

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 7

S. 1483—1714

RICHARD KUHN und DIETER BLUM

Über Kumulene, X^{*)}***cis-trans*-Isomerie bei Dinitro-tetraphenyl-kumulenen^{**)}**

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 15. Dezember 1958)

Es wurden 2 Tetraphenyl-äthylene, 2 Tetraphenyl-butatriene und 2 Tetraphenyl-hexapentaene mit je 2 *meta*- bzw. *para*-ständigen Nitrogruppen dargestellt. Es gelang, die beiden Äthylene durch Kristallisation und das Butatrien mit *m*-ständigen NO₂-Gruppen durch Chromatographie in der *cis*- und in der *trans*-Form zu gewinnen. Damit ist bei einem zweiten Beispiel die von J. H. VAN'T HOFF 1874 vorausgesagte Isomerie an einer Verbindung verwirklicht worden, in der 4 C-Atome durch 3 Doppelbindungen verknüpft sind. — Die Isomeren des Triens sind lichtempfindlich. Das Mengenverhältnis *cis* : *trans* im photochemischen Gleichgewicht entspricht der Zusammensetzung des Kumulens, wie es bei der Synthese anfällt. Die thermische *cis-trans*-Umlagerung der Butatriene läßt sich vorzüglich IR-spektroskopisch verfolgen. Die Zuordnung der mit A und B bezeichneten isomeren Butatriene zur *cis*- und *trans*-Formel wird diskutiert. — Von den beiden Hexapentaenen konnte dasjenige mit 2 *p*-ständigen Nitrogruppen in roten Kristallen, aber nicht in *cis-trans*-isomeren Formen gewonnen werden. Das entsprechende Hexapentaen mit 2 *m*-ständigen NO₂-Gruppen war in Lösung beständig, es zersetzte sich aber teilweise bei Entfernung des Lösungsmittels.

Das einzige Butatrien der Formel $RR'C=C=C=CRR'$, das bisher in den von der Theorie geforderten geometrisch isomeren Formen dargestellt werden konnte, ist das Bis-[2-nitro-diphenyl]-butatrien¹⁾. Dem weiteren experimentellen Ausbau der Stereochemie der Kumulene stehen Schwierigkeiten entgegen. Es gelang uns zwar, das homologe Bis-[2-nitro-diphenyl]-hexapentaen mit 5 kumulierten Doppelbindungen zu gewinnen, doch blieben alle Versuche vergeblich, auch hier eine Trennung in *cis*- und *trans*-Form durchzuführen²⁾. Auch schon bei Butatrienen vom Typ

^{*)} IX. Mittel.: R. KUHN und H. FISCHER, Angew. Chem. 70, 705 [1958].

^{***)} Teil der Dissertat. D. BLUM, Univ. Heidelberg 1957.

¹⁾ R. KUHN und K. L. SCHOLLER, Chem. Ber. 87, 598 [1954].

²⁾ Diplomarb. D. BLUM, Univ. Heidelberg 1954.

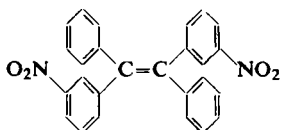
$RR'C=C=C=CRR'$ waren viele weitere Bemühungen in unserem Institut erfolglos geblieben.

Für die Synthese der in dieser Abhandlung beschriebenen Kumulene waren 2 Überlegungen bestimmend: 1. Es hatte sich gezeigt, daß schon bei den höhersymmetrischen, unsubstituierten blauen Octaheptaenen $R_2C=C=C=C=C=C=C=CR_2$ die Tetraphenylverbindung³⁾ erheblich stabiler ist als die Bis-diphenyl-Verbindung; deshalb schien es angezeigt, von der Bis-diphenyl-Gruppe zur Tetraphenyl-Reihe überzugehen. 2. Die für die chromatographische Trennbarkeit wesentlichen Nitrogruppen sollten beibehalten und ihr Einfluß, je nachdem sie sich in *m*- oder *p*-Stellung befinden, studiert werden.

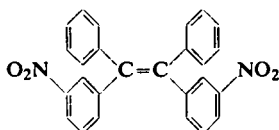
SYNTHESEN

Nach J. F. NORRIS, R. THOMAS und B. M. BROWN⁴⁾ entsteht Tetraphenyläthylen beim Schütteln von Benzophenonbromid mit Quecksilber in Schwefelkohlenstofflösung. Die Übertragung dieses Verfahrens auf *m*- und *p*-Nitro-benzophenonbromid hat zu den Äthylenen I und II geführt.

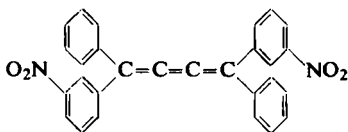
Die Butatriene III und IV sind aus den Acetylglykolen, die Hexapentaene V und VI aus den Diacetylglykolen des *m*- und *p*-Nitro-benzophenons mit Phosphortribromid in Pyridin nach dem Verfahren von R. KUHN und J. JAHN⁵⁾ erhalten worden.



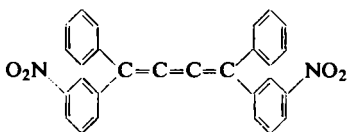
I: 1,2-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylene A und B



II: 1,2-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylene A und B



III: 1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatriene A und B



- IV: (Phenyl)(*p*-Nitro-phenyl) C≡C≡C(*p*-Nitro-phenyl)(Phenyl)
 V: (Phenyl)(*m*-Nitro-phenyl)C≡C≡C=C=C=C(*m*-Nitro-phenyl)(Phenyl)
 VI: (Phenyl)(*p*-Nitro-phenyl) C≡C≡C=C=C=C(*p*-Nitro-phenyl)(Phenyl)
 VII: (2-Nitro-diphenylen) C≡C≡C=C=C=C(2-Nitro-diphenylen)

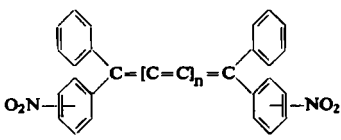


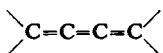
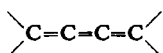
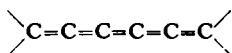
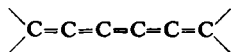
³⁾ R. KUHN und H. ZAHN, Chem. Ber. 84, 566 [1951].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2940 [1910].

⁵⁾ Chem. Ber. 86, 759 [1953].

Die wichtigsten Eigenschaften der dargestellten Dinitro-tetraphenyl-kumulene bringt Tab. 1.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Dinitro-tetraphenyl-kumulene

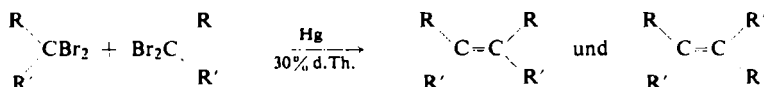
		$n = 0$ Äthylene $n = 1$ Butatriene $n = 2$ Hexapentaene		
	<i>m</i> -NO ₂	2 Isomere Sterische Reinheit Schmp. Löslichk. in Äthanol UV-Spektrum λ_{\max} Kristallform	A (gelb) >90 % 156–157° leichter 244(310)m μ Prismen	B (hellgelb) 100 % 188–189° schwerer 236(310)m μ Nadeln
	<i>p</i> -NO ₂	2 Isomere Sterische Reinheit Schmp. Löslichk. in Äthanol UV-Spektren λ_{\max} Kristallform	A (dunkelgelb) >90 % 215–216° leichter 267, 365 m μ Blättchen	B (gelb) 100 % 228–229° schwerer 256, 330 m μ kl. Prismen
	<i>m</i> -NO ₂	2 Isomere Sterische Reinheit Schmp. Löslichk. in Benzol UV-Spektren λ_{\max} Kristallform Therm. Umlagerung Lichtumlagerung	A (orangerot) 100 % 213–213.5° leichter 426 m μ Nädelchen keine → Gleichgew. A + B ←	B (orange) ca. 80 % 212–212.5° schwerer 426 m μ Nädelchen → A (100 %)
	<i>p</i> -NO ₂	kristallisiert; analysenrein; rote Nadeln Zers.-P. 249–250° Benzollösung: hellrot, λ_{\max} 307, 463 m μ		
	<i>m</i> -NO ₂	nicht kristallisiert nur in Lösung existenzfähig Benzollösung: orange, λ_{\max} 365, 435, 495 m μ		
	<i>p</i> -NO ₂	kristallisiert; nicht analysenrein; tiefrote Nadeln Zersetzung in siedendem Benzol Benzollösung: kirschrot, λ_{\max} 344, 440, 522 m μ		

Nomenklatur. Da eine zweifelsfreie Zuordnung der *cis*- und *trans*-Formeln zu den von uns erhaltenen Isomeren, die durch Vergleich der Dipolmomente möglich sein sollte, zunächst nicht vorlag⁶⁾, bezeichneten wir diese, wie in früheren Arbeiten, mit A und B. Dabei ist, soweit es sich um Butatriene handelt, mit A stets dasjenige Isomere gemeint, das beim Chromatographieren an Al₂O₃ schwächer adsorbiert wird, d. h. in der Säule schneller wandert. Bei den Äthylenen I und II schmilzt die A-Form tiefer als die B-Form. Bei allen 3 Paaren von Isomeren, die in Tab. 1 angeführt sind, ist A in Äthanol bzw. in Benzol leichter löslich als B.

⁶⁾ Hinsichtlich der Unsicherheiten bei derartigen Zuordnungen sei auf die Diskussion bei R. KUHN und K. L. SCHOLLER¹⁾ verwiesen. Auf die Frage, wieweit sich auf Grund der IR-Spektren der A- bzw. B-Form die *cis*- bzw. *trans*-Formel zuordnen läßt, ist W. OTTING in der VII. Mitteil. dieser Reihe, Chem. Ber. 87, 611 [1954], eingegangen. Die neuerdings vorliegenden Dipolmoment-Messungen werden auf S. 1492 dieser Arbeit besprochen.

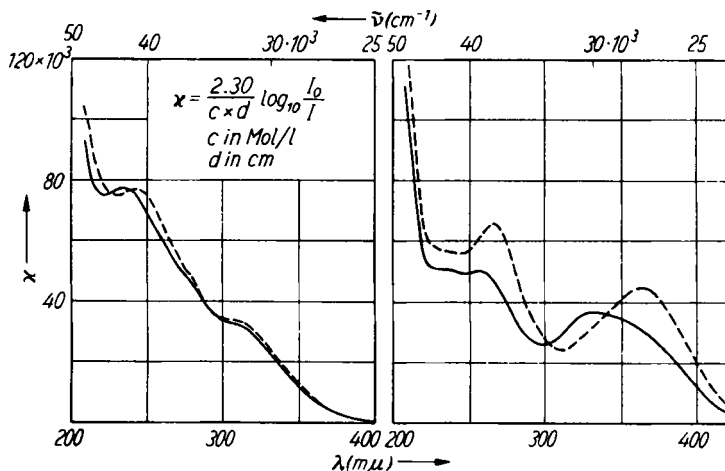
DIE ÄTHYLENE

Sie wurden dargestellt aus *m*- und aus *p*-Nitro-benzophenonbromid in Schwefelkohlenstoff durch Schütteln mit Quecksilber:



Die Umsetzung verlief in Essigester, Benzol oder Dimethylformamid schlechter als in CS₂; in Äther blieb sie ganz aus; durch Zusätze von Pyridin oder Triäthylamin zum CS₂ wurde sie verhindert.

Die *m*-Verbindung I (R = Phenyl, R' = *m*-Nitro-phenyl) ließ sich durch frakt. Kristallisation aus absol. Äthanol in das leichter lösliche, gelbe Isomere A (Prismen vom Schmp. 156–157°) und in das schwerer lösliche, hellgelbe Isomere B (Nadeln vom Schmp. 188–189°) zerlegen. Im verriebenen Zustand sind beide strohgelb. Das UV-Maximum von A (244 mμ) ist, wie Abbild. 1 zeigt, nur um 8 mμ längerwellig als dasjenige von B (236 mμ). Die IR-Spektren der KBr-Preßlinge von A und B (Abbild. 5 und 6) sind im Bereich von 11–15 μ (900–650/cm) verschieden und ändern sich nicht, wenn man die Preßlinge 5 Stdn. auf 140° erhitzt; es tritt also unter diesen Bedingungen



Abbild. 1 (links). UV Spektren in absol. Äthanol von ----- 1,2-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (I A), — 1,2-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (I B)

Abbild. 2 (rechts). UV-Spektren in absol. Äthanol von ----- 1,2-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (II A), — 1,2-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (II B)

noch keine *cis-trans*-Umwandlung ein. Die in CS₂-Lösung aufgenommenen IR-Spektren stimmen mit denen der KBr-Preßlinge im wesentlichen überein. Sie beweisen, daß die Unterschiede nicht durch verschiedene Gitter-, sondern durch verschiedene Molekülstrukturen bedingt sind, und sprechen dafür, daß B ganz rein erhalten wurde, da die Banden von A, die bei 11.95 und 13.85 μ (837 und 722/cm) liegen, nicht auftreten; umgekehrt sind die Banden von B, die bei 13.07, 13.55 und 14.80 μ (765, 738 und

676/cm) liegen, im IR-Spektrum von A möglicherweise zu sehen, aber nur andeutungsweise, so daß für das erhaltene Isomere A eine sterische Reinheit von über 90% anzunehmen ist. Dafür sprechen auch die Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abbild. 13).

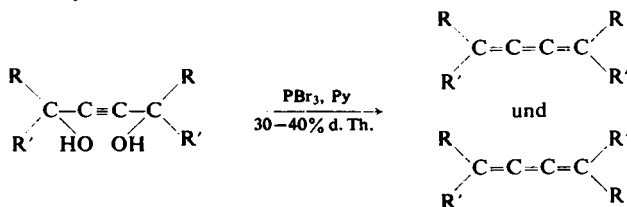
Die *p*-Verbindung II ($R = \text{Phenyl}$, $R' = p\text{-Nitro-phenyl}$) konnte, ebenfalls durch frakt. Kristallisation aus absol. Äthanol, in das leichter lösliche, dunkelgelbe Isomere A (gefiederte Blättchen vom Schmp. $215-216^\circ$) und in das schwerer lösliche, heller gelbe Isomere B (nadelförmige Prismen vom Schmp. $228-229^\circ$) zerlegt werden. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen sind auch hier verschieden. Die UV-Spektren (Abbild. 2) unterscheiden sich stärker als in der *m*-Reihe: für A ist $\lambda_{\max} = 267$ und $365 \text{ m}\mu$, für B findet man $\lambda_{\max} = 256$ und $330 \text{ m}\mu$, was dem visuellen Farbunterschied entspricht. Die IR-Spektren von KBr-Preßlingen (Abbild. 7 und 8) und die mit ihnen im wesentlichen identischen von CS_2 -Lösungen sprechen dafür, daß das Isomere B sterisch rein erhalten wurde und daß das Isomere A nicht mehr als 10% B enthalten kann. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 wandert A schneller als B:

Äthylen II A $R_s = 0.019$

Äthylen II B $R_s = 0.013$

DIE BUTATRIENE

Wir erhielten sie durch Umsetzung von Acetylen-bis-magnesiumbromid mit *m*- bzw. *p*-Nitro-benzophenon und Reduktion der so gewonnenen Butindiole mit Phosphortribromid in Pyridin:



Die *m*-Verbindung III ($R = \text{Phenyl}$, $R' = m\text{-Nitro-phenyl}$) ließ sich durch Säulenchromatographie in die Isomeren A und B auftrennen. Trotz genauester Einhaltung anscheinend aller experimentellen Bedingungen waren die Trennungsergebnisse lange Zeit nicht reproduzierbar; sie hingen nämlich, wie sich später herausstellte, im wahrsten Sinne des Wortes „vom Wetter“ ab, da die Isomeren überaus lichtempfindlich sind.

Die Lichtempfindlichkeit der Butatriene III A und III B: Die Trennung der Isomeren gelingt durch Chromatographie an einer Al_2O_3 -Säule mit einem 2:3-Gemisch von Toluol und Benzin ($120-130^\circ$). Dabei muß selbst diffuses Tageslicht ferngehalten werden. Die außerordentliche Lichtempfindlichkeit der Isomeren läßt sich wie folgt demonstrieren:

Man entwickelt in der Dunkelkammer, bis sich die beiden Zonen deutlich getrennt haben. Dann bringt man die Al_2O_3 -Säule an ein nordseitiges Fenster und entwickelt weiter. Nach 1 Stde. ist auf der Lichtseite nur noch eine Zone zu erkennen, während man auf der Schattenseite noch immer zwei gelbe Zonen sieht. Dreht man nun das Rohr um 180° (um seine Längsachse), so laufen auch diese beiden Zonen bald zusammen. Bringt man daraufhin die Al_2O_3 -Säule wieder ins Dunkle, so erfolgt erneute

Aufspaltung in 2 Zonen. Dieses Spiel läßt sich wiederholen, bis das Kumulen die Säule verlassen hat.

Bei der präparativen Trennung haben wir die Zonen in der Dunkelkammer entwickelt und den Trennungsvorgang — nur für Augenblicke — am Tageslicht kontrolliert. Dies war nicht zu umgehen, weil die beiden Zonen entsprechend ihrer gelben Farbe bei künstlichem Licht schlecht und bei Rotlicht überhaupt nicht auf der Säule zu erkennen sind.

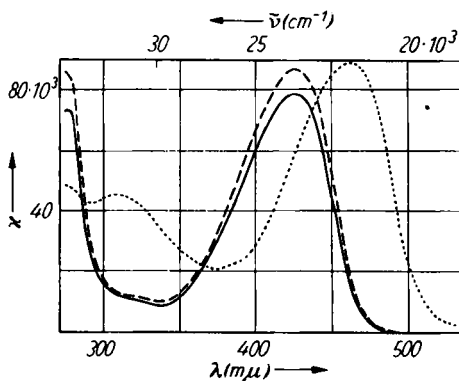
Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten betragen:

Butatrien III A $R_s = 0.017$

Butatrien III B $R_s = 0.012$

Belichtet man Lösungen der präparativ getrennten Isomeren, so kommt es zur Einstellung eines Gleichgewichts $\text{III A} \rightleftharpoons \text{III B}$. Das Mengenverhältnis der *cis-trans*-Isomeren im photochemischen Gleichgewicht entspricht der Zusammensetzung des Kumulens, wie es bei der Reduktion des Diols mit PBr_3 in Pyridin kristallin anfällt:

Es wurden je 2 mg der Butatriene III A und III B in 20 ccm Benzol (p. a.) jeweils $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit einer 150-Watt-Osramlampe belichtet. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. wurde jeder Rückstand mit 400 mg KBr zu einer Scheibe gepreßt. Die IR-Spektren (Abbild. 12) stimmten untereinander und mit dem IR-Spektrum des ungetrennten Kumulens überein (insbesondere auch im Bereich von $11-15 \mu$). Im Licht geht also



Abbild. 3.

Absorptionsspektren
in Benzol von

- 1.4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-
1.4-diphenyl-butatrien (IIIA),
- 1.4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-
1.4-diphenyl-butatrien (IIIB),
- 1.4-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-
1.4-diphenyl-butatrien (IV)

nicht nur B in A, sondern auch A in B über. Beachtet man die im Versuchsteil angegebenen Einzelheiten, so läßt sich aus der schneller wandernden Zone (R_s -Wert 0.017) das *Butatrien III A* und aus der langsamer wandernden Zone (R_s -Wert 0.012) das *Butatrien III B* mit Ausbeuten von je 20–30% des eingesetzten Materials gewinnen. A kristallisiert in orangefarbigem Nadelchen (Schmp. $213-213.5^\circ$) und B in etwas helleren orangegelben Nadeln (Schmp. $212-212.5^\circ$). Die Übereinstimmung der Schmelzpunkte und das Fehlen einer Schmelzpunktsdepression besagt nichts gegen die Verschiedenheit der Isomeren, da schon bei 160° , also weit unterhalb des Schmelzpunktes, sich B in A umlagert (vgl. Abbild. 11). Auch die UV-Spektren ($\lambda_{\max} = 426 \text{ m}\mu$; Abbild. 3) sind so ähnlich, daß man meinen könnte, ein und dieselbe Substanz vor sich zu haben.

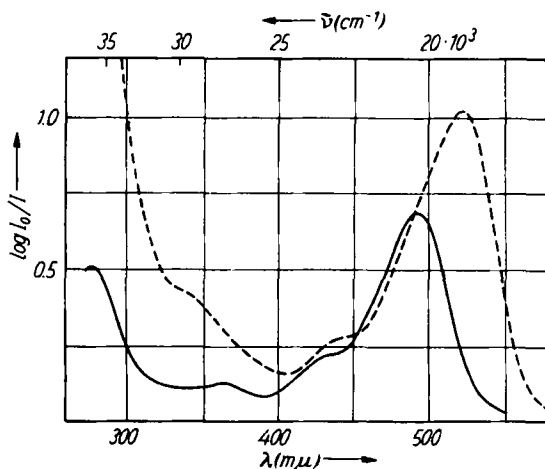
Die IR-Aufnahmen der KBr-Preßlinge (Abbild. 9 und 10) bestätigen jedoch das Ergebnis der Chromatographie: A zeigt 3 Banden bei 13.15, 13.35 und 13.55 μ (760, 749 und 738/cm), wobei die Intensität der mittleren Bande zwischen den Intensitäten der ersten und dritten liegt; B zeigt 3 Banden bei 13.05, 13.25 und 13.55 μ (766, 755 und 738/cm), wobei aber die mittlere Bande weniger intensiv ist als die beiden anderen. Die B-Bande bei 15.10 μ (662/cm) fehlt im IR-Spektrum von A. Vergleiche, auch in anderen Teilen des Spektrums, machen es wahrscheinlich, daß die sterische Reinheit der beiden Isomeren über 80% beträgt.

Thermische Umlagerung des Butatriens III B in III A: Werden KBr-Preßlinge der Isomeren 4 Stdn. in einem Trockenschrank bei 160° aufbewahrt, so stellt man an Hand der IR-Spektren fest, daß A unverändert bleibt und B in A übergeht (Abbild. 11). Zu dieser Methodik sei auf die Umlagerung von *cis*- in *trans*-Crocein-dimethylester⁷⁾ verwiesen. Durch thermische Umlagerung eines die Isomeren A und B enthaltenden Rohprodukts unter Stickstoff (4 Stdn. bei 160–165°) und anschließende Kristallisation ist es leicht, d. h. ohne Chromatographie, möglich, das Butatrien III A sterisch rein zu erhalten. Das thermische Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite von A.

Die *p*-Verbindung IV (R = Phenyl, R' = *p*-Nitro-phenyl) kristallisiert aus Dimethylformamid in roten Nadelchen (Zers.-P. 249–250°). Sie ist schon für das freie Auge viel tiefer farbig als die *m*-Verbindung III und in Benzol ist $\lambda_{\max} = 463 \text{ m}\mu$ ca. 37 m μ längerwellig (Abbild. 3). Die IR-Banden im Bereich von 11–15 μ sind scharf. Eine Auftrennung in *cis-trans*-Isomere gelang nicht, weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie.

HEXAPENTAENE

Entsprechend der Methode von J. B. ARMITAGE⁸⁾, E. R. H. JONES und W. C. WHITING⁸⁾ haben wir das Dinatriumsalz des Diacetylens in flüssigem Ammoniak mit *m*- bzw.

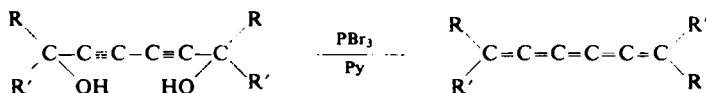


Abbild. 4. Absorptionsspektren in Benzol von — 1.6-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1.6-diphenyl-hexapentaen (V), - - - - 1.6-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-1.6-diphenyl-hexapentaen (VI)

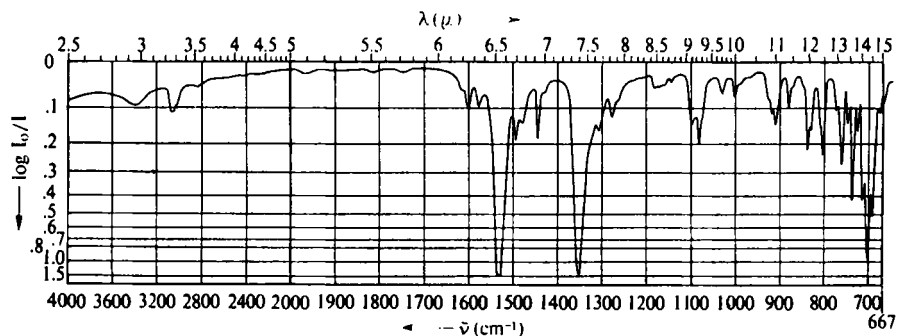
⁷⁾ R. KUHN, H. H. INHOFFEN, H. A. STAAB und W. OTTING, Chem. Ber. 86, 965 [1953].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 47.

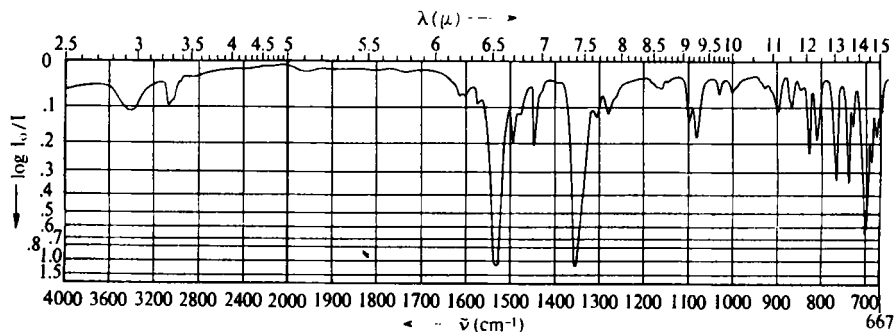
p-Nitro-benzophenon umgesetzt und die erhaltenen Diacetylglykole mit Phosphortribromid in Pyridin reduziert:



Die *m*-Verbindung V (R = Phenyl, R' = *m*-Nitro-phenyl) ist tiefrot und konnte durch Chromatographie in Lösung rein erhalten werden ($\lambda_{\text{max}} = 365, 435$ und 495μ in Benzol, Abbild. 4); bei noch so vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels trat aber bereits teilweise Zersetzung ein. Die *m*-ständigen NO₂-Gruppen machen also das Hexapentaen schon nahezu so unbeständig wie einen Kohlenwasserstoff, der 2 kumulierte Doppelbindungen mehr enthält (Tetraphenyl-octaheptaen³), dessen tief violette Lösungen nur einen braunen, unlöslichen Rückstand geben). Chromatographische Versuche mit den roten Lösungen von V haben keine Anhaltspunkte für die Existenz von *cis-trans*-Isomeren gegeben.



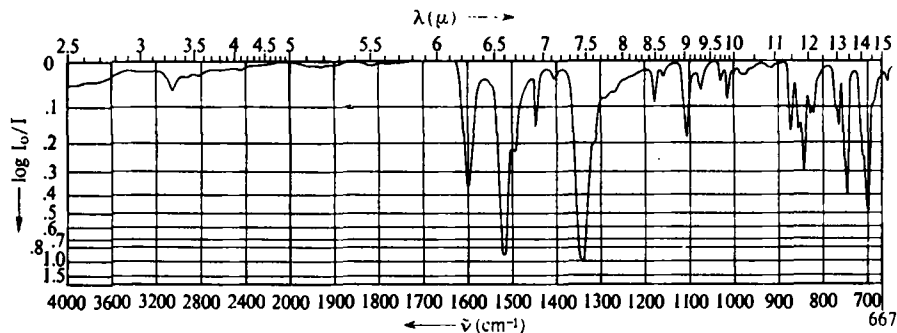
Abbild. 5. 1,2-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (I A)



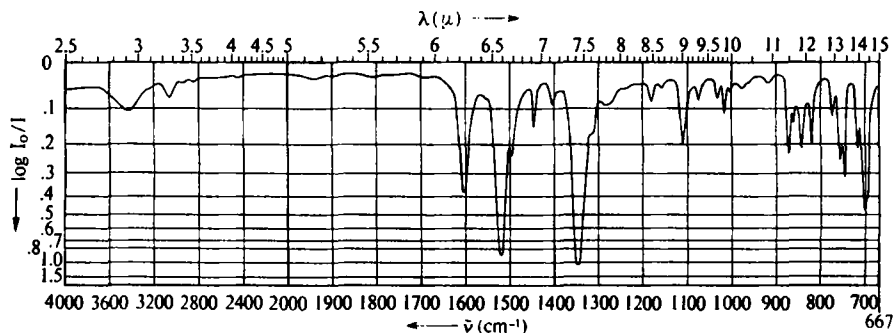
Abbild. 6. 1,2-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (I B)

Die *p*-Verbindung VI (R = Phenyl, R' = *p*-Nitro-phenyl) fällt aus konz. Pyridinlösung auf Zusatz von Wasser in dunkelroten Nadelchen an, die bei Ausschluß von Licht wochenlang haltbar sind. Am Tageslicht bleichen die Kristalle im Laufe von 5–10 Tagen aus. Die schön kirschrote Lösung in Benzol wird beim Kochen dunkel-

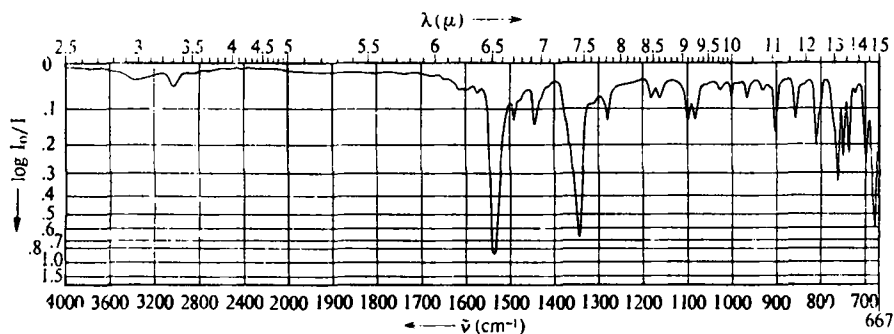
braun. Die Absorptionsmaxima in Benzol bei 344, 440 und 520 $m\mu$ (Abbild. 4) sprechen für das Vorliegen des Kumulens VI. Dieses hatte auf anderem Wege bereits P. CADOT⁹⁾ in Spuren erhalten; in CCl_4 hatte er Absorptionsbanden bei 445 und 517 $m\mu$ beobachtet.



Abbild. 7. 1,2-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (II A)

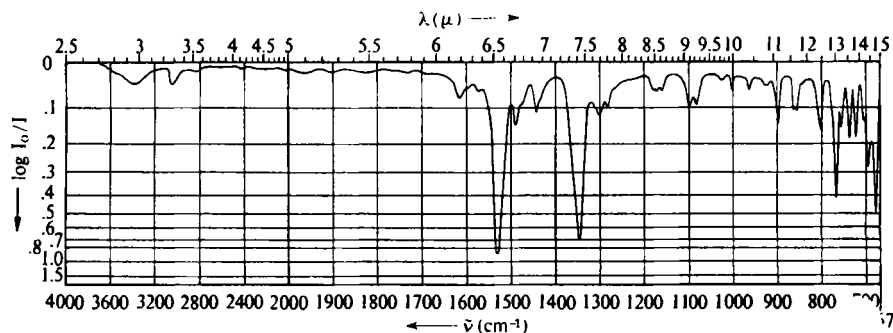
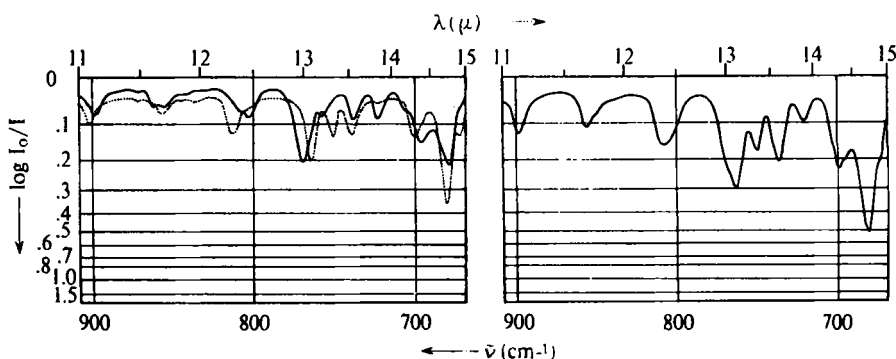


Abbild. 8. 1,2-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylen (II B)



Abbild. 9. 1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatrien (III A)

⁹⁾ Ann. Chimie [13] 1, 659 [1956].

Abbild. 10. 1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatrien (III B)Abbild. 11 (links). 1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatrien (III B) vor (—) und nach (----) dem ErhitzenAbbild. 12 (rechts). 1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatriene III A und III B nach dem Belichten

Obwohl also die *p*-Verbindung erheblich stabiler ist als die *m*-Verbindung, konnte auch sie durch Chromatographie nicht in *cis*- und *trans*-Form gewonnen werden.

Die, ausgehend von 2-Nitro-fluoren, erhaltenen roten Lösungen des *Hexapentaens VII* werden am Ende des Versuchsteils beschrieben. Auch bei diesen war chromatographisch keine Aufspaltung in zwei Zonen festzustellen.

DIPOLMOMENT-MESSUNGEN UND DISKUSSION

Herr Prof. Dr. C. J. F. BÖTTCHER, Univ. Leyden, hatte die Freundlichkeit, von den 3 Paaren der *cis-trans*-Isomeren, die in Tab. I angeführt sind, mittels einer an seinem Institut entwickelten, sehr empfindlichen Methode die Dipolmomente bestimmen zu lassen. Gemessen wurden Lösungen in Benzol, die 0.5 bis 3 mg der vier Äthylene bzw. 0.1 bis 0.3 mg der beiden Butatriene pro ccm enthielten. (Wegen der sehr geringen Löslichkeiten hatten eigene Versuche, nach bekannten Methoden Unterschiede der Dipolmomente zu finden, zu keinem Ergebnis geführt.)

Für das *p*-Nitro-äthylene II A wurde ein mittleres Dipolmoment von 1.9 D gefunden, für das *p*-Nitro-äthylene II B dagegen 7.0 D. Danach ist II A die *trans*- und II B die *cis*-

Konfiguration zuzuordnen. Der für die B-Verbindung gefundene Wert von 7.0 D stimmt mit dem für die *cis*-Verbindung theoretisch berechneten Dipolmoment (7 bis 8 D) überein. Der für die A-Verbindung gefundene Wert von 1.9 D kann durch eine Beimengung von 5% B erklärt werden, was innerhalb der Grenzen liegt, die wir S. 1487 auf Grund der IR-Spektren für die sterische Reinheit angeben konnten.

Bei den *m*-Nitro-äthylenen I A und I B ergaben sich erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede (A: 5.7 D, B: 4.9 D), da durch Rotation der *meta*-Nitrophenylgruppen auch bei der weniger polaren Form Konstellationen mit hohen Dipolmomenten möglich sind (was bei den *p*-Derivaten nicht der Fall ist). Wahrscheinlich hat also I A *cis*- und I B *trans*-Konfiguration. Dies würde vorzüglich passen zu den Unterschieden der Löslichkeiten (A leichter löslich als B) und der Schmelzpunkte (A 156–157°, B 188–189°).

Für die beiden *m*-Nitro-butatriene ergab sich A: 5.2 D und B: 5.9 D, wobei die Beleuchtung während der Messungen auf ein Minimum reduziert war. Wahrscheinlich ist also hier A die *trans*- und B die *cis*-Form, was gut zur einsinnig verlaufenden thermischen Umlagerung B → A paßt. Die Butatriene mit *p*-ständigen NO₂-Gruppen ließen aus den oben für die Nitrophenyl-äthylene dargelegten Gründen viel größere Unterschiede der Dipolmomente erwarten; ihre Darstellung ist uns aber noch nicht gelungen.

Die mitgeteilten Dipolmessungen zeigen, daß es bei den hier betrachteten Isomeren nicht möglich ist, eine Zuordnung von *cis*- und *trans*-Formeln auf die alte „Regel“ zu gründen, wonach die *cis*-Verbindung tiefer schmilzt, leichter löslich und stärker adsorbierbar ist als die *trans*-Verbindung. Diese bei anderen Äthylenverbindungen vielfach gemachte Erfahrung trifft offensichtlich nur für diejenigen unserer Verbindungen zu, deren NO₂-Gruppen *m*-ständig sind, nicht aber bei *p*-ständigen NO₂-Gruppen.

Das vorliegende experimentelle Material läßt erkennen, daß bei analoger Stellung der NO₂-Gruppen auch dann analoge Eigenschaften der *cis-trans*-Isomeren beobachtet werden, wenn man Verbindungen der Bis-diphenylen-Reihe mit denen der Tetraphenyl-Reihe vergleicht. Dabei wird unter analoger Stellung der NO₂-Gruppen verstanden, daß der 2-Nitro-diphenylen-Rest einer *m*-Nitro-phenyl-Gruppe entspricht. So betrachtet, ergibt sich jetzt eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den Wahrscheinlichkeitskriterien, die von R. KUHN und K. L. SCHOLLER¹⁾ sowie von W. OTTING⁶⁾ für die Zuordnung der *cis*- und *trans*-Formeln bei den Äthylenen und Butatrienen der 2-Nitro-diphenylen-Reihe angeführt wurden, mit denselben Wahrscheinlichkeitskriterien und den Messungen der Dipolmomente für die in dieser Arbeit beschriebenen *meta*-Nitro-Verbindungen. In *beiden* Reihen sprechen alle angeführten Kriterien für die Zuordnung:

Äthylene	A = <i>cis</i>	B = <i>trans</i>
Butatriene	A = <i>trans</i>	B = <i>cis</i>

Herrn Prof. Dr. C. J. F. BÖTTCHER haben wir für die Messungen der Dipolmomente und Herrn Dr. W. OTTING für die Aufnahme der IR-Spektren sehr zu danken. Herrn E. RÖHM danken wir für die Debye-Scherrer-Aufnahmen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Unter Al_2O_3 ist, wenn nicht anders angegeben, Aluminiumoxyd standardisiert nach H. BROCKMANN (E. MERCK) zu verstehen. — Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block bestimmt; sie sind unkorrigiert.

Äthylene

m-Nitro-benzophenonchlorid: 22.8 g *m*-Nitro-benzophenon und 22 g Phosphorpentachlorid wurden 1 Stde. im Ölbad (Badtemperatur $140-150^\circ$) unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids i. Vak. wurde in ca. 250 ccm Benzol aufgenommen und mit Eiswasser (3 mal 150 ccm) kräftig durchgeschüttelt. Der Benzolextrakt hinterließ nach dem Trocknen mit CaCl_2 einen Rückstand, der aus 400 ccm Benzin ($110-120^\circ$) und nach Aufarbeitung der Mutterlaugen 25.5 g derbe Kristalle vom Schmp. $58-64^\circ$ ergab. Zur Analyse wurde 2 mal aus Benzin ($80-90^\circ$) umkristallisiert. Schmp. $65.0-65.5^\circ$.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (282.1) Ber. C 55.34 H 3.22 Cl 25.14 N 4.97

Gef. C 55.44 H 3.53 Cl 25.28 N 5.14

m-Nitro-benzophenonbromid: 45 g *m*-Nitro-benzophenon und 100 g Phosphorpentabromid wurden 1 Stde. im Ölbad von 150° unter Rückfluß erhitzt, worauf das Phosphoroxybromid bei 74° (16 Torr) abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Eiswasser kräftig durchgeschüttelt wurde. Der Benzolextrakt ergab nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Behandeln mit Carboraffin einen beim Anreiben kristallisierenden Rückstand, der aus 400 ccm Benzin ($70-80^\circ$) umkristallisiert wurde (51 g, Schmp. $74-79^\circ$). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Benzin: hellgelbe, derbe Säulen oder feine Blättchen, Schmp. $74-76^\circ$. Zur Analyse wurde 20 Stdn. bei 65° i. Ölvak. über Paraffin getrocknet.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}_2$ (371.0) Ber. C 42.08 H 2.45 Br 43.08 N 3.78

Gef. C 42.32 H 2.51 Br 43.33 N 3.99

p-Nitro-benzophenonbromid: Aus *p*-Nitro-benzophenon und Phosphorpentabromid, wie beim *m*-Nitro-benzophenonbromid angegeben. Der Rückstand des Benzolextraktes lieferte aus 400 ccm Benzin ($80-90^\circ$) 47 g cremefarbene Kristalle, Schmp. $74-78^\circ$. Nach dem Umkristallisieren aus 2 mal 400 ccm und 1 mal 200 ccm Benzin konnten 29 g reine Substanz (Schmp. $82-83^\circ$) gewonnen werden. Aus den Mutterlaugen ließen sich weitere 10 g Bromid sowie 8 g *p*-Nitro-benzophenon gewinnen. *p*-Nitro-benzophenonbromid kristallisiert bei schnellem Abkühlen in hellgelben Nadelchen, bei langsamem in gelben, durchscheinenden Tafeln. Zur Analyse wurde bei 65° i. Ölvak. über P_2O_5 und Paraffin getrocknet.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}_2$ (371.0) Ber. C 42.08 H 2.45 Br 43.08 N 3.78

Gef. C 42.26, 42.12 H 2.45, 2.68 Br 43.34 N 3.54, 3.76

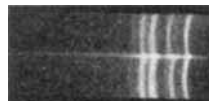
1,2-Bis-[m-nitro-phenyl]-1,2-diphenyl-äthylene (I): 20 g reines *m*-Nitro-benzophenonbromid wurden in 300 ccm trockenem (bereits vorher mit Quecksilber geschütteltem) Schwefelkohlenstoff mit 20 g Quecksilber kräftig auf der Maschine geschüttelt. Nach 2 bzw. 4 Stdn. haben wir nochmals je 20 g Hg nachgegeben und dann weitere 16 Stdn. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren ließ man die Lösung über eine Al_2O_3 -Säule laufen und dann das CS_2 abdampfen. Mit absol. Äthanol wurde der Rückstand durch Kristallisieren in 5 Fraktionen zerlegt (zusammen 2.75 g). Die ersten beiden Fraktionen (Schmp. $135-155^\circ$; 1.5 g) ergaben nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol das niedrigschmelzende, in Äthanol leichter lösliche Isomere A; Schmp. $156-157^\circ$. Zur Analyse wurde 8 Stdn. bei $110^\circ/10^{-3}$ Torr getrocknet.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (422.4) Ber. C 73.92 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.95 H 4.33 N 6.68

Die 5. Fraktion (Schmp. 183—188°; 0.6 g) schmolz nach 2maligem Umkristallisieren bei 188—189°: hochschmelzendes, in Äthanol schwerer lösliches *Isomeres B*. Zur Analyse wurde wie bei A getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_2O_4$ (422.4) Ber. C 73.92 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.85 H 4.44 N 6.76

Abbild. 13. Debye-Scherrer-Diagramm von
1.2-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1.2-diphenyl-äthlen
I A (unten) und I B (oben)



Eine Trennung des Äthylens in die Isomeren A und B war auch auf folgendem Wege möglich: Man ließ die über Al_2O_3 filtrierte alkohol. Lösung langsam eindunsten. Dabei schied sich A in derben Kristalldrusen und B in feinen Nadelchen ab. Durch Auslesen mit Pinzette und Lupe und anschließendes, 2maliges Umkristallisieren aus Äthanol wurden erhalten: *Isomeres A* vom Schmp. 153—156° und *Isomeres B* vom Schmp. 176—183°.

1.2-Bis-[p-nitro-phenyl]-1.2-diphenyl-äthlen (II): Eine Lösung von 20 g reinem *p*-Nitrobenzophenonbromid in 300 ccm trockenem (vorher mit Quecksilber geschütteltem) Schwefelkohlenstoff wurde mit 20 g Quecksilber auf der Maschine 16 Stdn. kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von weiteren 20 g Hg wurde das Schütteln 24 Stdn. fortgesetzt. Die filtrierte Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Al_2O_3 filtriert. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb ein roter Sirup zurück, der mit einigen hellen Kriställchen durchsetzt war und beim Kochen mit absol. Äthanol in ein helles Pulver übergang. Über Nacht schied sich noch mehr (schwerer lösliches) helles Pulver (Schmp. 181—185°) ab, neben massiven Drusen (Schmp. 152—156°). Durch fraktionierte Kristallisation des gesamten festen Materials aus absol. Äthanol wurden die dunkelgelben Blättchen des leichter löslichen *Isomeren A* (Schmp. 214—219°) und die gelben Nadelchen des schwerer löslichen *Isomeren B* (Schmp. 223—229°) erhalten. A wurde bis zum konstanten Schmp. 215—216° aus Äthanol umkristallisiert. Nach 20stdg. Trocknen bei 100° i. Ölvak. über P_2O_5 und Blaugel wurde (zur CH-Bestimmung mit V_2O_5) verbrannt.

$C_{26}H_{18}N_2O_4$ (422.4) Ber. C 73.92 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.64 H 4.49 N 6.75

Das *Isomere B* schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol konstant bei 228—229°. Es wurde wie A getrocknet und bei der CH-Bestimmung ebenfalls mit V_2O_5 verbrannt.

$C_{26}H_{18}N_2O_4$ (422.4) Ber. C 73.92 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.47 H 4.30 N 6.48

Butatriene

1.4-Bis-[m-nitro-phenyl]-1.4-diphenyl-butin-(2)-diol-(1.4): In eine aus 12 g Magnesium und 68 g Äthylbromid in 500 ccm Äther hergestellte Äthylmagnesiumbromid-Lösung wurde 24 Stdn. lang ein mäßiger Strom von Acetylen eingeleitet, das mit verd. Natronlauge und konz. Schwefelsäure gereinigt und mit $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet war. Zu dem gebildeten Acetylenbis-magnesiumbromid wurde nach Abdekantieren des Äthers eine Lösung von 22.7 g *m*-Nitrobenzophenon in 300 ccm Benzol in schneller Tropfenfolge und unter Umschütteln hinzugefügt. Der Ansatz blieb nach öfterem, kräftigem Umschütteln über Nacht stehen und wurde dann mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Nachdem die Benzollösung 24 Stdn. mit Na_2SO_4 und Carboraffin geschüttelt, dann über Al_2O_3 filtriert und schließlich das Benzol abdestilliert worden war, hinterblieb ein dunkelbrauner Sirup.

Durch Umlösen aus Benzin (70—80°)/Benzol-Gemischen (auch unter Zusatz von etwas Dioxan) konnte keine krist. Substanz gewonnen werden. Der ganze Sirup wurde 3mal

i. Hochvak. (Kugelrohr) destilliert, wobei das *Diol* bei einer Luftbadtemperatur von 130 bis 160° als farbloses Öl übergang.

$C_{28}H_{20}N_2O_6$ (480.5) Ber. C 69.99 H 4.20 N 5.83
Gef. C 70.36, 70.43 H 4.47, 4.32 N 5.67

Ob ein so destilliertes Präparat rein ist, muß trotz der einigermaßen stimmenden Analysen bezweifelt werden; denn die Umsetzung zum entspr. Butatrien verläuft mit viel schlechteren Ausbeuten als bei Verwendung des Rohproduktes. — Das Diol färbt sich bei Lichteinwirkung dunkelbraun.

1.4-Bis-[m-nitro-phenyl]-1.4-diphenyl-butatrien (III): Eine Lösung von 7.6 g sirupösem *Diol* (nicht dest. Rohprodukt) in 50 ccm Pyridin wurde mit einer Lösung von 6 g *Phosphortribromid* in 10 ccm Pyridin versetzt, nach 5 Min. in viel Wasser gegossen und mit Salzsäure neutralisiert. Der getrocknete, orangefarbene Niederschlag wurde in benzolischer Lösung über Al_2O_3 filtriert. Nach dem Eindampfen konnten 2.5 g (35 % d. Th.) Trien vom Schmp. 208–209° erhalten werden. Die Substanz ist in Wasser, Methanol, Äthanol unlöslich, in Hexan, Cyclohexan sehr schwer, in hochsiedendem Benzin etwas besser löslich. In aromatischen Kohlenwasserstoffen (Xylol, Toluol, Benzol) nimmt die Löslichkeit in der angegebenen Reihenfolge noch weiter zu. Verhältnismäßig gute Lösungsmittel sind Eisessig, Pyridin und Dimethylformamid. Am besten löst Aceton. Zur Analyse aus Eisessig umkristallisiert: Schmp. 208.5–209°.

$C_{28}H_{18}N_2O_4$ (446.4) Ber. C 75.32 H 4.06 N 6.28
Gef. C 75.20, 75.21 H 3.97, 4.24 N 6.51, 6.54

Beim Entwickeln des Chromatogramms (Al_2O_3) mit einem Gemisch 1:9 aus Benzol und Benzin (110–120°) erfolgte Zerlegung in 2 gelbe Zonen.

Trennung der Isomeren A und B des 1.4-Bis-[m-nitro-phenyl]-1.4-diphenyl-butatriens: In ein Glasrohr (Durchmesser 5 cm) wurde Al_2O_3 mit Benzin (120–130°) eingeschlamm und mit Benzin nachgewaschen, bis eine feste Säule von ca. 30 cm Länge entstanden war. Dann trug man, in 2 l Benzin gelöst, 50 mg des Butatriens (Schmp. 207°) auf und wusch mit 1 l Benzin nach. Entwickelt wurde mit ca. 13 l eines Toluol/Benzin-Gemisches (2:3). Die beiden Zonen (die gegen das Säuleninnere zu sackartig nach unten verschoben waren) mußten vorsichtig ausgeräumt werden. Die aus 4–5 Säulen erhaltenen Adsorbate wurden wieder mit Benzin angerührt, in eine Säule gefüllt und mit Aceton (p. a.) extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Acetons aus den (filtrierten!) Lösungen i. Vak., nochmaligem Filtrieren und 48 stdg. Aufbewahren bei –10° konnten die beiden Isomeren in kleinen Nadelchen erhalten werden. Die Ausbeuten an jedem Isomeren schwankten, je nachdem, wie weit es gelang, auch das Toluol mit abzudampfen, zwischen 5 und 15 mg pro Säule. Die reinsten Präparate dürften schätzungsweise noch ca. 20 % des anderen Isomeren enthalten haben.



Abbild. 14. Debye-Scherrer-Diagramm von
1.4-Bis-[m-nitro-phenyl]-1.4-diphenyl-butatrien
III A (unten) und III B (oben)

Die orangefarbenen Nadelchen des schneller wandernden Isomeren A waren stets kleiner als die von B. Schmp. 213–213.5°. R_s -Wert 0.017.

$C_{28}H_{18}N_2O_4$ (446.4) Ber. C 75.32 H 4.06 N 6.28 Gef. C 75.60 H 4.29 N 6.68

Das langsam wandernde Isomere B bildete hell orangefarbige bis gelbe Nadelchen, Schmp. 212–212.5° (Misch-Schmp. mit A: 210–211°). R_s -Wert 0.012.

$C_{28}H_{18}N_2O_4$ (446.4) Ber. C 75.32 H 4.06 N 6.28 Gef. C 75.11 H 4.14 N 6.56

Die R_f -Werte sind die gemittelten der an 10 Säulen bestimmten Einzelwerte. Die Lage der Lösungsmittelfront wurde aus dem Volumen des durchgeflossenen Lösungsmittels und dem Säulendurchmesser errechnet.

Die Trennung gelingt nur, wenn in der Dunkelkammer und möglichst schnell gearbeitet wird. Tageslicht darf nur für kurze Augenblicke zur Kontrolle des Trennungsvorganges benutzt werden; sonst ist nur Rotlicht gestattet. Zum Ausräumen der Zonen kann künstliches Licht nicht umgangen werden. Man benutzt es so schwach wie möglich. Beim Abdestillieren des Acetons wurden 60° nicht überschritten. Mehr als 5 Säulenausträge zusammen aufzuarbeiten lohnt nicht, weil (durch die lange Arbeitszeit bedingt) die erzielte Trennung schlecht oder in Frage gestellt werden kann.

Wahrscheinlich ist es auch möglich, die beiden Isomeren durch Kristallisation zu trennen. Es wurde beobachtet, daß beim langsamen Verdunsten (im zugedickten Erlenmeyer-Kolben) einer Lösung des Triens in Benzin (110–120°) nach ca. 1 Jahr außer orangegelben Nadelchen sich auch kleine, hochrote Drusen abgeschieden hatten. Letztere bestanden wahrscheinlich aus dem Isomeren A. Einmal wurde beim Umkristallisieren aus Eisessig ein Gemisch zweier Kristallarten erhalten. Unter dem Mikroskop konnten lange, nadelförmige Spieße und kurze, dicke, meist zu Kreuzen angeordnete Pyramiden beobachtet werden.

Wurden die KBr-Preßlinge, die zur Aufnahme der IR-Spektren der beiden Isomeren A und B dienten, je 10 Stdn. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so erfolgte keine Umlagerung der Isomeren. Die IR-Spektren vor und nach dem Belichten waren identisch.

1.4-Bis-[p-nitro-phenyl]-1.4-diphenyl-butan-(2)-diol-(1.4): Der Ansatz wurde, genau wie beim entspr. *m*-substituierten Diol (S. 1495) beschrieben, mit *p*-Nitro-benzophenon wiederholt.

Der mit 200 ccm Benzin (70–80°) und 10 ccm Dioxan verriebene Sirup wurde angeimpft und blieb 10 Tage stehen. (Die Impfkristalle wurden nach Filtrieren durch eine Al_2O_3 -Säule durch Verdunsten der Lösung erhalten.) Der durch beigemishtes Harz verklebte Kristallkuchen wurde mit 50 ccm Xylol ausgekocht (zurück blieb Fraktion 1); die dioxanhaltige Benzin- und die Xylol-Mutterlauge wurden zusammen auf 20 ccm eingengt und die ausgefallenen Kristalle mit der 1. Fraktion vereinigt. Erhalten wurden 8 g Rohprodukt, das z. T. bei ca. 100° und z. T. bei ca. 180° schmolz. Umkristallisieren aus 500 ccm Xylol lieferte 5 g sehr kleine, fast weiße, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, die z. T. bei 108–130°, in der Hauptsache jedoch bei 184–202° schmolzen. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemisch der *racem*- und *meso*-Form. Durch Aufarbeitung der Mutterlauge ließen sich weitere 2 g gewinnen. Zur Analyse wurde 18 Stdn. bei 95° i. Hochvak. über P_2O_5 und Paraffin getrocknet.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (480.5) Ber. C 69.99 H 4.20 N 5.83 Gef. C 69.70 H 4.33 N 6.03

1.4-Bis-[p-nitro-phenyl]-1.4-diphenyl-butatrien (IV): Zu 1 g krist. Diol in 10 ccm Pyridin wurde eine Lösung von 0.8 g Phosphortribromid in 2 ccm Pyridin gefügt. Nach 1 Min. schieden sich nadelförmige Kriställchen ab. Nach 5 Min. ließ man Wasser (10 ccm) zutropfen, verdünnte dann mit Wasser auf 90 ccm, saugte nach 2 Stdn. ab, wusch mit Wasser und trocknete. Ausb. 600 mg. Aus 50 ccm Dimethylformamid erhielt man 150 mg feine, rote Nadelchen, die nach dem Abkühlen auf –10° abgesaugt und bei 95° i. Hochvak. über P_2O_5 und Paraffin getrocknet wurden. Zers.-P. 249–250°. Die Mutterlauge enthielt noch ca. 300–400 mg Trien.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (446.4) Ber. C 75.32 H 4.06 N 6.28 Gef. C 75.30 H 4.10 N 6.22

Das Trien konnte durch Chromatographie nicht in die Isomeren getrennt werden. An Al_2O_3 (nach H. BROCKMANN, von E. MERCK; alkalisch, neutral, sauer von WOELM), an Fasertonerde, CaCO_3 , MgO und Puderzucker bildete sich mit verschiedenen Kombinationen

von Benzin, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Brombenzol, Pyridin und Aceton nur jeweils eine Zone aus.

Hexapentaene

1.6-Bis-[m-nitro-phenyl]-1.6-diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6): Aus 4.6 g Natrium und 6.1 g *1.4-Dichlor-butin-(2)* wurde in 100 ccm flüssigem Ammoniak Dinatrium-diacetylid⁸⁾ hergestellt, dem man eine Lösung von 22.7 g *m-Nitro-benzophenon* in 200 ccm Benzol sehr rasch zutropfen ließ. Nach 24 Stdn. erfolgte Zersetzung mit 12 g Ammoniumchlorid, Abdampfen des Ammoniaks und Zugabe von Wasser. Die mit Carboraffin und Na₂SO₄ behandelte benzol. Lösung hinterließ ein braunes, zähes Öl. Es wurde mit 200 ccm Benzin (110–120°) aufgeköcht und abdekantiert. Durch 4malige Wiederholung dieser Operation mit je 100 ccm Benzin konnte das Öl in Lösung gebracht werden. Aus sämtlichen Lösungen fiel wieder ein braunes (1. Fraktion) bis hellgelbes (5. Fraktion) Öl aus. Die Fraktionen 3 bis 5 waren nach ca. 3 Wochen zum überwiegenden Teil erstarrt. Nach Vereinigung und 2maligem Umkristallisieren aus Xylol ließen sich 4 g eines nicht ganz weißen, mikrokrist. Pulvers erhalten, Schmp. 86–93°. Zur Analyse wurde nochmals aus Xylol umkristallisiert und bei 50° i. Hochvak. über P₂O₅ und Paraffin getrocknet. Schmp. 86–92°.

C₃₀H₂₀N₂O₆ (504.5) Ber. C 71.42 H 4.00 N 5.55 Gef. C 71.40 H 4.23 N 5.25, 5.53

Lösungen von 1.6-Bis-[m-nitro-phenyl]-1.6-diphenyl-hexapentaen (V): Eine 1-proz. benzol. Lösung des Diols, die 0.2 % Pyridin enthielt, versetzte man mit einem Überschuß an *Phosphortribromid* in Benzol. Nach 5 Min. wurde mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Beim Chromatographieren an Al₂O₃ hinterließ die benzol. Lösung am Säulenanfang braune Zersetzungsprodukte. Die gereinigte Lösung ergab nach dem Abdestillieren des Benzols bei 20° i. Vak. einen roten Rückstand.

C₃₀H₁₈N₂O₄ (470.5) Ber. C 76.58 H 3.86 N 5.96 Gef. C 74.91 H 4.60 N 5.51

Wird die benzol. Lösung dieses Rückstandes erneut an Al₂O₃ chromatographiert, so werden folgende Zonen erhalten: eine schnell wandernde gelbe, eine nicht wandernde braune und dazwischen eine langsam wandernde blauviolette. Nach genügend langer Versuchsdauer spaltete die violette in 2 Zonen auf. Diese wurden gemeinsam eluiert.

Die Analyse des vom Benzol befreiten und bei 90° i. Vak. über P₂O₅ getrockneten Rückstandes der gelben Zone ergab:

C₃₀H₁₈N₂O₄ (470.5) Ber. C 76.58 H 3.86 N 5.96 Gef. C 76.77 H 4.71 N 6.19, 5.77

Die UV-Spektren der gelben (Maxima bei 435 und 495 mμ) und der violetten Zone (Maxima bei 450 und 560 mμ) zeigen, daß nur die gelben Lösungen das gesuchte Hexapentaen enthielten.

Versuche, das Hexapentaen auf chromatographischem Wege in 2 Isomere zu zerlegen, blieben erfolglos. An Al₂O₃ (nach H. BROCKMANN, von E. MERCK; alkalisch, neutral, sauer von WOELM), an Fasertonerde, CaCO₃, MgO und Puderzucker bildete sich mit verschiedenen Kombinationen von Benzin, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Brombenzol, Pyridin und Aceton jeweils nur eine Zone aus.

1.6-Bis-[p-nitro-phenyl]-1.6-diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6): Das Dinatriumsalz des Diacetylens wurde aus 9.2 g Natrium und 12.3 g *1.4-Dichlor-butin-(2)* in 500 ccm flüssigem Ammoniak hergestellt⁸⁾. Nach dem Zufügen von 45.4 g *p-Nitro-benzophenon* in 500 ccm Benzol blieb der Ansatz 24 Stdn. stehen; dann wurde mit 24 g Ammoniumchlorid versetzt. Das Ammoniak ließ man abdampfen und fügte Wasser hinzu. Die Hauptmenge des in Wasser nicht und in Benzol schlecht löslichen Diols blieb im Rückstand. Dieser wurde in Pyridin

aufgenommen, vom Katalysator abfiltriert und mit der Pyridinlösung des aus dem Benzol-extrakt erhaltenen Rückstandes vereinigt. Nach dem Schütteln mit Carboraffin und Filtrieren über Al_2O_3 wurde das Pyridin abdestilliert und der beim Anreiben kristallisierende Rückstand aus 3 l Xylol umkristallisiert. Nach Aufarbeitung der mit Carboraffin behandelten Mutterlauge wurden insgesamt 19.2 g Diol in kurzen, mikroskopisch kleinen Nadelchen erhalten. Schmp. 208–215°. Zur Analyse wurden 5 g Substanz aus 400 ccm Xylol umkristallisiert. Je nach Erhitzungsgeschwindigkeit beginnen die Kristalle zwischen 209 und 213° unter Dunkelfärbung zu schmelzen. Das Schmelzintervall beträgt ca. 5–8°. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch der *meso*- und *racem*-Form vor.

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (504.5) Ber. C 71.42 H 4.00 N 5.55
Gef. C 71.54, 71.42 H 4.19, 3.95 N 5.61, 5.86

Lösungen von 1.6-Bis-[p-nitro-phenyl]-1.6-diphenyl-hexapentaen (VI): 1 g Diol haben wir in 50 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und 0.5 ccm in Pyridin gelöstes Phosphortribromid tropfenweise hinzugefügt. Nach 5 Min. ließ man vorsichtig 1 ccm Wasser zutropfen und dekantierte vom ausgefallenen Harz ab. Zur Mutterlauge gab man weiter tropfenweise ganz langsam Wasser, bis sich reichlich rote Nadelchen (Ausb. ca. 20 % d. Th.) abgeschieden hatten. Sie konnten nicht umkristallisiert werden. Sie wurden mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen und bei 50° i. Hochvak. 24 Stdn. über P_2O_5 getrocknet (a).

Wurden die Nadelchen vor dem Waschen noch 2 mal aus Pyridin mit Wasser gefällt und sonst wie oben behandelt, so blieb immer noch ein Verbrennungsrückstand (b).

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (470.5) Ber. C 76.58 H 3.86 N 5.96 Rückstand

a) Gef. C 68.23 H 4.43 N 7.71 3.09

b) Gef. C 71.29 H 3.72 N 5.69 1.87

Die für die chromatographischen Versuche und zur Messung des Absorptionsspektrums benötigten reinen Benzollösungen wurden, wie beim *m*-Hexapentaen beschrieben, dargestellt.

Es gelang nicht, das *p*-Hexapentaen in Isomere zu zerlegen. Es wurde an Al_2O_3 (nach H. BROCKMANN, von E. MERCK; alkalisch, neutral, sauer von WOELM), an Fasertonerde, CaCO_3 , MgO und Puderzucker chromatographiert. Mit den verschiedensten Kombinationen von Benzin, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Brombenzol, Pyridin und Aceton bildete sich nur jeweils eine Zone aus.

Bis-(2-nitro-diphenyl)-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6): Aus 57.2 g Äthylbromid und 8.4 g Magnesiumspänen in 100 ccm Äther stellten wir eine Grignard-Lösung her, der wir eine Lösung von 13 g Diacetylen in 250 ccm Äther zutropfen ließen. Das zähflüssige Öl des Diacetylen-dimagnesiumbromids trugen wir, ohne es lange der Luft auszusetzen, in eine 60° warme Lösung von 29 g 2-Nitro-fluorenol in 2800 ccm trockenem Anisol ein. In beiden Gefäßen war die Luft durch Stickstoff verdrängt. Die Ketonlösung wurde während des Eintragens und dann noch 2 Stdn. gerührt. Nach 12stdg. Stehenlassen zersetzten wir durch Schütteln mit einer Mischung aus 1500 ccm verd. Schwefelsäure und 800 g Eis. Nach 20stdg. Schütteln mit Aktivkohle und Na_2SO_4 war die anfangs braune Anisol-Lösung dunkel orange-gelb. Sie wurde i. Vak. auf 100 ccm eingeengt und der abgenutzte Kristallbrei mit 10 ccm Methanol gewaschen. Das braune, fein pulverisierte Rohprodukt (16 g) kochten wir 2 mal mit je 800 ccm Benzol, in dem das Nitrofluorenol leichter löslich ist als das Diol, einige Minuten auf und saugten heiß ab. Wir erhielten 5.2 g rohes, noch hellbraunes Diol und 7.5 g unverändertes Nitrofluorenol. Das rohe Diol wurde in 200 ccm Dioxan gelöst und mit Aktivkohle 14 Stdn. geschüttelt. Die nach dem Einengen auf 75 ccm erhaltenen Kristalle wurden 3 mal aus Dioxan umkristallisiert und bei 56°/18 Torr über P_2O_5 getrocknet. Die Ausb. von 2.1 g konnte durch Aufarbeitung der Mutterlauge auf 2.6 g erhöht werden. Die

bläßgelben Blättchen enthalten 2 Moll. Kristalldioxan, färben sich ab 264° dunkel, sintern bei 278°, um bei 284–285° zu schmelzen.

$C_{30}H_{16}N_2O_6 \cdot 2C_4H_8O_2$ Ber. C 67.45 H 4.77 N 4.14
(676.3; 2 Moll. Dioxan) Gef. C 67.62, 67.43 H 4.57, 4.81 N 4.19, 4.32

Trocknet man 8 Stdn. bei 140°/18 Torr, so färbt sich die Substanz etwas kräftiger gelb und gibt das Kristalldioxan ab. Der Schmp. ändert sich dabei nicht.

$C_{30}H_{16}N_2O_6$ (500.4) Ber. C 72.00 H 3.22 N 5.60
Gef. C 72.27, 72.48 H 3.39, 3.37 N 5.76, 5.63

Lösung von Bis-[2-nitro-diphenyl]-hexapentaen (VII): 200 mg kristalldioxanhaltiges Bis-[2-nitro-diphenyl]-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) wurden in 10 ccm wasserfreiem Pyridin warm gelöst und mit 750 ccm trockenem Benzol (p.a.) verdünnt. Dieser Lösung ließen wir unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff eine 10-proz. Lösung von Phosphortribromid in Benzol zutropfen, bis sich die rote Farbe nicht weiter vertiefte. Nach Zusatz von weiteren 200 ccm Benzol wurde mit verd. Salzsäure (3mal 100 ccm), Wasser (100 ccm), gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung (2mal 100 ccm) und wieder Wasser (2mal 100 ccm) gewaschen, 13 Stdn. mit Na_2SO_4 getrocknet und über Al_2O_3 (6 cm lange Säule, 5 cm Durchmesser) filtriert und mit Benzol eluiert. Wir erhielten 1230 ccm einer benzol. Lösung, die 5.5 mg (4% d. Th.) Hexapentaen enthält. Die Konzentration dieser Lösung wurde in einem Dubosq-Kolorimeter durch Vergleich mit einer Lösung von Bis-diphenyl-hexapentaen in Benzol bestimmt. Absorptionsbanden: 554, 520, 466 m μ .

JOACHIM DONAT und ERNST CARSTENS

Über die Umsetzung von Theophyllin mit Crotylbromid

Aus dem Forschungslaboratorium des VEB Chemische Werke Radebeul
(Eingegangen am 31. Januar 1959)

Aus Theophyllin und Crotylbromid wird *nicht* 7-, sondern 8-Crotyl-theophyllin erhalten, das zum 8-Crotyl-coffein methyliert und zum 8-n-Butyl-theophyllin hydriert wird. Die Dibrombutylderivate werden beschrieben.

Wenn man Theophyllin in Gegenwart säurebindender Mittel mit Alkylhalogeniden, auch solchen ungesättigter Natur wie Allylbromid, umsetzt, so treten die Alkylreste bekanntlich in die 7-Stellung ein. In analoger Weise wurde schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium aus Theophyllin und Crotylbromid in wäßrig-natronalkalischer Lösung eine Verbindung der Bruttoformel $C_{11}H_{14}N_4O_2$ gewonnen und für das erwartete 7-Crotyl-theophyllin gehalten. Es zeigte sich nun, daß diese in Wasser schwer lösliche Verbindung schon in der Kälte sehr leicht von verdünnten Alkalilaugen gelöst wird, demnach eine saure Gruppe enthalten muß. Mit Dimethylsulfat geschüttelt, scheiden diese alkalischen Lösungen eine neue, nun in Alkalilaugen unlösliche Verbindung aus, die eine Methylgruppe mehr enthält als das Ausgangsmaterial.