-Absorption der Steroide, Verlag der Akademie der Wissenschaften, Berlin 1940. K. Dimroth, diese Ztschr. 52, 545 [1939].

<sup>14</sup>) W. T. Astbury, Faraday Discussion of the Hydrogen Bond, Trans. Faraday Soc. 36, 871 [1940].

<sup>15</sup>) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 2, 39 [1929].

<sup>16</sup>) G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte, Verlag Braun, Karlsruhe 1949, S. 33.

Das UV-Spektrum einer Substanz in der Gasphase weist gegenüber dem Spektrum in einem unpolaren Lösungsmittel neben einer geringen Verschiebung oft eine Intensitätsverminderung auf. Bei den Farbstoffen kann je nach ihrer Polarität die UV-Absorption mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels einmal ins UV, zum anderen nach Rot verschoben werden<sup>17</sup>). Ein weiterer Einfluß des Lösungsmittels kann sich durch Verwischung der Feinstruktur bemerkbar machen. Phenol hat z. B. in Heptan eine ausgesprochene Feinstruktur, während sie in Methanol verschwindet<sup>18, 19</sup>) (Bild 2).

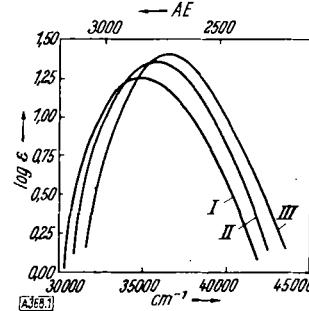


Bild 1. Lösungsmittel-Abhängigkeit von  $\lambda_{\max}$  und  $\epsilon$  für die C=O-Bande  
Methylpropylketon; I in Hexan,  
II in Methanol, III in Wasser

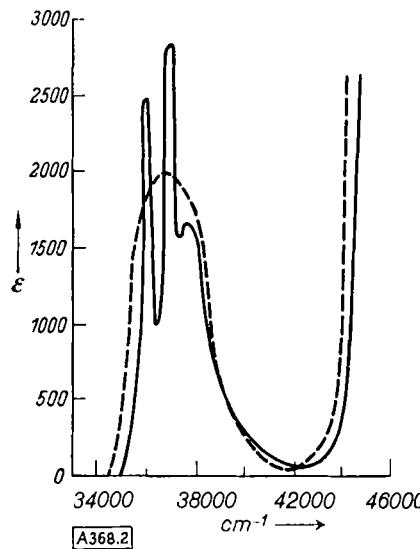


Bild 2  
Absorption des Phenols in Heptan (ausgezogene Kurve) und in Methanol (gestrichelte Kurve)

Diese wenigen Beispiele zeigen, wie verschiedenartig der Einfluß des Lösungsmittels auf das UV-Spektrum sein kann.

Einfluß der Konzentration. Ebenso wichtig können Konzentrationsunterschiede sein. So zeigte G. Briegleb<sup>18, 19</sup>), daß die Feinstruktur der Phenyl-Absorptionsbande des Phenols durch Assoziation in Hexan bei höheren Konzentrationen verschwindet (Bild 3).

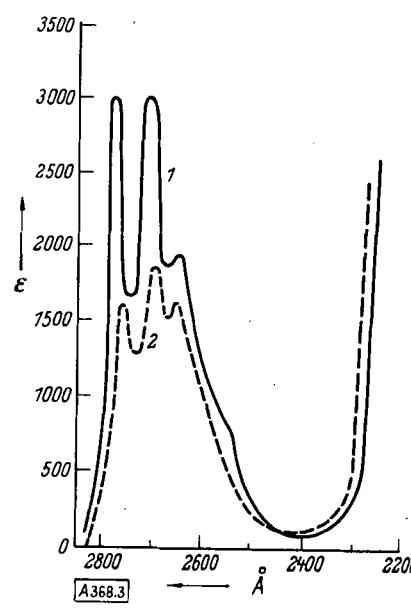


Bild 3  
Absorptionsbande des Phenols in Hexan-Lösung. 1 · c = 2,54 · 10⁻⁴,  
monomeres Phenol; 2 · c = 1,29 · 10⁻¹, polymeres Phenol

<sup>17</sup>) K. Dimroth, diese Ztschr. 60, 70 [1948].

<sup>18</sup>) K. L. Wolf u. W. Herold, Z. Phys. Chem. (B) 13, 201 [1931].

<sup>19</sup>) Anm. 18), daselbst S. 54.

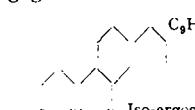
Die Reste der Feinstruktur bei  $10^{-1}$  Mol/l werden durch die einzelnen Molekülen, die nicht assoziiert sind, hervorgerufen. Bei  $10^{-4}$  Mol/l ist die Schwingungsstruktur sehr viel ausgeprägter. In der Praxis mißt man einen großen Teil der Spektren in Lösungen, die einige mg/100 ccm Lösungsmittel enthalten.

### Spektren und Konstitution

Man hat versucht, gewisse Abhängigkeiten der Spektren von der Konstitution festzustellen. So diskutierten *Dannenberg*<sup>13)</sup> und auch *K. Dimroth*<sup>13)</sup> erstmalig gewisse Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Steroide, die später von *Woodward*<sup>20)</sup> und *Fieser*<sup>21)</sup> ergänzt wurden. Das Ergebnis dieser Analyse sei kurz skizziert:

### Die isolierte Doppelbindung

Die isolierte C=C-Bindung absorbiert zwischen 185–200 m $\mu$ , hat aber wegen der schweren Zugänglichkeit dieses Gebietes nur geringe Bedeutung. Die Ketone zeigen ebenfalls ihre Hauptabsorption unterhalb 200 m $\mu$ , haben jedoch noch eine schwache Bande bei 300–320 m $\mu$ <sup>22), 23)</sup>, log.  $\epsilon = 1-1,5$ . Substituiert man den Sauerstoff in C=O durch =NH, so führt dies oft zu einer Rotverschiebung, die auf das freie Elektronenpaar der NH-Gruppe zurückgeführt wird<sup>24)</sup>. Bei den Sterinen verhalten sich dagegen die Oxime des Cholestenons<sup>25)</sup>, 7-Keto-cholesterins<sup>26)</sup>, und des  $\Delta^4$ -  $\Delta^6$ -Cholestadienons<sup>27)</sup> optisch wie die Ketone, während hier die Semicarbazone eine Rotverschiebung von 30 m $\mu$  gegenüber den Ketonen zeigen. Der log  $\epsilon$  hat für ein Semicarbazone

 bei 230 m $\mu$  ungefähr den Wert 4 und ist daher leicht meßbar. Bei doppelt ungesättigten Verbindungen tritt die gleiche Verschiebung auf. So hat das Iso-ergosteron in Äthanol ein  $\lambda_{\max} = 275$  m $\mu$  mit  $\epsilon = 33000$ , während sein Semicarbazone  $\lambda_{\max}^{\text{alk.}} = 304$  m $\mu$  mit  $\epsilon = 46700$  aufweist<sup>28), 29)</sup>.

Eine mögliche Deutung dieses Verhaltens sieht *Dannenberg*<sup>13)</sup> darin, daß die Semicarbazone in der isomeren Form C-N-N=C-OH(NH<sub>2</sub>) auftreten können. Durch die Verschiebung der Doppelbindung wird eine Konjugation und dadurch ein bathochromer Effekt verursacht. Eine bemerkenswert große Rotverschiebung zeigt das Semicarbazone des  $\Delta^4$ -Cholestadienon-3.

Die Absorption des Ketens H<sub>2</sub>C=C=O zeigt zwischen 260 bis 385 m $\mu$  diffuse Banden, die gegenüber der C=O-Gruppe um etwa 20 m $\mu$  nach rot verschoben sind. Im Gebiet von 130–183 m $\mu$  hat das Keten eine der C=C-Bindung etwa vergleichbare Absorption<sup>30)</sup>. Ferner zeigen sich 4 diffuse Banden im Bereich von 195–215 m $\mu$ .

### Zwei voneinander unabhängige Chromophore in einer Moleköl

Enthält eine Moleköl zwei sich nicht beeinflussende Chromophore, so ändert sich nicht die Lage der  $\lambda_{\max}$ , jedoch verhalten sich ihre Intensitäten in erster Näherung additiv. Isolierte Doppelbindungen beeinflussen diese Additivität nicht. So stimmen die Spektren des Dibenzyls und des Dibenzyl-äthylens praktisch überein<sup>31)</sup>. Das Diphenylmethan gibt eine Verdoppelung des Toluol-Spektrums. Die Additivität läßt sich ferner an folgendem Beispiel zeigen:  $\Delta^5$ -  $\Delta^{16}$ -Pregnadienol-3-on-20 (I) hat ein  $\lambda_{\max}^{\text{Ather}}$  bei 234 m $\mu$  mit  $\epsilon = 17300$ , das Progesteron (II) ein  $\lambda_{\max}^{\text{Ather}}$  bei 234 m $\mu$  mit  $\epsilon = 9300$ , während das 16-Dehydro-progesteron (III), das die beiden chromophoren Systeme der Verbindung I und II enthält, bei der gleichen Wellenlänge absorbiert, jedoch mit höherer Intensität ( $\epsilon = 26100$ ).

<sup>20)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 64, 72 [1942].

<sup>21)</sup> L. F. Fieser u. M. Fieser: Natural Products, Related to Phenanthrene, Reinhold Publishing Corporation, New York 1949, S. 186.

<sup>22)</sup> W. T. Astbury, Trans. Faraday Soc. 36, 871 [1940]; K. L. Wolf, Z. Physik. Chem. (B) 2, 39 [1929].

<sup>23)</sup> Anm. <sup>12)</sup>, dasselb. S. 42.

<sup>24)</sup> F. Bohlmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 490 [1951].

<sup>25)</sup> H. Möhler, Helv. Chimica Acta 20, 289 [1937].

<sup>26)</sup> H. J. Eckhardt, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 461 [1938].

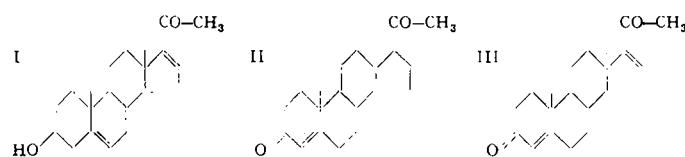
<sup>27)</sup> A. Krekeler, Dissert. Göttingen [1938].

<sup>28)</sup> M. Heilbronn, T. Kennedy, F. S. Spring u. G. Swain, J. Chem. Soc. [London] 1938, 869.

<sup>29)</sup> F. Wettler u. K. Dimroth, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1665 [1937].

<sup>30)</sup> W. C. Price, J. P. Teegan u. A. D. Walsh, J. Chem. Soc. [London] 1951, 920.

<sup>31)</sup> H. Ley u. H. Dirking, ebenda 67, 1331 [1934].



Der additiv für  $\epsilon$  berechnete Wert würde 26600 sein<sup>13), 32)</sup>. Die Additivität nicht konjugierter Chromophore wird weiter durch Beispiele von *Jones*<sup>33)</sup> u. a. bestätigt und darf im wesentlichen als gesichert gelten.

### Konjugierte Systeme

Das System kann z. B. ein Dien, ein  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigtes Keton oder ein  $\gamma$ ,  $\beta$ -ungesättigtes Ketimin sein; es absorbiert dann in der Regel oberhalb 220 m $\mu$ . Befinden sich die beiden Doppelbindungen in einem Ring, oder hat man ein  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diketon, so liegt häufig die Absorption zwischen 260 und 280 m $\mu$ .

Das Diensystem. Das einfachste Dien, das Butadien, absorbiert in Hexan bei 217 m $\mu$ <sup>20)</sup>. *Dannenberg*<sup>13)</sup> und *Brooker* und Mitarb.<sup>34)</sup> stellten eine Rotverschiebung bei Substitution an der Doppelbindung fest. Liegen beide Doppelbindungen in einem Ring (endocyclisch) wie beim  $\alpha$ -Phellandren, so ist die Absorption langwelliger als beim  $\beta$ -Phellandren<sup>35)</sup>, bei dem nur eine Doppelbindung innerhalb des Ringes und die andere außerhalb liegt (exocyclisch). Tabelle 2 gibt eine Übersicht.

		$\lambda_{\max}$
I	Butadien (in Hexan) .....	217 m $\mu$
II	Myrcen .....	226 m $\mu$
III	$\beta$ -Phellandren .....	245 m $\mu$
IV	$\alpha$ -Phellandren .....	265 m $\mu$
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
I.	CH <sub>2</sub> - CH-CH <sub>2</sub>	II. CH <sub>2</sub>
	CH	CH
	C-CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C-CH-CH <sub>3</sub>

Tabelle 2

Die Verschiebung der  $\lambda_{\max}$  geht parallel mit einer thermodynamisch größeren Instabilität der exocyclischen Doppelbindung an einem 6-Ringsystem gegenüber dem endocyclischen Isomeren<sup>36), 37)</sup>. An Hand eines größeren Steroid-Materials versuchte *Woodward*<sup>20)</sup>, die Konstitutionsabhängigkeit solcher optisch einfacher Systeme rechnerisch zu erfassen. Er kam zu folgendem Ergebnis: Ein heteroannellares Dien hat eine Grundabsorption von 214 m $\mu$ . Jeder C-Substituent verschiebt das Maximum um 5 m $\mu$ , jede exocyclische Doppelbindung um den gleichen Betrag ins Langwellige. Steht die Doppelbindung exocyclisch zu zwei Ringen, so beträgt die Rotverschiebung 10 m $\mu$ . Tritt eine dritte C=C-Doppelbindung in Konjugation, so verhält sie sich wie eine solche in einem homoannellaren System oder Polyensystem und gibt eine Rotverschiebung um 30 m $\mu$ . Diese Regelmäßigkeiten sind empirisch gefunden; so kommt es, daß für Steroide das einfache Diensystem einen Grundwert von 214 m $\mu$  gegenüber dem Butadien mit 217 m $\mu$  in Hexan hat. Diese Vorstellungen bewähren sich bei einfachen Steroiden, gekreuzte Konjugationen lassen sich dagegen bisher nicht befriedigend errechnen. Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung dieser Rechenregeln.

Heteroannellates Dien:	$\lambda_{\max}$	m $\mu$
Grundsystem .....	214	
Inkrement je C-Substituent .....	5	
$\begin{cases} >C = \text{exocyclisch} \\ \text{konjugierte C=C-Bind.} \end{cases}$ .....	5	
		Summe

Homoannellares Dien oder Polyen:	$\lambda_{\max}$	m $\mu$
Homoannellares Dien-Grundsystem ....	253	
Inkrement je C-Substituent .....	5	
$\begin{cases} >C = \text{exocyclisch} \\ \text{konjugierte C=C-Bind.} \end{cases}$ .....	5	
	30	
		Summe

Tabelle 3 Berechnung der Absorptionsmaxima für Diene und Polyene

	$\lambda_{\max}$	m $\mu$
A. Butenandt u. J. Schmidt-Thomé, ebenda 72, 182 [1939].		
J. Amer. chem. Soc. 67, 2021 [1945].		
Brooker, L. K. Evans u. Gillam, J. Chem. Soc. [London] 1940, 1453.		
A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 553 [1912].		
N. G. Lewis u. M. Calvin, Chem. Review 25, 273 [1939].		
W. Hückel: Theoretische Grundlagen der org. Chemie, Bd. I, 72 [1934].		

Tabelle 4 zeigt die ungefähre Übereinstimmung der gefundenen mit den errechneten Werten, wobei allerdings bei den errechneten Werten der Lösungsmittel-Einfluß nicht berücksichtigt ist<sup>21</sup>). Da der Lösungsmittel-Einfluß größer als der eines Inkrements sein kann, wäre es wünschenswert, zur Kontrolle dieses Rechenverfahrens möglichst viele Reinsubstanzen in einheitlichem Lösungsmittel mit einem UV-Gerät genügender Meßgenauigkeit spektrophotometrisch zu untersuchen.

1	234 m $\mu$ *	2	234 m $\mu$ *	3	244 m $\mu$ *
$\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}} = 234 \text{ m}\mu (4,3)$ 3,5 - Cholestadien		$\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}} = 235 \text{ m}\mu (4,2)$ 4,6 - Cholestadien		$\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}} = 245 \text{ m}\mu (4,4)$ 1,6,8(14) - Cholestadien - 3,9-diol-3-acetat	
4	244 m $\mu$ *	5	244 m $\mu$ *	6	239 m $\mu$ *
$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 242 \text{ m}\mu (4,0)$ Ergosterin-B <sub>3</sub>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 242 \text{ m}\mu (4,3)$ Ergosterin-D	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}} = 236 \text{ m}\mu (4,3)$ 7-Methylen-cholesterol			
7	283 m $\mu$ *	8	273 m $\mu$ *	9	303 m $\mu$ *
$\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}} = 280 \text{ m}\mu (4,1)$ Ergosterin	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Äther}} = 275 \text{ m}\mu (3,7)$ Isodehydrocholesterol	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk.}} = 304 \text{ m}\mu (4,2)$ 4,6,22-Ergostatrien-3-one-acetate			

Tabelle 4

Gefundene und berechnete  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte ( $\lambda_{\text{max}}^*$  sind die berechneten Werte; die in Klammern angegebenen Zahlen geben  $\log \epsilon$  an).

In Beispiel 9 gilt die O-Acetyl-Gruppe nicht als Substituent. Beispiel 6 hat den Grundwert 214 m $\mu$ , dazu kommen 3 Substituenten mit je 5 m $\mu$  und zwei exocyclischen Doppelbindungen mit je 5 m $\mu$ , zusammen  $\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ m}\mu$ . Entsprechend errechnen sich nach den obigen Regeln die anderen Werte.

Ein Anwendungsbeispiel möge die Bedeutung dieser Rechenverfahren zeigen. Für das Cholestenon-acetat wären 2 Formeln I und II möglich:



Für I würde sich ein Wert von  $\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ m}\mu$  errechnen, für II  $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ m}\mu$ . Man fand einen Wert von 238 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,2$ , wodurch sich die Formel I als richtig erwies. Es ließen sich noch beliebig weitere Beispiele anführen.

### Polyene

Eine isolierte Doppelbindung absorbiert zwischen 185–200 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,0$ . Tritt eine weitere Doppelbindung in Konjugation, so verschiebt sich das Maximum um 30 m $\mu$  nach rot bei gleichzeitiger Erhöhung der Intensität. Bei jeder folgenden Konjugation ist der gleiche Betrag zu addieren. In erster Näherung sind die Polyen-Spektren also durch die Anzahl der Konjugationen bestimmt. Für die Endgruppen sind sogenannte Farbäquivalente zu addieren, für die Phenyl-Gruppe z. B. 1,5; das heißt, sie hat einen ähnlichen Einfluß wie 1 $/_2$  Doppelbindungen<sup>38</sup>). Mit diesen Vorstellungen lassen sich die Spektren von Polyenen befriedigend deuten<sup>39</sup>) (Bild 4).

<sup>38</sup>) K. W. Haussner, R. Kuhn u. Mitarb., Z. Physik. Chem. (B) 29, 363 [1935].

<sup>39</sup>) K. W. Haussner, Z. techn. Physik 14, 10 [1934].

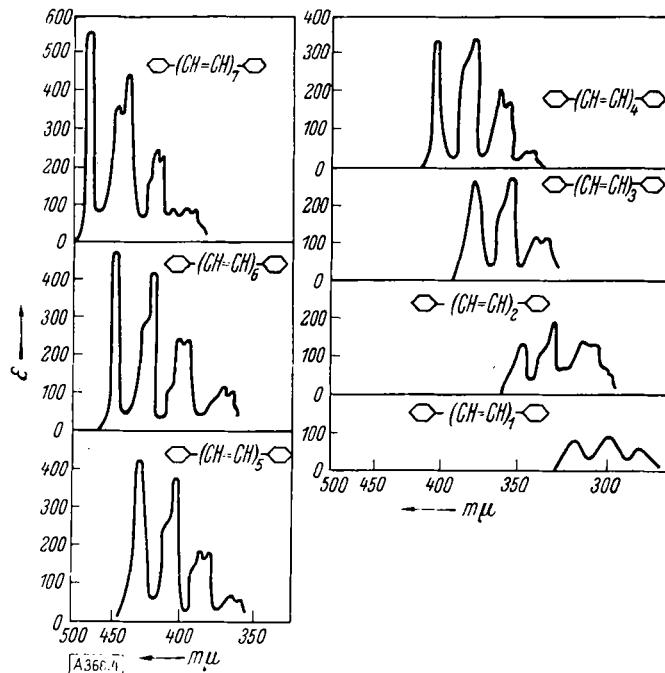


Bild 4  
Olefinische Doppelbindungen: Diphenylpolyene (in Äther-Äthanol, 1:1;  $t = 196^\circ$ )

Rechnerisch läßt sich diese Beziehung durch  $\lambda^2 = f \cdot n$  erfassen, wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des Absorptionsmaximums,  $f$  eine Konstante und  $n$  die Anzahl der Doppelbindungen ist<sup>36</sup>). Die Polyacetylene unterliegen im wesentlichen den gleichen Gesetzmäßigkeiten<sup>40</sup>) und erfüllen bis zu  $n = 5$  die obige Gleichung befriedigend; ihre Intensitäten verhalten sich allerdings anders.

### $\alpha, \beta$ -Ungesättigte Ketone

Ihre Absorption ist besonders charakteristisch. Sie zeigen eine Absorptionsbande in der Gegend zwischen 230 und 260 m $\mu$  und eine schwächere, die der C=O-Gruppe zuzuordnen ist, bei 320 m $\mu$ . Beim Übergang vom Acrolein zum Crotonaldehyd ergibt sich eine deutliche Rotverschiebung<sup>41, 42</sup>) (Bild 5).

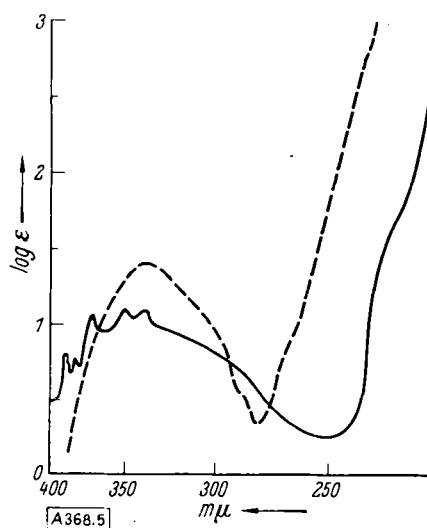


Bild 5  
Rotverschiebung beim Übergang von Acrolein (ausgezogene Kurve) zu Crotonaldehyd (gestrichelte Kurve) in Hexan

Sie beträgt ungefähr 30 m $\mu$ . Ähnliche Verhältnisse finden sich beim Übergang vom Äthyliden-aceton<sup>43</sup>) zu Mesityloxyd<sup>44</sup>) und Phoron<sup>45</sup>). Woodward<sup>46</sup>) stellte an Hand eines größeren Steroid-Materials ähnliche Rechenregeln auf, wie sie zu Bestimmungen von Dienen und Polyenen beschrieben sind. L. K. Evans und Gillam<sup>47</sup>) zeigten die unterschiedliche Bewertung eines Substituenten in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung. Tabelle 5 gibt einen Überblick über das Rechenverfahren<sup>21</sup>).

<sup>40</sup>) H. H. Schlußbach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem., z. Z. im Druck.

<sup>41</sup>) A. Lüthy, Z. Physik. Chem. (A) 107, 294 [1923].

<sup>42</sup>) P. Riedel, Dissert, Erlangen [1927].

<sup>43</sup>) A. Smakula, diese Ztschr. 47, 657 [1934]; 48, 152 [1935].

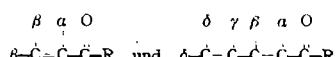
<sup>44</sup>) G. Scheibe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 499 [1928].

<sup>45</sup>) Anm. 44), S. 498.

<sup>46</sup>) J. Amer. Chem. Soc. 63, 1123 [1941]; 64, 76 [1942].

<sup>47</sup>) J. Chem. Soc. [London] 1941, 815; 1943, 565; 1945, 432.

Berechnung der Absorptionsmaxima für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone und Dienone



Grundsystem . . . . .	215
Inkrement für C-Substituenten	{
$\alpha$	10
$\beta$	12
$\gamma$	18
$\delta$	18
Inkrement je exocyclische $>C=C$ -Bind.	5
Inkrement je konjugierte $-C=C$ -Bindg.	30

$$\lambda_{\max} = \text{Summe}$$

Tabelle 5

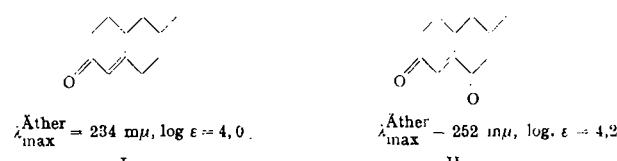
Als Beispiele seien folgende Verbindungen aufgeführt, die ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels berechnet sind (Tabelle 6). Es zeigt sich, daß das Verfahren in der Sterin-Reihe die ungefähren Werte liefert.

1	227 m $\mu$ *	2	244 m $\mu$ *	3	242 m $\mu$ *
$\lambda_{\max}^{\text{Alk.}} = 230 \text{ m}\mu (4,0)$		$\lambda_{\max}^{\text{äther}} = 234 \text{ m}\mu (4,2)$		$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 240 \text{ m}\mu (3,6)$	
$\Delta^1\text{-Cholestenon-3}$		$\Delta^4\text{-Cholestenon-3}$		$\Delta^5\text{-Androsten-17}\beta\text{-ol-4-on}$	
4	244 m $\mu$ *	5	244 m $\mu$ *	6	259 m $\mu$ *
$\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 252 \text{ m}\mu (4,1)$		$\lambda_{\max}^{\text{äther}} = 236 \text{ m}\mu (4,2)$		$\lambda_{\max}^{\text{Alk.}} = 253 \text{ m}\mu (3,7)$	
$\Delta^7\text{-Ergosten-3,6-dion-5-ol}$		$\Delta^{1,4}\text{-Cholestadien-3-on}$		$\Delta^{(14)}\text{-Ergosten-7,15-dion-3}\beta\text{-ol-acetat}$	
7	280 m $\mu$ *	8	280 m $\mu$ *	9	286 m $\mu$ *
$\lambda_{\max}^{\text{Alk.}} = 283 \text{ m}\mu (4,3)$		$\lambda_{\max}^{\text{Alk.}} = 280 \text{ m}\mu (4,4)$		$\lambda_{\max} = 280 \text{ m}\mu$	
6-Dehydrocorticosterone		$\Delta^3,5\text{-Cholestadien-7-one}$		$\Delta^3,5\text{-Cholestadien-2-one}$	

Tabelle 6

( $\lambda_{\max}^*$  sind die berechneten Werte; die Zahlen in Klammer geben  $\log \epsilon$  an)

Der bei 215 m $\mu$  liegende Grundwert ist nicht sehr verschieden von dem Grundwert für ein heteroannuläres Dien ( $\lambda_{\max} = 214 \text{ m}\mu$ ) bzw. für Butadien in Hexan ( $\lambda_{\max} = 217 \text{ m}\mu$ ). Erweitert man das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton-System durch eine  $C=C$ -Doppelbindung zu  $O=C-C=C-C=C$ , so verschiebt sich  $\lambda_{\max}$  um etwa 30 m $\mu$  nach rot. Eine Erweiterung über die  $C=O$ -Gruppe hinaus zu  $C=C-C(=O)-C=C$  hat nur einen schwachen Einfluß. Das System  $O=C-C-C-C=O$  zeigt gegenüber dem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton ebenfalls nur einen geringen bathochromen Effekt. So absorbiert das Cholestenon<sup>13)</sup> (I) bei 234 m $\mu$ , das Cholestendion<sup>48, 49)</sup> (II) bei 252 m $\mu$ .



$\lambda_{\max}^{\text{äther}} = 234 \text{ m}\mu, \log \epsilon = 4,0$

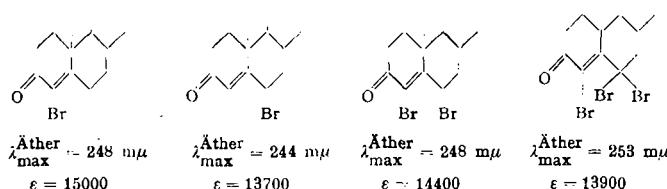
$\lambda_{\max}^{\text{äther}} = 252 \text{ m}\mu, \log \epsilon = 4,2$

Substituiert man ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung durch Brom, so tritt Rotverschiebung ein, bei Cholestenon z. B. bei  $\gamma$ -Substitution um 10 m $\mu$ , bei  $\alpha$ -Substitution um 14 m $\mu$ . Sind gleichzeitig beide Stellen besetzt, so bleibt die Lage

<sup>48)</sup> A. Windaus, H. H. Inhoffen u. S. v. Reichel, Liebigs Ann. Chem. 510 248 [1934].

<sup>49)</sup> A. Butenandt u. B. Riegel, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1164 [1936].

des Absorptionsmaximums erhalten, erst eine dreifache Substitution zum 4,6-6'-Tribromcholestenon<sup>50)</sup> verursacht einen weiteren bathochromen Effekt:

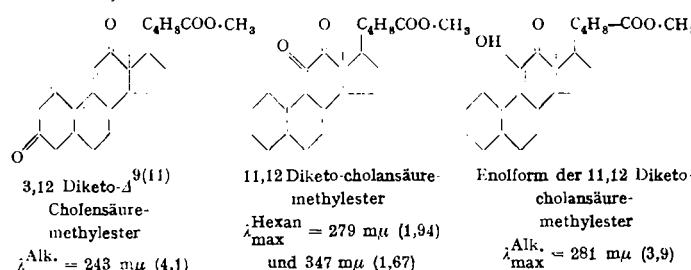


Nach Dannenberg<sup>51)</sup> ist die größere Verlagerung des Maximums ins Langwellige bei den 4 Brom-Verbindungen durch Ausbildung einer quaternären Äthylen-Bindung bedingt.

### $\alpha$ -Diketone

Sie haben zwei charakteristische Absorptionsbanden. Beide zeigen jedoch eine geringere Intensität als ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton oder ein Dien<sup>52)</sup>. Das chromophore System hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem homoannulären Dien mit zwei Substituenten und zwei exocyclischen Doppelbindungen<sup>21, 51)</sup>.

In der Sterin-Reihe liegt die Absorption der Diketone zwischen 270 und 280 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 2$ , und bei 350–370 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,5$ . Allerdings gibt es in dieser Stoffklasse nur wenige wirkliche Diketone<sup>21)</sup>. Es stellte sich heraus, daß ein großer Teil der als Diketone beschriebenen Verbindungen deren Mono-enole waren. Diese Enole absorbieren auch etwa bei 270–280 m $\mu$ , nur ist ihre Extinktion erheblich höher als die der Diketone. Vergleicht man ein solches Enol  $C=C(OH)-C=O$  mit einem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton,  $C=C-C=O$ , so ergibt sich, daß die OH-Gruppe in diesem System eine Rotverschiebung von etwa 38 m $\mu$  ausmacht<sup>52)</sup>. Am Beispiel der 11,12-Diketo-cholansäure werden die Verhältnisse deutlich<sup>53)</sup>:



Die Keto-Form des Acetessigesters absorbiert im Gaszustand bei  $\lambda_{\max} = 268 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 2,4$ ), die Enol-Form dagegen bei  $\lambda_{\max} = 237 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,2$ )<sup>64)</sup>. Acetyliert oder veräthert man ein Enol, so verschiebt sich die Absorption ins Kurzwellige<sup>13)</sup> (Bild 6).

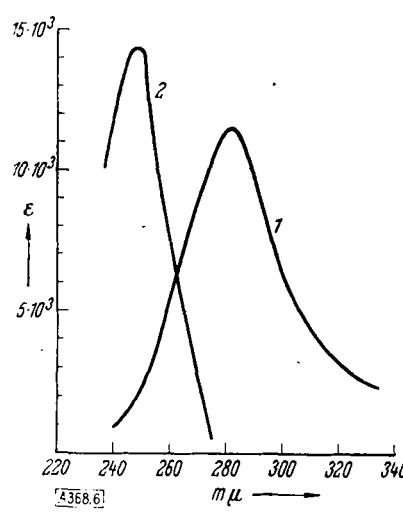


Bild 6  
Absorption 1) der Enolform des Cholestanolone-(3,4) und 2) des Cholestanolone-(3,4)-enolacetats (Lösungsmittel Chloroform)

<sup>50)</sup> A. Butenandt u. G. Schramm, ebenda 89, 2289 [1936].

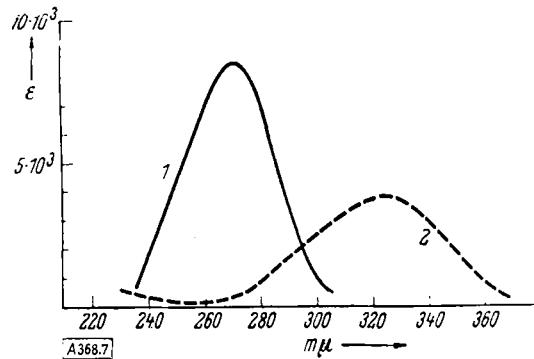
<sup>51)</sup> Vgl. Anm. 13), daselbst S. 12.

<sup>52)</sup> J. Barnett u. Th. Reichstein, Helv. Chimica Acta 21, 926 [1938].

<sup>53)</sup> J. Mattox u. R. B. Turner, J. biol. Chemistry 164, 569 [1946].

<sup>54)</sup> G. Briegleb u. W. Strohmeier, Z. Naturforsch. 6b, 6 [1951].

Es zeigt sich also, daß eine solche Veränderung den Einfluß der OH-Gruppe auf das Spektrum fast aufhebt: O-Acetyl oder O-CH<sub>3</sub> verhalten sich optisch in erster Näherung wie ein H- oder höchstens wie ein C-Substituent<sup>21, 34)</sup>. Mißt man das Spektrum der Enolform in Alkali, so zeigt es gegenüber der Absorption in organischen Lösungsmitteln einen bathochromen Effekt von rund 50 m $\mu$  (Bild 7).



Absorption von 1) Cholestandion-(2,3) und 2) Cholestandion-(2,3) in  $\frac{n}{200}$  NaOH (Lösungsmittel Äthanol)

### Das aromatische System

Das aromatische System absorbiert ähnlich den homoannellaren Dienen bei 260–280 m $\mu$ . Beim Benzol<sup>56)</sup> ist jedoch die Extinktion geringer als bei ihnen,  $\lambda_{\text{max}} = 255$  m $\mu$  mit  $\epsilon = 214$ . Der Übergang vom Benzol zum Pentacen<sup>56, 57, 58)</sup> zeigt eine Rotverschiebung, die für jedes Glied ungefähr 30 m $\mu$  ausmacht (Bild 8); das entspricht dem Wert, der für jede konjugierte

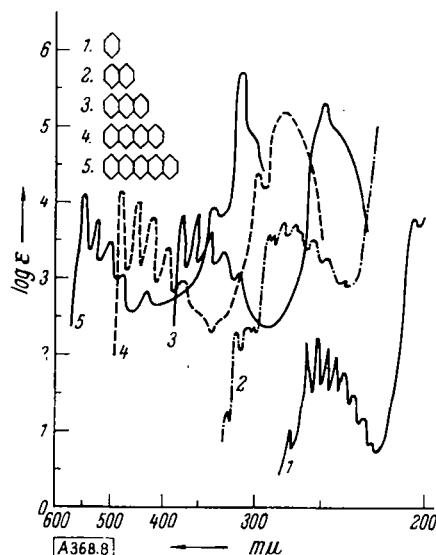


Bild 8

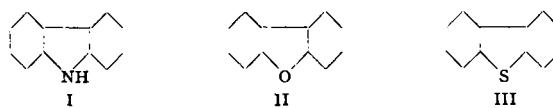
1. Benzol (in Äthanol), 2. Naphthalin (in Äthanol), 3. Anthracen (in Äthanol), 4. Tetracen (in Benzol) (2,3-Benzanthracen), 5. Pentacen (in Benzol) (2,3,6,7-Dibenzanthracen)

Doppelbindung bei Polyenen zu addieren ist. Die Einführung einer Methyl-Gruppe verschiebt das Maximum um etwa 14 m $\mu$  ins Langwellige<sup>2, 59)</sup>. Eine zweifache Methyl-Substitution zum o- und m-Xylo ergibt eine weitere Rotverschiebung, die jedoch geringer ist als beim p-Xylo (p-Effekt). Diese Erscheinungen wiederholen sich bei weiteren Substitutionen. Die höheren Alkylbenzole jedoch lassen in Lage und Intensität ihrer Absorption keine wesentliche Abweichung vom Toluol erkennen, nur fehlt bei ihnen die Schwingungsstruktur<sup>60, 61)</sup>.

Ein Vergleich der Spektren des o-Xylo mit denen des Hydrindens<sup>62)</sup> zeigt, daß die Cyclisierung keinen Einfluß auf Lage und Intensität im UV hat, die Schwingungsstruktur nimmt jedoch zu (die Molekel wird starrer). Dasselbe Ergebnis findet

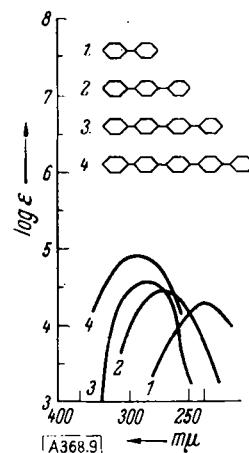
- <sup>55)</sup> R. A. Morton u. A. L. Stubbs, J. Chem. Soc. [London] 1940, 1347.  
<sup>56)</sup> W. V. Maynard u. E. M. Roe, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. 152, 299 [1935].  
<sup>57)</sup> E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 506 [1932].  
<sup>58)</sup> Derselbe, ebenda 69, 608 [1936].  
<sup>59)</sup> H. Conrad-Billroth, Z. Physik. Chem. (B) 29, 170 [1935].  
<sup>60)</sup> M. Pestemer u. O. Gubitz, Mh. Chem. 64, 426 [1934].  
<sup>61)</sup> Jones, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2127 [1945]; Chem. Reviews 32, 1 [1943] u. 41, 353 [1947].  
<sup>62)</sup> P. Ramari-Lucas u. J. Hoch, Bull. Soc. Chim. France (5) 2, 327 [1935].

man beim Vergleich von Carbazol (I) mit Diphenylamin, Diphenylenoxyd (II) mit Diphenyläther und Diphenylensulfid (III) mit Diphenylsulfid.

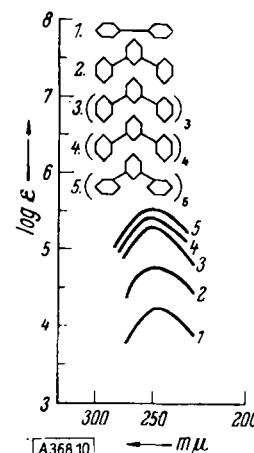


In allen Fällen ist bei den cyclischen gegenüber den nicht-cyclischen Derivaten eine ausgesprochene Schwingungsstruktur nachzuweisen, die von Kortüm und Dreesen<sup>2)</sup> ausführlich diskutiert ist. Eine Chlorsubstitution am Benzolkern hat ähnlichen Einfluß wie eine Methylsubstitution<sup>63)</sup>.

Die Spektren der p-Polyphenyle<sup>64)</sup> folgen ähnlichen Regelmäßigkeiten wie die der Polyene; die m-Polyphenyle absorbieren jedoch im wesentlichen bei gleicher Wellenlänge, nur ihre Intensitäten addieren sich wie die voneinander unabhängiger chromophorer Systeme (Bild 9 und 10).



Para-polyphenyle: 1. Diphenyl, 2. m-Terphenyl, 3. Quaterphenyl, 4. Quinquiophenyl (Lösungsmittel: Chloroform)



Metapolyphenyle: 1. Diphenyl, 2. m-Terphenyl (m-Diphenylbenzol), 3. m-Noniophenyl, 4. m-Duodecaphenyl, 5. m-Quindecaphenyl. Lösungsmittel = Chloroform

Ebenso addieren sich die Intensitäten von Toluol über Diphenylmethan zum Tetraphenylmethan<sup>2)</sup>. Die Rotverschiebung ist gering (kleiner als die durch eine CH<sub>3</sub>-Gruppe bewirkte). Die Intensität ist allerdings immer ein wenig höher, als der Additivität entspricht. Beim Tetraphenyläthan hat sie ungefähr den 5-fachen Wert des Toluols.

Das Phenol<sup>65)</sup> absorbiert langwelliger als das Benzol bei  $\lambda_{\text{max}} = 280$  m $\mu$ ,  $\epsilon = 1900$ . Beim Phenylacetat verschiebt sich die Absorption und die Extinktion nach  $\lambda_{\text{max}} = 260$  m $\mu$ ,  $\epsilon = 240$ . Tritt eine Äthylen-Bindung zum Benzol-Ring in Konjugation, so ändert sich die Lage des Maximums bei Steroiden nicht wesentlich, die Intensität steigt jedoch an. So hat das Ergostapentaen (I)<sup>66, 67, 68)</sup>  $\lambda_{\text{max}} = 268$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,1$  gegenüber dem Neoergosterin (II), das ebenfalls bei 268 m $\mu$  absorbiert, dessen  $\log \epsilon$  jedoch 2,7 beträgt.

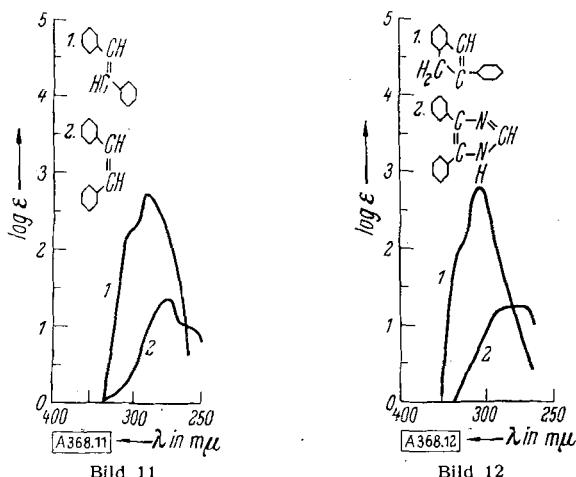


Eine Keto-Gruppe in Konjugation zum Benzol-Kern verschiebt das Absorptionsmaximum um etwa 20 m $\mu$  nach rot<sup>69)</sup>. Die  $\alpha$ -Phenyl-carbonyl-Verbindungen haben eine Absorption bei 290 bis 310 m $\mu$ , wobei eine Resonanz zwischen der CO-Gruppe und dem Phenyl-Kern wahrscheinlich ist<sup>70)</sup>.

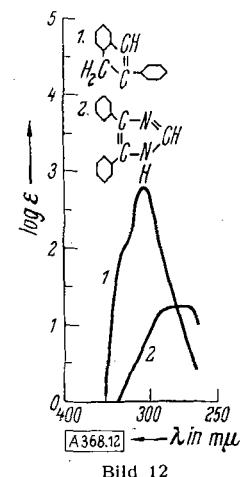
- <sup>63)</sup> H. Conrad-Billroth, Z. Physik. Chem. (B) 19, 76 [1932]; 20, 227 [1933].  
<sup>64)</sup> A. E. Gilliam u. O. H. Hey, J. Chem. Soc. [London] 1939, 1170.  
<sup>65)</sup> H. H. Inhoffen u. Huang-Milton, Naturwiss. 28, 756 [1938]; K. L. Wolf u. W. Herold, Z. Physik. Chem. B. 13, 201 [1931].  
<sup>66)</sup> Vgl. Anm. 13), daselbst S. 37.  
<sup>67)</sup> W. V. Meynard u. E. M. F. Roe, Proc. Roy. Soc. [London], Serie A, 152, 307 [1935].  
<sup>68)</sup> A. Windaus u. M. Deppe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 76 [1937]; C. A. D. Haslewood, E. M. F. Roe, J. Chem. Soc. [London] 1935, 465.  
<sup>69)</sup> H. Hirschmann, u. O. Wintersteiner, J. Biol. Chemistry 126, 737 [1938].  
<sup>70)</sup> W. D. Kumler, L. A. Straight u. E. L. Alpen, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1463 [1950].

## Cis-trans-Isomerie

Von Wiegand und Merkel<sup>71, 72, 73</sup> wurden Beziehungen aufgefunden, die es gestatten, aus den Spektren Rückschlüsse auf die sterischen Verhältnisse zu ziehen. Bild 11 und 12 zeigen einige

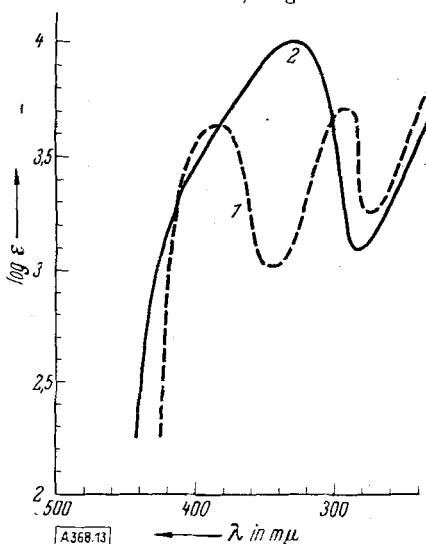


1. Trans-Stilben, 2. Cis-Stilben  
(in Äthanol)



1. 2-Phenylinden, 2. 2,4,5-Diphenylimidazol (in Dioxan)

typische Beispiele. Die trans-Form hat in der Regel die höhere Extinktion, bei Stilben z. B. ist  $\lambda_{\max}^{\text{Alk.}} = 300 \text{ m}\mu$  für die trans-Form im Gegensatz zu  $\lambda_{\max}^{\text{Dioxan}} = 280 \text{ m}\mu$  für die cis-Form<sup>74</sup>). Die Intensität der trans-Verbindung ist höher als die der cis-Verbindung. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den stereoisomeren Diphenylbutadienen<sup>75</sup>) und den cis-trans-isomeren Carotinoiden<sup>76</sup>). Ferner unterscheidet sich eine ebene Moleköl von einer nicht ebenen durch das Auftreten einer ausgesprochenen Schwingungsstruktur. Nach Kortüm und Dreesen<sup>2</sup>) ist diese Vorstellung jedoch dahingehend zu ergänzen, daß nicht der ebene Bau, sondern die Starrheit einer Moleköl für die Schwingungsstruktur entscheidend ist. Wie sehr sich ein sterischer Einfluß auswirken kann, zeigt Bild 13.



1. 2,4,6-Trinitro-anilin, 2. N-Dimethyl-2,4,6-trinitroanilin  
(c = 10<sup>-3</sup> Mol/l)<sup>77</sup>

Briegleb<sup>78</sup>) konnte zeigen, daß die Basizitätskonstante von N-Dimethyl-2,4,6-trinitroanilin um 5 Zehnerpotenzen höher liegt als die von 2,4,6-Trinitroanilin. Eine Mesomeriemöglichkeit unter Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen ist im N-Dimethyl-2,4,6-trinitroanilin unterdrückt, da sich die  $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$ -Ebene senkrecht zu Phenylkern-Ebene stellt. Dieser Effekt ist gleichermaßen verantwortlich für die Vergrößerung der Basizitätskonstante wie für die völlige Änderung des UV-Spektrums. Es zeigt sich hier also, daß zwei optisch normalerweise wenig in Erscheinung tretende  $\text{CH}_3$ -Gruppen nicht nur eine Verschiebung der

<sup>71</sup>) Naturwiss. 34, 122 [1947]. <sup>72</sup>) Z. Naturforschg. 3b, 93 [1948].

<sup>73</sup>) Liebigs Ann. Chem. 557, 242 [1947].

<sup>74</sup>) Chr. Wiegand u. E. Merkel: Beitrag zur Bestimmung der Cis-Trans-Configuration, Medizin und Chemie, Bayer Leverkusen 1936, S. 320.

<sup>75</sup>) A. Sandovae u. L. Zechmeister, J. Amer. Chem. Soc. 69, 553 [1947].

<sup>76</sup>) L. Zechmeister, Chem. Reviews 34, 267 [1944].

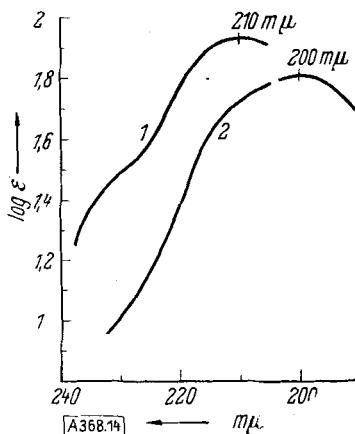
<sup>77</sup>) G. Briegleb, unveröffentlichte Messung.

<sup>78</sup>) Fortschr. Chem. Forsch. 1. Bd., 680 [1950]; diese Ztschr. 62, 536 [1950].

$\lambda_{\max}$ , sondern eine ganz andere UV-Absorption bewirken können. Die sterische Hinderung bei Benzilen<sup>79</sup>) äußert sich durch eine Verschiebung der  $\lambda_{\max}$  ins Langwellige. Der Einfluß der sterischen Hinderung auf das UV-Spektrum von Dinitro- und Diamino-bitolylen ist von Pickett u. a.<sup>80, 81</sup>) diskutiert, der auf das Spektrum von Naphthodianthren-Derivaten von Brockmann und Randebroek<sup>81a</sup>) erwähnt sei noch, daß sich die Sulfon-Gruppe ( $-\text{SO}_2-$ ) der  $-\text{COO}-$ Gruppe ähnlich verhält<sup>82</sup>). Die Sulfone zeigen eine fast gleiche Absorption wie die entsprechenden Carbonsäureester.

## Wasserstoff-Brücken

Es ist bisher nicht sicher gelungen, den Einfluß einer Wasserstoff-Brücke innerhalb einer Moleköl im UV-Spektrum sicher aufzufinden. Dannenberg<sup>10</sup>) konnte allerdings die Wasserstoff-Brücke bei o-Oxybenzoësäuren wahrscheinlich machen. Die bereits diskutierte Änderung der  $\text{C=O}$ -Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich als Wasserstoff-Brückebildung zwischen Lösungsmittel und Substanz deuten. Entsprechend konnten Briegleb und Strohmeyer<sup>83</sup>) eine Bandenverschiebung der  $\text{COOH}$ -Gruppen nach kürzeren Wellen bei Essigsäure zeigen. Monomer absorbiert diese in der Gasphase (also ohne Lösungsmitteneinfluß) bei  $\lambda_{\max} = 210 \text{ m}\mu$  mit  $\log \epsilon = 1,92$ , dimer bei  $200 \text{ m}\mu$  mit  $\log \epsilon = 1,816$  (Bild 14).



1. Monomere Essigsäure, 2. Dimere Essigsäure

Erwähnt sei noch, daß man aus den UV-Spektren relativ leicht die Molrefraktion mit Hilfe der Dispersionsformel errechnen kann<sup>43</sup>).

## Heterocyclen

Bei den zahlreichen Beeinflussungsmöglichkeiten des UV-Spektrums ist es nicht verwunderlich, wenn die Analyse der Heterocyclen bis heute nur vereinzelt gelang. Die bisher erwähnten Regelmäßigkeiten gelten bevorzugt bei sehr einfachen Molekülen und auch da nicht streng, weil die einzelnen Chromophore nur in grober Näherung unabhängig von der Gesamtstruktur der Moleköl sind. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß schon eine Einfachbindung zwischen zwei Doppelbindungen eine Veränderung erleidet<sup>84</sup>), ja daß selbst bei der Gruppierung  $\text{C=C-CH}_3$  eine schwache Konjugation auftritt. So sind die Arbeiten zur Deutung der Absorptionsspektren bei Heterocyclen wohl nur als Tastversuche in diesem schwierigen Gebiet aufzufassen.

Ein größeres Beobachtungsmaterial liegt bei den Purinen und Pyrimidinen<sup>85</sup>) vor, bei denen die Absorption bei 260 bis 300 mμ hauptsächlich auf die beiden Hauptchromophore des Pyrimidin-Ringsystems  $\text{C=C-C=O}$  und  $\text{C=C-C=N}$  zurückgeführt wird. Vergleicht man Uracil<sup>85</sup>),  $\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 260 \text{ m}\mu$ , mit Harnsäure<sup>86</sup>),  $\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{O}} = 295 \text{ m}\mu$ , so zeigt sich eine deutliche Rotverschiebung. Die Absorptionsbande der Purine und Pyrimidine ist um so größer,

<sup>79</sup>) N. J. Leonard u. E. R. Blout, J. Amer. Chem. Soc. 72, 484 [1950].

<sup>80</sup>) L. W. Pickett, M. Groth u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 72, 44 [1950].

<sup>81</sup>) R. B. Carlin u. W. O. Forshey jun., J. Amer. Chem. Soc. 72, 793 [1950].

<sup>81a</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 533 [1951].

<sup>82</sup>) E. A. Fehnel u. M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1292 [1950].

<sup>83</sup>) Naturwiss. 33, 344 [1946].

<sup>84</sup>) R. S. Mulliken, C. A. Rieke u. W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 63, 41 [1941].

<sup>85</sup>) F. F. Heyroth u. J. R. Loofbourrow, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1728 [1934]; J. R. Marshall, J. Walker, J. chem. Soc. [London] 1951, 1004.

<sup>86</sup>) H. Fromherz u. A. Hartmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2420 [1936].

je unsymmetrischer die Molekel ist<sup>87</sup>). Von *Fischer* und *Neumann*<sup>88</sup>) sind die UV-Spektren von Heterocyclen, die durch Anellierung zweier Pyrimidin-Ringsysteme entstehen, diskutiert. Als hauptchromophore Gruppe wird  $O=C-C=C-C=O$  angesehen, da das  $C=C-C=O$ -System des Purins nicht über  $\lambda_{\max} = 305 \text{ m}\mu$  absorbiert und die Absorptionsbande bei den untersuchten Substanzen weiter im Rot liegt.

Bei Xanthin kam man zu dem Schluß, daß die Salzbildung an der 2,3-CONH-Gruppe neben einer geringen Rotverschiebung der ersten Bande sich hauptsächlich durch eine Verstärkung der Absorption zwischen 220 und 250  $\text{m}\mu$  auswirkt.

Die Spektren von Pteridinen sind von *Albert*<sup>89</sup>) u. a. diskutiert. Das Kation der Aminopteridine absorbiert kurzwelliger als deren Anion. Auch hier zeigt sich, daß das Carboxyl-Ion optisch geringer wirksam ist als die freie Carboxyl-Gruppe. Hierauf wies bereits *Dannenberg*<sup>10</sup>) bei Oxy-benzoësäure hin. Diese Regel hat sich bei den meisten aliphatischen und aromatischen Säuren bestätigt.

Ersetzt man die OH-Gruppe der Oxybenzoësäuren durch  $\text{NH}_2$ , so läßt das Absorptionsspektrum der Aminobenzoësäuren eine Rotverschiebung erkennen. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe hat also eine größere optische Wirksamkeit als die OH-Gruppe. Das Hydrochlorid aller 3 möglichen Amino-benzoësäuren gibt die gleiche Absorption wie die Benzoësäure selbst. Der Einfluß des  $\text{NH}_2$  wird also durch Salzbildung aufgehoben<sup>90</sup>). Wie Acetylierung eine Verfestigung der  $\pi$ -Elektronen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe und dadurch Verringerung der optischen Wirksamkeit hervorruft, so verschwindet bei der Salzbildung das freie Elektronenpaar. Das Phenolat-Ion wie auch das Enolat-Ion absorbieren gegenüber der freien OH-Gruppe langwelliger<sup>55, 91</sup>). Diese Regelmäßigkeiten bestätigen sich bei den Pteridinen. So hat eine  $\text{NH}_2$ -Substitution einen größeren Einfluß als eine OH-Substitution. Die Spektren der Anionen der Oxy-Verbindung ähneln denen der entsprechenden Amine. Dieser Effekt zeigt sich in ähnlicher Weise bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>92</sup>).

<sup>87</sup>) L. F. Cavalieri u. A. Bendich, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2587 [1950]; E. R. Blout u. M. Fields, ebenda 72, 479 [1950].

<sup>88</sup>) F. G. Fischer u. W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 572, 230 [1951].

<sup>89</sup>) A. Albert, D. J. Brown u. G. Cheeseman, J. Chem. Soc. [London] 1951, 474.

<sup>90</sup>) R. Witzinger: Organ. Farbstoffe, 1933; M. Pestemer, T. Langer u. F. Manchen, Mh. Chem. 63, 3206 [1936]; 70, 104 [1937].

<sup>91</sup>) H. Ley u. W. Manecke, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 777 [1923].

<sup>92</sup>) R. N. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2127 [1945].

Bemerkenswert ist, daß das 4-Oxy-pteridin in 93 proz. Alkohol wie in Wasser ein gleiches Spektrum zeigt. Man darf vermuten, daß der Unterschied in der Dielektrizitätskonstante nicht ausreicht, um den Anregungszustand in der Molekel zu ändern, wie es unter diesen Bedingungen bei 2 und 4-Oxy-acridinen<sup>93</sup>) beobachtet wird.

Die Spektren von Anthracen, Acridin und Phenazin ähneln sich weitgehend<sup>94</sup>).

Die Absorption der Azlactone läßt sich in erster Näherung auf die von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Ketonen, die einen Phenylkern in Konjugation haben, zurückführen<sup>95</sup>). *Oferend* u. a.<sup>96</sup>) versuchen die Spektren von Pyridazinen zu deuten.

Hingewiesen sei noch auf die Verfeinerung der UV-Absorptions-Aufnahmetechnik, die *Caspersson*<sup>97</sup>) bei der Bestimmung der Absorptionen mikroskopischer Objekte benutzte. Es gelang ihm dabei unter anderem in Zelleinheiten Nucleinsäuren nachzuweisen. Seine Arbeiten sind in der ausführlichen Diskussion der UV-Absorptionen der Proteine von *Dannenberg*<sup>98</sup>) erwähnt.

Die angeführten Beispiele zeigen, welche Fülle von Aussagen man bei UV-Spektren machen kann. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß die erwähnten Regelmäßigkeiten in erster Linie bei optisch einfachen Molekülen und auch hier nicht streng gelten. Je komplizierter die Molekel wird, um so weniger Wahrscheinlichkeit haben die aus den Spektren gezogenen Schlüsse. Grundsätzlich ist es im Oegensatz zur UR-Spektrographie<sup>99</sup>) nicht möglich, aus dem gleichen UV-Spektrum zweier Substanzen deren Identität abzuleiten. Man darf höchstens ähnliche Chromophore erwarten. Es wird das Ziel sein, an einem möglichst großen Material innerhalb einer Stoffklasse zunächst empirisch ähnliche Rechenregeln aufzustellen, wie sie *Woodward*<sup>20, 46</sup>) für einfache Systeme (Sterioide) auffand, um so auch die Spektren optisch komplizierterer Moleküle näherungsweise zu verstehen.

Eintrag am 18. Juni 1951

[A 368]

<sup>93</sup>) A. Albert u. R. N. Short, J. Chem. Soc. [London] 1945, 760.

<sup>94</sup>) D. Radulescu u. G. Ostrogovich, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2233 [1931].

<sup>95</sup>) F. W. Schueler u. S. C. Wang, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2220 [1950].

<sup>96</sup>) J. Chem. Soc. [London] 1950, 3505.

<sup>97</sup>) T. Caspersion, O. Nyström u. Santesson, Naturwiss. 28, 29 [1941]; T. Caspersion u. B. Thorell, ebenda 28, 363 [1941].

<sup>98</sup>) H. Dannenberg, diese Ztschr. 63, 208 [1951].

<sup>99</sup>) W. Lüttke, diese Ztschr. 63 [1951], im Druck.

## Zuschriften

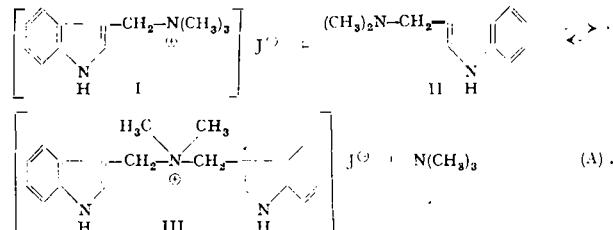
### Die Umsetzung quartärer Salze von Mannich-Basen mit tertiären Aminen (Zur Reindarstellung quartärer Salze des Gramins)

Von Prof. Dr. C. SCHÖPF und Dipl. Chem. J. THESING

Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für organische Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt

Die Angaben der Literatur über das Jodmethylat des Gramins sind ungenau und widersprüchsvoll. Wir haben, da wir reines Gramin-jodmethylat (I) für synthetische Versuche benötigten, die Verhältnisse aufgeklärt und berichten im folgenden vorläufig darüber.

Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Gramin (II) erhält man das erwartete quartäre Salz I nicht rein, weil sich das primär gebildete Gramin-jodmethylat (I) schon bei Zimmertemperatur überraschend schnell mit noch unverändertem Gramin (II) umsetzt nach

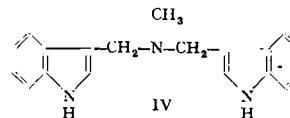


Es entsteht ein Gemisch von Reaktionsprodukten, das neben dem gesuchten Gramin-jodmethylat (I = Trimethyl-skatyl-ammoniumjodid) das Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid (III) enthält. Bei dessen Bildung aus I und II wird Trimethylamin abgespalten, das zuerst von J. Madinaveitia<sup>1)</sup> bei dieser Reaktion nachgewiesen wurde; es geht mit Methyljodid weiter in Tetramethyl-ammoniumjodid über. Die Abtrennung von III gelingt am besten durch Aufnehmen in Wasser, in dem es schwer löslich ist, und Überführung in das bei 165–166° schmelzende Pikrat.

<sup>1</sup>) J. chem. Soc. [London] 1937, 1928; vgl. Th. Wieland, E. Fischer u. F. Moewus, Liebigs Ann. Chem. 561, 47 [1949].

Das bisher noch nicht beschriebene Dimethyl-diskatyl-ammoniumjodid (III) kristallisiert im Laufe von weniger als 1 min bei Zimmertemperatur aus der Lösung von äquimolekularen Mengen I und II in 60 proz. Äthanol in über 90 proz. Ausbeute aus. Seine Konstitution wurde von uns außer durch die Analyse noch auf folgende Weise gesichert:

Methyl-diskatyl-amin (IV) wurde auf zwei Wegen dargestellt; einmal durch Umsetzung von Indol mit Methylamin und Formaldehyd in Analogie zu der Gramin-Synthese von H. Kühn und O. Stein<sup>2</sup>), dann durch Umsetzung von Methylamin mit reinen quartären Salzen des Gramins, wobei das Methylamin analog Gleichung A aus 2 Mol des quartären Salzes jeweils Trimethylamin verdrängt. Durch Anlagerung von Methyljodid an IV unter Salz III erhalten.



Weiter haben wir gefunden, daß III mit Kaliumcyanid glatt unter Bildung von je 1 Mol Heterauxin-nitril und Gramin reagiert in derselben Weise, wie quartäre Salze des Gramins mit Kaliumcyanid in Heterauxin-nitril und Trimethylamin übergehen. Auch durch diese Umsetzung ist die Konstitution von III bewiesen.

Dimethyl-diskatyl-ammoniumsalze (III) fanden wir bei der Umsetzung von Gramin mit allen üblichen Methylierungsmitteln (Methyljodid, Dimethylsulfat und p-Toluolsulfonsäure-methylester). Auch mit Äthyljodid und Benzylbromid entstehen sie. Dabei wird natürlich nicht Trimethylamin, sondern Dimethyl-äthylamin bzw. Dimethyl-benzylamin abgespalten.

Will man die quartären Salze des Gramins rein darstellen, so muß man so arbeiten, daß ihre Bildung schneller verläuft als ihre Weiterreaktion mit noch unverändertem Gramin nach Gleichung A. Dies erreicht man z. B. durch hohe Konzentration an Alkylierungsmittel und durch das Arbeiten in einem Lösungsmittel, in dem das primär gebildete quartäre Salz I besonders schwer löslich ist, so daß es durch sofortiges Auskristallisieren der Weiterreaktion mit unverändertem Gramin entgeht. Eine noch wesentlich bessere Möglichkeit fanden wir darin, daß wir Alkylierungsmittel auf Lösungen von Gramin-acetat oder von Salzen des

<sup>2</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 567 [1937].