

b) Die Reaktion mit γ -Brom-angelicasäure-methylester wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Ausb. 39% d. Theorie. Die Substanzen nach a) und b) sind im Spektrum identisch. Siehe auch l. c.⁵⁾.

γ -Hydroxy-tiglinsäure-methylester: 30 g γ -Acetoxy-tiglinsäure-methylester werden in einer Lösung von 70 mg Na in 120 ccm absol. Methanol gelöst und über Nacht stehengelassen. Nach Ansäuern mit Eisessig wird der Alkohol i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit wäßr. Hydrogencarbonatlösung bei 20° neutral gewaschen und die wäßr. Phase 3mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Lösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und das Öl i. Vak. fraktioniert. Ausb. 6.01 g (26% d. Th.) farbloses Öl, Sdp._{0.06–0.09} 60–67°, schwer löslich in CS_2 , leicht löslich in CCl_4 , Alkohol, Äther, mäßig löslich in Wasser. n_D^{20} 1.4537; λ_{max} 208 m μ , $\log \epsilon$ 4.10.

Analyse der Teilfraktion 65.5–66.0°/0.06–0.09 Torr:

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 56.36 H 7.45

γ -Hydroxy-tiglinsäure: Versetzt man die Lösung von 11 g γ -Hydroxy-tiglin-säure-methylester in 250 ccm absol. Äther mit der äquiv. Menge 1n NaOH/absol. Methanol, so fällt nach kurzer Zeit das Na-Salz der Säure aus. Die Lösung wird über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen, vom Niederschlag abgesaugt und dieser mit absol. Äther gewaschen.

1.38 g des Na-Salzes werden in ca. 30 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und mit der äquiv. Menge HCl/absol. Äther unter Umrühren versetzt. Das Salz geht allmählich in Lösung, wobei gleichzeitig NaCl ausfällt. Nach dem Filtrieren wird der Äther i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (0.725 g) kristallisiert in gelblichen Nadelchen. Die Säure wird 3mal aus Chloroform umkristallisiert. Lange feine Nadeln, Schmp. 81.5–83.5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, weniger leicht in Äther, Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Kristalle sind anisotrop. λ_{max} 216 m μ , $\log \epsilon$ 4.15.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 52.08 H 6.79

390. Herbert Hoyer: Die Infrarotabsorption der Isocyanatgruppe

[Aus den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen]

(Eingegangen am 10. März 1956)

Die Isocyanatgruppe absorbiert im Infrarot in der Gegend von 4.4 μ . Die exakte Lage dieser Absorption wurde für mehr als 40 Verbindungen ermittelt. Die Variation der Bandenlage ist bemerkenswert gering. Es existieren nur lose Beziehungen zwischen Konstitution und Lage der Bandenmaxima.

Die Infrarotabsorption der Isocyanatgruppe ist offensichtlich wenig untersucht worden. Zwar ist bekannt, daß Isocyanate ebenso wie einige andere Moleküle mit kumulierten Doppelbindungen durch eine charakteristische Bande in einem Bereiche ausgezeichnet sind, in dem im übrigen vor allem die Valenzschwingungen von Dreifachbindungen absorbieren. Die Angaben über die Lagen der Isocyanatbanden sind jedoch teilweise recht unzuverlässig.

In der spektralen Zuordnungstafel für den Grundschwingungsbereich von Colthup¹⁾ ist den Isocyanaten und Allenen ein nicht getrennter Bereich von 2200 cm^{-1} (4.545 μ) bis etwa 2040 cm^{-1} (4.90 μ) zugewiesen.

⁵⁾ N. R. Campbell u. J. H. Hunt, J. chem. Soc. [London] 1947, 1176.

¹⁾ N. B. Colthup, J. opt. Soc. America 40, 397 [1950].

Barnes et al. teilen für die Lage der asymmetrischen Valenzschwingung der Isocyanatgruppe den Wert 2270 cm^{-1} ($4.405\text{ }\mu$) mit, ohne Art und Anzahl der untersuchten Verbindungen anzugeben. In einer Tafel über die Lage der Gruppenfrequenzen sehen sie für die Isocyanatgruppe einen Bereich von etwa $2200\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ ($4.545\text{--}4.808\text{ }\mu$) vor²⁾. Nach Weiblen³⁾ absorbieren perfluorierte Alkylisocyanate bei 2300 cm^{-1} ($4.348\text{ }\mu$) und solche mit einer CH_3 -Gruppe zwischen der Isocyanatgruppe und einem perfluorierten Alkylrest bei 2280 cm^{-1} ($4.386\text{ }\mu$). Für das Maximum der Isocyanatbande des gasförmigen Methylisocyanats geben E. H. Ester und R. H. Gillette⁴⁾ den Wert 2232 cm^{-1} ($4.480\text{ }\mu$) an, der mit einem größeren Fehler behaftet sein kann, da mit einem in diesem Gebiet nur schlecht auflösenden Kaliumbromidprisma spektroskopiert wurde. Bei W. H. T. Davison⁵⁾, der acht Isocyanate untersucht hat, wird das Gebiet für $\nu_a(\text{NCO})$ mit den Werten 2280 cm^{-1} ($4.425\text{ }\mu$) und 2275 cm^{-1} ($4.395\text{ }\mu$) begrenzt. Nach Bellamy⁶⁾ sollen Isocyanate und Allene infrarotspektroskopisch nicht unterscheidbar sein. Lagen der Bandenmaxima der Isocyanatgruppenabsorption im „Dreifachbindungsbereich“ werden dort zwar nicht angegeben, wohl aber die Lagen der analogen kurzwelligen Banden einiger Allene, z. B. Allen $5.089\text{ }\mu$, Butadien-(1.2) $5.076\text{ }\mu$ und Heptadien-(1.2) $5.128\text{ }\mu$.

Einige eigne Spektren von Allenderivaten zeigen Banden im gleichen Bereich wie die obigen drei Allene. Wie man aus der Lage der Maxima der Isocyanatgruppenbanden von einigen 40 Verbindungen in der folgenden Liste ersehen kann, liegt die Infrarotabsorption der Isocyanate tatsächlich jedoch deutlich verschieden von derjenigen der Allene.

Die hier interessierende Bande der Isocyanatgruppe zeichnet sich durch eine bemerkenswerte Lagekonstanz aus. Um eventuelle geringe Lageschwankungen als Funktion der Konstitution sicher zu erfassen, war es daher erforderlich, mit einem Lithiumfluoridprisma zu spektroskopieren, das eine hinreichend große Dispersion für diesen Zweck besitzt. Aus dem jetzigen Material lassen sich jedoch nur wenig sichere Beziehungen zwischen Molekülstruktur und Bandenlage erkennen. Am auffälligsten ist die kurzwellige Lage der Isocyanatgruppenabsorption der aliphatischen Isocyanate. Allein das Acetylisocyanat hat in dieser Gruppe eine verständliche Sonderstellung. Da nur zwei hydroaromatische Isocyanate untersucht wurden, läßt sich noch nicht sagen, ob sich diese von den nichtcyclischen aliphatischen eindeutig unterscheiden. Die Absorption der aromatischen Isocyanate schwankt über einen größeren Bereich und bedeckt auch das Gebiet der aliphatischen Verbindungen fast vollständig. Die langwellige Grenze besetzen hier einige aliphatisch-aromatische Äther.

Nach Kitson und Griffith haben $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen folgende Lagen⁷⁾:

aliphatische Nitrile (CN-Gruppe nicht konjugiert)	4.425 μ –4.464 μ
aliphatische Nitrile (CN-Gruppe konjugiert) 4.478 μ –4.508 μ
aromatische Nitrile (CN-Gruppe nicht konjugiert)	4.437 μ –4.448 μ
aromatische Nitrile (CN-Gruppe konjugiert) 4.464 μ –4.502 μ

²⁾ R. B. Barnes, R. C. Gore, R. W. Stafford u. V. Z. Williams, *Analytic. Chem.* **20**, 402 [1948].

³⁾ D. G. Weiblen, *The Infrared Spectra of Fluorocarbons and Related Compounds* in J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, Bd. II, Academic Press Inc., New York 1954, S. 449.

⁴⁾ J. chem. Physics **8**, 369 [1940]. ⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 3712.

⁶⁾ L. J. Bellamy, *Ultrarotspektrum und chemische Konstitution*, deutsche Übersetzung von W. Brügel, Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 49.

⁷⁾ R. E. Kitson u. N. E. Griffith, *Analytic. Chem.* **24**, 334 [1952]; s. a. E. Lippert, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 534 [1955]; M. W. Skinner u. H. W. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 487.

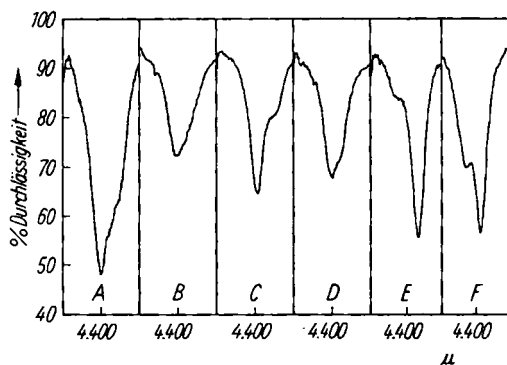
Lagen der Maxima der Isocyanatbanden*)

	μ
Aliphatische und cycloaliphatische Isocyanate	
<i>n</i> -Butylisocyanat	4.400
sek.-Butylisocyanat	4.421–4.422
Isobutylisocyanat	4.419
<i>n</i> -Amylisocyanat	4.398
2-Methyl-3-isocyanato-butan (Nebenmaximum 4.451 μ)	4.408
3-Isocyanato- <i>n</i> -pentan	4.416–4.418
2,2-Dimethyl-3-isocyanato-butan	4.408
Stearylisocyanat	4.409
1-Chlor-6-isocyanato- <i>n</i> -hexan	4.411–4.414
1-Cyan-3-isocyanato-propan	4.399
1-Cyan-5-isocyanato- <i>n</i> -pentan	4.397–4.400
Cyclohexylisocyanat	4.434
1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan**)	4.434–4.439
4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan**)	4.434
3-Isocyanato-tetramethylensulfon	4.414
Aromatische Isocyanate	
Phenylisocyanat (Nebenmaximum 4.390 μ)	4.424
3-Chlor-phenylisocyanat	4.416
4-Chlor-phenylisocyanat	4.414
2,5-Dichlor-phenylisocyanat	4.422
4-Nitro-phenylisocyanat	4.422
3-Nitro-4-chlor-phenylisocyanat	4.418
<i>o</i> -Tolylisocyanat	4.399
<i>m</i> -Tolylisocyanat	4.414
<i>p</i> -Tolylisocyanat	4.418
Bis-[4-isocyanato-phenyl]-methan	4.406
2,2-Bis-[4-isocyanato-phenyl]-propan	4.409
1,1-Bis-[4-isocyanato-phenyl]-cyclohexan	4.419
1,4-Diisocyanato-benzol	4.429
1-Methyl-2,4-diisocyanato-benzol	4.416
1-Methyl-2,5-diisocyanato-benzol	4.434–4.435
1-Methyl-2,6-diisocyanato-benzol	4.423
1-Methyl-3,5-diisocyanato-benzol	4.437
1-Methyl-3,5-diäthyl-2,4-diisocyanato-benzol	4.401–4.402
1-Nitro-3-methyl-4,6-diisocyanato-benzol	4.423
1-Nitro-2-methyl-4,6-diäthyl-3,5-diisocyanato-benzol	4.401
4,4',4''-Triisocyanato-triphenylmethan	4.425
3-Methoxy-phenylisocyanat	4.412
4-Äthoxy-phenylisocyanat	4.398
3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanato-diphenyl	4.480
3,3'-Diäthoxy-4,4'-diisocyanato-diphenyl	4.464
2,5-Dimethoxy-phenylisocyanat	4.446–4.447
1-Naphthylisocyanat	4.411
2-Isocyanato-chrysen	4.397
1-Isocyanato-2-äthoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin	4.447
Benzylisocyanat	4.414–4.416
1,3-Bis-[isocyanato-methyl]-benzol	4.421
Acylisocyanate	
Acetylisocyanat	4.453

*) Die Bandenlagen beziehen sich auf Tetrachlorkohlenstofflösungen.

**) *cis-trans*-Gemische.

In den Spektren von 1-Cyan-3-isocyanato-propan und 1-Cyan-5-isocyanato-*n*-pentan (vergl. Abbild. A und B) kann man trotz der starken Ähnlichkeit der Bandenlagen neben der Isocyanatbande jedoch keine sicheren Anzeichen für



Isocyanatbanden im Bereich 4.300–4.500 μ . A. 1-Cyan-3-isocyanato-propan (Max. 4.399 μ); B. 1-Cyan-5-isocyanato-*n*-pentan (Max. 4.397–4.400 μ); C. 2-Methyl-3-isocyanato-butan (Hauptmax. 4.408 μ , Nebenmax. 4.451 μ); D. *n*-Butylisocyanat (Max. 4.400 μ); E. 4-Nitro-phenylisocyanat (Max. 4.422 μ); F. Phenylisocyanat (Hauptmax. 4.424 μ , Nebenmax. 4.390 μ)

die Nitrilgruppe erkennen, weil die molare Extinktion der Nitrilgruppenvalenzschwingung klein ist (z. B. ~ 13), die der Isocyanatgruppenvalenzschwingung $\nu_{\text{a}}(\text{NCO})$ dagegen ungewöhnlich groß (~ 2000)⁸⁾. Asymmetrien in den Isocyanatgruppenbanden, die nach dem ersten Eindruck als Hinweise auf die C=N-Gruppe erscheinen könnten, gibt es auch in den Spektren von Isocyanaten, die gar keine C=N-Gruppen enthalten. Solche Moleküle sind aus der aliphatischen Reihe 2-Methyl-3-isocyanato-butan (Abbild. C), *n*-Butylisocyanat (Abbild. D) und *n*-Amylisocyanat; aus der aromatischen Reihe 4-Nitro-phenylisocyanat (Abbild. E), 4-Chlor-phenylisocyanat, 1-Methyl-2.5-diisocyanato-benzol, 1-Methyl-2.6-diisocyanato-benzol und 1-Methyl-3.5-diisocyanato-benzol.

Am auffälligsten ist jedoch das Infrarotspektrum des Phenylisocyanats (Abbild. F). Die Ursachen für diese Asymmetrien und Doppelbanden bedürfen noch der Aufklärung. Es ist naheliegend, sie in Fermi-Resonanz zu suchen, wie es in den analogen Fällen der Linienverdoppelungen und überschüssigen Trabanten bei den Raman-Spektren von Nitrilen und Senfölen und in den Infrarotspektren disubstituierter Acetylene – von Verbindungen also mit ähnlicher Frequenz der funktionellen Gruppen – teilweise geschehen ist⁹⁾.

Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich nicht auf Bandenintensitäten. Daher konnte im Prinzip auf die Einstellung definierter Konzentrationen verzichtet werden. We-

⁸⁾ W. H. T. Davison, J. chem. Soc. [London] 1958, 3712. Diese Werte sollen nur die größenordnungsmäßige Verschiedenheit anzeigen, da sie nicht auf unendlich schmalen Spalt extrapoliert sind und im übrigen auch von Verbindung zu Verbindung variieren.

⁹⁾ K. W. F. Kohlrusch, Raman-Spektren, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943, S. 294, 300, 320; J. H. Wotiz u. F. A. Miller, J. Amer. chem. Soc. 71, 3441 [1949].

gen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Mehrzahl der aufgeführten Isocyanate wurde – um die Reaktion mit dem Wasserdampf der Luft während des Einwiegens zu vermeiden – bei den kristallinen Stoffen ohne definierte Einwaage gearbeitet. Flüssige Verbindungen wurden abpipettiert und successive mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff im Verhältnis 1:1000 verdünnt. Bei diesen Konzentrationen konnte das Absorptionsmaximum der Isocyanatgruppe gut festgelegt werden.

Die Spektren wurden mit einem Infrarotspektrophotometer Modell 21 der Perkin-Elmer-Corporation aufgenommen, das mit den Rotationslinien der Bande des Kohlenmonoxyds bei 4.67μ , mit Hilfe des Zentrums der Enveloppe der Rotationsstruktur der 4.25μ -Bande des Kohlendioxyds sowie auch mit dem Wasserdampfspektrum bei $\sim 3\mu$ so justiert worden war, daß der Wellenlängenfehler weniger als $\frac{1}{1000}\mu$ betrug. Eine entsprechende Genauigkeit in der Lokalisierung der Bandenmaxima könnte mit Sicherheit nur erreicht werden, wenn die Banden von ähnlicher Schärfe wären wie die benutzten Rotationslinien. Die Maxima der Isocyanatgruppenbanden sind jedoch flacher. Bei Wiederholungen wurden teilweise mehrfach die gleichen Zahlen für die Maxima der Isocyanatbanden gefunden. In ungünstigeren Fällen kamen auch Schwankungen um einige Einheiten der letzten Dezimale vor.

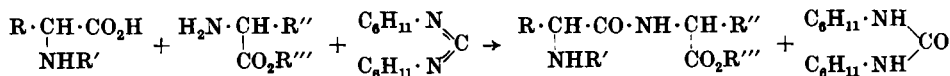
Den Herren Dr. F. Ballauf, Dr. P. Fischer, Dr. S. Petersen und Dr. W. Siefken danke ich für die Überlassung von Präparaten, der Direktion der Farbenfabriken Bayer A.G. für die Publikationserlaubnis.

391. Gerhard Schulz und Kurt Fiedler: Notiz zur Kenntnis der Carbodiimide

[Aus dem Hauptlaboratorium der Schering A. G., Berlin-West]

(Eingegangen am 3. August 1956)

J. C. Sheehan und G. P. Hess¹⁾ haben eine Methode zur Knüpfung der Peptidbindung mittels des *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimids²⁾ beschrieben, der das nachfolgende Reaktionsschema zugrunde liegt:



Wir wollten diese Methode heranziehen, um kleinste Mengen sehr wertvoller Carbonsäuren und Alkohole möglichst quantitativ in die entsprechenden Ester umzusetzen, da alle anderen bekannten Ester-Synthesen für unseren speziellen Zweck entweder nicht geeignet waren oder zu keinen befriedigenden Resultaten führten.

Wir haben Steroidalkohole und Carbonsäuren in Dimethylformamid oder auch Pyridin als Lösungsmittel in Gegenwart von *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid umgesetzt. Je nach Art der Säurekomponente kristallisierte aus der Reaktionslösung mehr oder weniger schnell fast analysenreiner *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoff aus, jedoch auch nie mehr als 50 % der bei einer quantitativen Veresterung zu erwartenden Harnstoffmenge. Bei der Aufarbeitung unserer Ansätze fanden wir den Steroidalkohol unverändert wieder.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 1067 [1955].

²⁾ E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1933 [1938].