

# Spektrometrische Untersuchungen an Kohlenwasserstoffen der Terphenylreihe und verwandten Verbindungen.

Von

**J. Derkosch und F. Langer.**

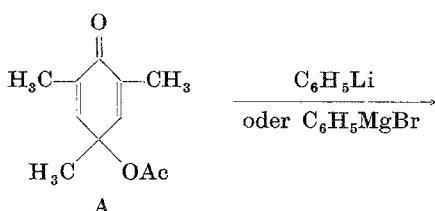
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

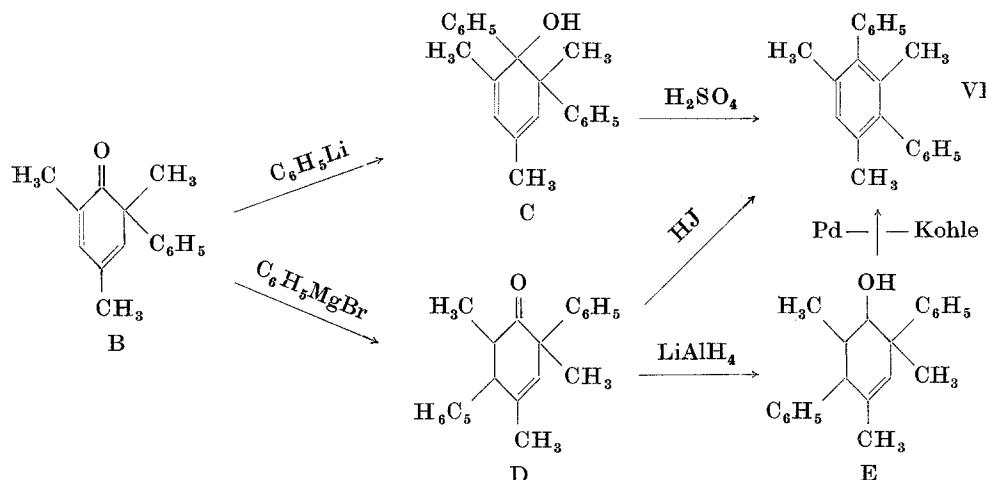
Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. September 1955.)

Es werden von den drei isomeren Terphenylen und einigen am mittleren Benzolkern dreifach methylierten Derivaten die UV-Absorptionsspektren in alkoholischer Lösung und die IR-Spektren im festen Zustand gemessen. Aus den UV-Spektren werden Vorstellungen über den räumlichen Bau dieser Kohlenwasserstoffe abgeleitet und im besonderen die Verhältnisse am m-Terphenyl genauer diskutiert. Der Vergleich der Vorstellungen hinsichtlich der Konstellation der Moleküle, die einerseits aus Lösungsspektren, anderseits aus röntgenographischen Daten des festen Zustandes abgeleitet wurden, erscheint bei einfach gebauten Kohlenwasserstoffen vom Typus der hier untersuchten oder z. B. der Stilbene zulässig zu sein. Bei den IR-Spektren konnten Angaben über die  $\gamma$ -Frequenzen substituierter Benzolderivate vervollständigt werden.

Umsetzungen von 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat (A) mit Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid führen zu Verbindungen, die unter Wasserabspaltung und Umlagerung zum Trimethyl-m-terphenyl VI führen. Schwierigkeiten bei der Konstitutionsaufklärung des Kohlenwasserstoffes waren für uns der Anlaß, uns näher mit den UV- und IR-Spektren der Terphenyle und einiger Methylsubstitutionsprodukte zu befassen.





Der Verlauf der Reaktion sowie die Konstitution der dabei auftretenden Verbindungen B bis E wurden durch *F. Wessely* und Mitarb.<sup>1</sup> aufgeklärt. Über die IR-Spektren dieser Stoffe, welche bei diesen Untersuchungen eine wertvolle Stütze darstellten, wird im Anhang dieser Arbeit berichtet werden.

Die UV-Absorptionsspektren von o-, m- und p-Terphenyl waren schon einige Zeit bekannt, ein uneinheitliches Bild des Spektrums von o-Terphenyl<sup>2</sup> in der Literatur bewog uns aber, die Spektren nochmals zu messen. Darüber hinaus fand sich lediglich eine kurze Angabe über ein 1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-benzol<sup>3</sup>. Die von uns untersuchten Trimethylterphenyle (mit den Methylgruppen am mittleren Kern) waren bislang nicht bekannt. Die Spektren wurden in 96%igem Alkohol aufgenommen, sie sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. In der Tabelle 1 sind die Maxima der Verbindungen (einschließlich der nicht von uns untersuchten Verbindung VIII) angeführt. Kursiv gedruckte Zahlen bei der Wellenzahlenangabe bedeuten verdeckte Maxima (Inflexionen).

In Übereinstimmung mit bereits bekannten Arbeiten<sup>4</sup> zeigt das p-Terphenyl (III) ein stark ausgeprägtes Maximum bei  $35900\text{ cm}^{-1}$ . Dieses ist gegenüber jenem von Diphenyl<sup>5</sup> infolge des Hinzukommens

<sup>1</sup> *F. Wessely, L. Holzer, F. Langer, E. Schinzel und H. Vilcsek, Mh. Chem.* **86**, 831 (1955).

<sup>2</sup> *L. W. Pickett, G. F. Walter und H. France, J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2296 (1936). — *G. P. Mueller und D. Pickens, ibid.* **72**, 3626 (1950).

<sup>3</sup> *A. C. Cope, E. L. Wick und F. S. Fawcett, J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 6156 (1954).

<sup>4</sup> *R. N. Jones, Chem. Rev.* **32**, 1 (1943).

<sup>5</sup> *M. H. Beeby, F. G. Mann und E. E. Turner, J. Chem. Soc. London* **1950**, 1923.

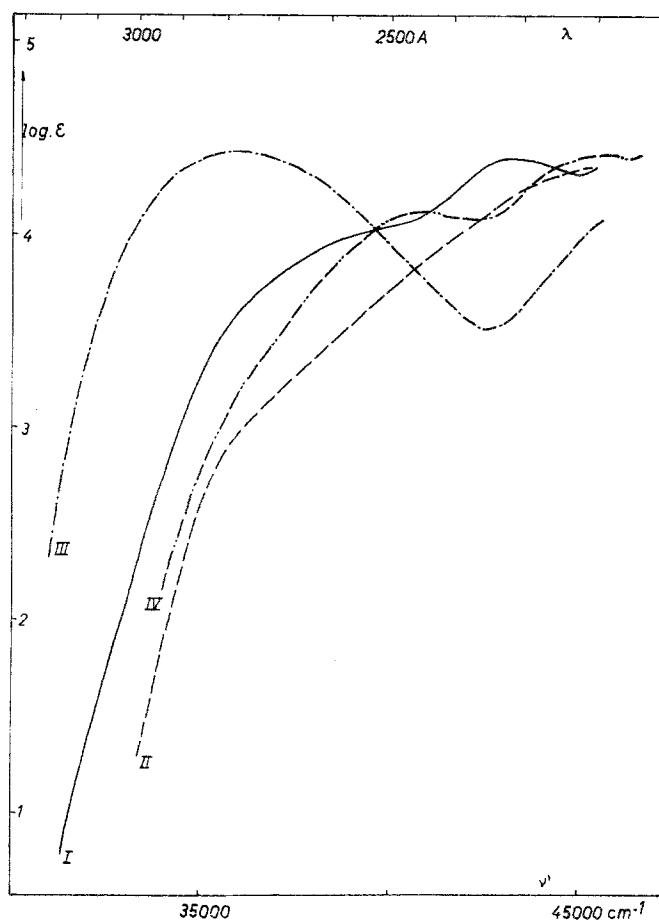
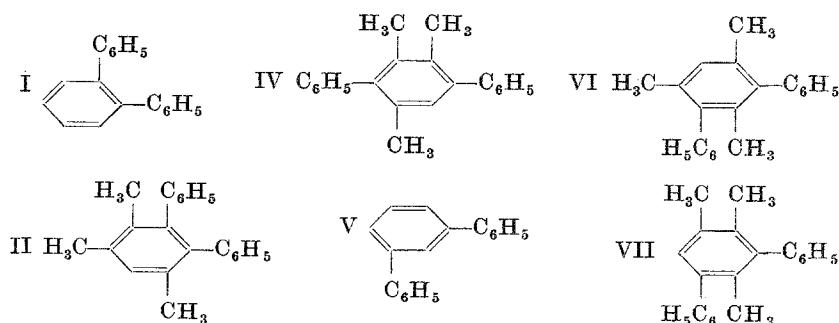


Abb. 1. UV-Spektren von Terphenylen.  
 I o-Terphenyl,  
 II 1,2,4-Trimethyl-5,6-diphenyl-benzol,  
 III p-Terphenyl,  
 IV 1,2,4-Trimethyl-3,6-diphenyl-benzol.



eines dritten Benzolringes und des ebenen Baues<sup>6</sup> sowie der damit verbundenen Erhöhung der Resonanzenergie stark bathochrom verschoben.

Das o-Terphenyl I zeigt gegenüber III ein stark hypsochrom verschobenes Maximum, was auf den röntgenographisch bewiesenen, nicht ebenen Bau des Moleküls<sup>7</sup> zurückgeführt werden muß. Polare Grenz-

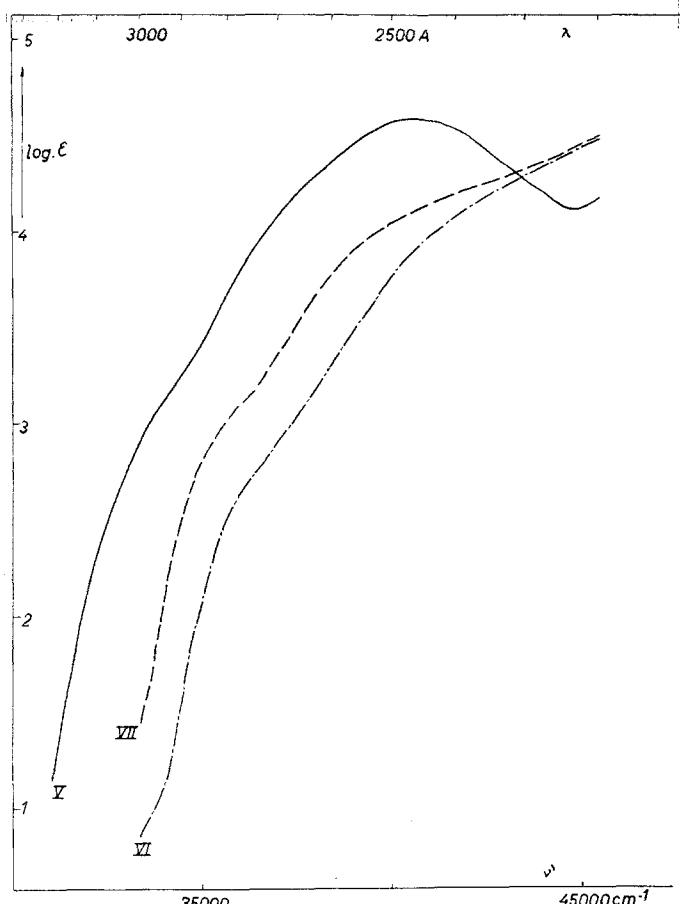
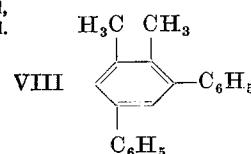
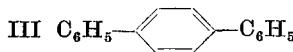


Abb. 2. UV-Spektren von Terphenylen.

V m-Terphenyl,

VII 1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzol,

III 1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-benzol.



<sup>6</sup> L. W. Pickett, Nature 131, 513 (1933).

<sup>7</sup> C. J. B. Clews und K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 611, 493 (1937).

strukturen, wie sie von *Allen* und *Burnes* angenommen werden<sup>8</sup>, können keine wesentliche Rolle spielen, da die Konjugation von Doppelbindungen erst bei ebenem Bau voll in Erscheinung tritt.

Tabelle 1.

	Hauptbande				Nebenbande	
	$\nu'_{\text{max}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{\text{max}}$	$\nu'_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	$\nu'_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
I	43 200	26 500	39 900	11 500	—	—
II	45 000	24 500	—	—	36 000	1000
III	35 900	29 000	—	—	—	—
IV	45 600	29 000	40 800	14 000	36 000	1600
V	40 500	39 800	—	—	34 400	1750
VI	42 500	16 000	—	—	36 400	580
VII	41 500	16 000	—	—	36 100	1300
VIII	40 500	51 400	—	—	—	—

Vom m-Terphenyl (V) war bereits bekannt, daß es gegenüber dem Diphenyl ein Maximum an praktisch der gleichen Stelle zeigt, aber der  $\epsilon$ -Wert etwa doppelt so groß ist. Es wird dies von *Jones*<sup>4</sup> mit der nur über 2 Ringe möglichen Konjugation erklärt, so daß sich das Spektrum des m-Terphenyls aus zwei Diphenylsystemen superponiert. Messungen an m-Poly-phenylen<sup>9</sup> stützen diese Ansicht. Ungeklärt bleibt dabei die Frage, ob das m-Terphenyl eben gebaut sei oder nicht. Es wäre unebener Bau denkbar, da das symmetrische Triphenylbenzol nach röntgenographischen Untersuchungen<sup>10</sup> nicht eben gebaut ist. Wir nehmen jedoch aus zwei Gründen einen ebenen Bau von V an. Wären erstens die drei Ringe, also auch jeweils zwei Ringe nicht coplanar, so müßte das Maximum von V gegenüber dem von Diphenyl hypsochrom verschoben sein. Nicht eben gebaute (o-, o'-substituierte) Diphenyle zeigen den erwarteten hypsochromen Effekt<sup>11</sup>. Außerdem wäre die Additivität der Extinktionen nicht so gut erfüllt. Als zweite Stütze möchten wir folgende Überlegung anführen. Die Coplanarität zweier benachbarter Ringe im m-Terphenyl könnte nur durch eine Überlappung der o-ständigen H-Atome an zwei benachbarten Ringen aufgehoben werden. Die Position dieser H-Atome zum Ring bzw. zueinander kann aber kaum verschieden von jener im p-Terphenyl sein, zumal der Abstand der beiden verknüpften

<sup>8</sup> C. F. H. Allen und D. M. Burnes, J. Org. Chem. 14, 175 (1949).

<sup>9</sup> A. E. Gillam und D. H. Hey, J. Chem. Soc. London 1939, 1170.

<sup>10</sup> B. P. Orelkin und K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 144, 630 (1934). — K. Lonsdale, Z. Kristallogr. 97, 91 (1937).

<sup>11</sup> M. T. O. Shaughnessy und W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2906 (1940).

Ring-C-Atome im Diphenyl  $1,48 \text{ \AA}^{12}$ , im p-Terphenyl ebenfalls  $1,48 \text{ \AA}^{13}$  beträgt und auch im m-Terphenyl nicht wesentlich von diesem Wert verschieden sein wird. Es ist daher eine Überlappung der beiden in Frage stehenden H-Atome im m-Terphenyl recht unwahrscheinlich.

Das Trimethyl-p-terphenyl IV zeigt nun gegenüber dem p-Terphenyl eine starke hypsochrome Verschiebung, ähnlich dem o-Terphenyl. Die Verdrehung und damit Störung der Konjugation ist in beiden Fällen etwa von gleicher Größe und die Lage der kurzweligen Hauptmaxima ähnlich. Daß kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Grad der Verdrehung und der Lage dieses Maximums besteht — wie dies etwa bei Stilbenderivaten der Fall ist<sup>13</sup> —, geht aus der kürzerwelligen Lage der Absorption des Trimethyl-o-terphenyls II gegenüber jener des o-Terphenyls hervor. Obwohl der Einbau von drei Methylgruppen modellmäßig (an den *Stuart-Brieglebschen* Modellen) an den räumlichen Verhältnissen nichts ändert, muß man den Methylgruppen einen gewissen Einfluß zuschreiben. Dies geht sowohl aus dem erwähnten Spektrum von II (gegenüber I), als auch aus jenem der Verbindungen VI und VII hervor. Die Absorption von VI liegt dabei kurzwelliger als jene der Verbindung VII. Es ist also, ohne daß dafür eine Erklärung gegeben werden kann, von Bedeutung, ob beide Benzolkerne von zwei wie bei VI oder nur einer von zwei Methylgruppen umgeben ist.

Auffallend ist bei den Spektren das Auftreten einer relativ schwachen Nebenbande, die, verdeckt, nur als Inflexion auftritt und in ihrer Lage und Stärke dem Mesityl- bzw. Pseudocumol-Chromophor, repräsentiert durch den mittleren Ring, entspricht. Für diese Annahme spricht der Umstand, daß die Lage der Inflexion etwa jenen Chromophoren entspricht und daß auch das Pseudocumol eine Absorptionsverschiebung zu kleineren Wellenzahlen gegenüber dem Mesitylen von etwa gleichem Ausmaß zeigt. Auch der Intensitätsunterschied (rund der Faktor 2) entspricht jenem bei beiden Grundkohlenwasserstoffen<sup>14</sup>. Der Ursprung der Inflexion im m-Terphenyl bleibt ungeklärt. Auch das o-Terphenyl zeigt eine wenn auch unsichere Inflexion bei längeren Wellen, deren Ursprung ebensowenig wie beim m-Terphenyl zu klären ist.

Die IR-Spektren von o-, m- und p-Terphenyl wurden bisher von *Cannon* und *Sutherland* (im folgenden mit *C. u. S.* angeführt)<sup>15</sup> sowie von *Barnes* und Mitarbeitern (*B., G. u. L.*)<sup>16</sup> gemessen. Die letztgenannten Autoren haben die Spektren nur im Bereich von  $1050$  bis  $1800 \text{ cm}^{-1}$

<sup>12</sup> *J. Dhar*, *J. Indian Phys.* **7**, 43 (1932).

<sup>13</sup> *J. Derkosc* und *G. Friedrich*, *Mh. Chem.* **84**, 1146 (1953).

<sup>14</sup> *E. Steurer*, *Z. physik. Chem.*, Abt. B **30**, 157 (1935).

<sup>15</sup> *C. G. Cannon* und *G. B. B. M. Sutherland*, *Spectr. Chim. Acta* **4**, 373 (1951).

<sup>16</sup> *R. B. Barnes*, *R. C. Gore*, *U. Liddel* und *V. Z. Williams*, *Infrared Spectroscopy*. New York: Reinhold Publ. 1944.

gemessen, also vor allem nicht im Gebiet der  $\gamma$ -Frequenzen. Bei *C.* u. *S.* erstreckt sich der Meßbereich von 600 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$ , jedoch ist die Aufnahmetechnik nicht einheitlich, die Auflösung im langwelligen Gebiet offenbar nicht sehr gut, möglicherweise manchmal die Schichtdicke zu groß. Wir haben auch diese drei Substanzen erneut aufgenommen. Substituierte Terphenyle wurden im IR-Gebiet bisher überhaupt nicht gemessen. Die IR-Spektren der Verbindungen I bis VII sind in der Abb. 3 wiedergegeben.

Beim o-Terphenyl stimmen unsere Spektren leidlich mit jenen von *C.* u. *S.* überein, die Auflösung dürfte bei uns besser gewesen sein. Bei *B.*, *G.* u. *L.* wird bei etwa 1700  $\text{cm}^{-1}$  eine mittelstarke Bande angegeben, die weder *C.* u. *S.* noch wir auch nur schwach angedeutet finden.

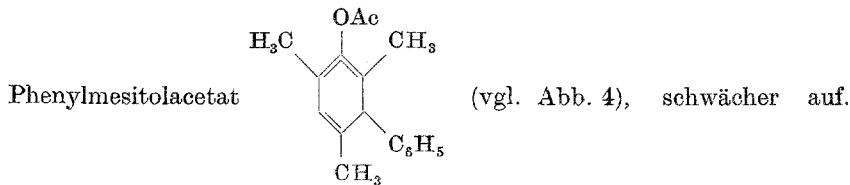
Beim m-Terphenyl ist das von uns vermessene Spektrum besonders im Gebiet 800 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  bandenreicher als bei *C.* u. *S.*, was vielleicht auf den verschiedenen Aggregatzustand zurückzuführen ist. Auch gegenüber *B.*, *G.* u. *L.* bestehen sowohl mit *C.* u. *S.* als auch mit uns Diskrepanzen.

Die Übereinstimmung beim p-Terphenyl ist zwischen unseren Messungen und jenen von *C.* u. *S.* wieder leidlich gut, etwas besser mit *B.*, *G.* u. *L.*.

Während *B.*, *G.* u. *L.* keine Schlüsse aus ihren Spektren ziehen, weisen *C.* u. *S.* kurz auf die Mono- bzw. Disubstitutionsregelmäßigkeiten hin, die Bandengebiete 1000 bis 1100 und 1500 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  werden kurz erwähnt.

In der Tabelle 2 haben wir die zumindest einigermaßen gesicherten Bandenzuordnungen zusammengestellt. Aus der Tabelle geht hervor, daß sich die Out-of-plane-Schwingungen ( $\gamma$ -Frequenzen) der H-Atome den verschieden substituierten Benzolkernen mit recht großer Sicherheit zuordnen lassen.

Die Lage der Monosubstitutionsbanden sowie der Disubstitutionsbanden stimmen mit den Angaben von *C.* u. *S.*<sup>15</sup> sowie mit jenen von *Dannenberg* und Mitarb.<sup>17</sup> recht gut überein. Nur wenige Angaben finden sich in der Literatur über das Gebiet von 1000 bis 1100  $\text{cm}^{-1}$ , in dem bei allen untersuchten Verbindungen mittelstarke Banden liegen, die unserer Meinung nach charakteristisch für einen monosubstituierten Benzolring sind. Die Banden zeichnen sich durch große Lagebeständigkeit aus. Charakteristisch für die hier untersuchten Verbindungen scheint die mittelstarke Intensität dieser Banden zu sein, sie tritt in anderen Verbindungen mit monosubstituierten Benzolringen, wie z. B.



<sup>17</sup> *H. Dannenberg, U. Schiedt und W. Steidle, Z. Naturforsch. 8 b, 269 (1953).*

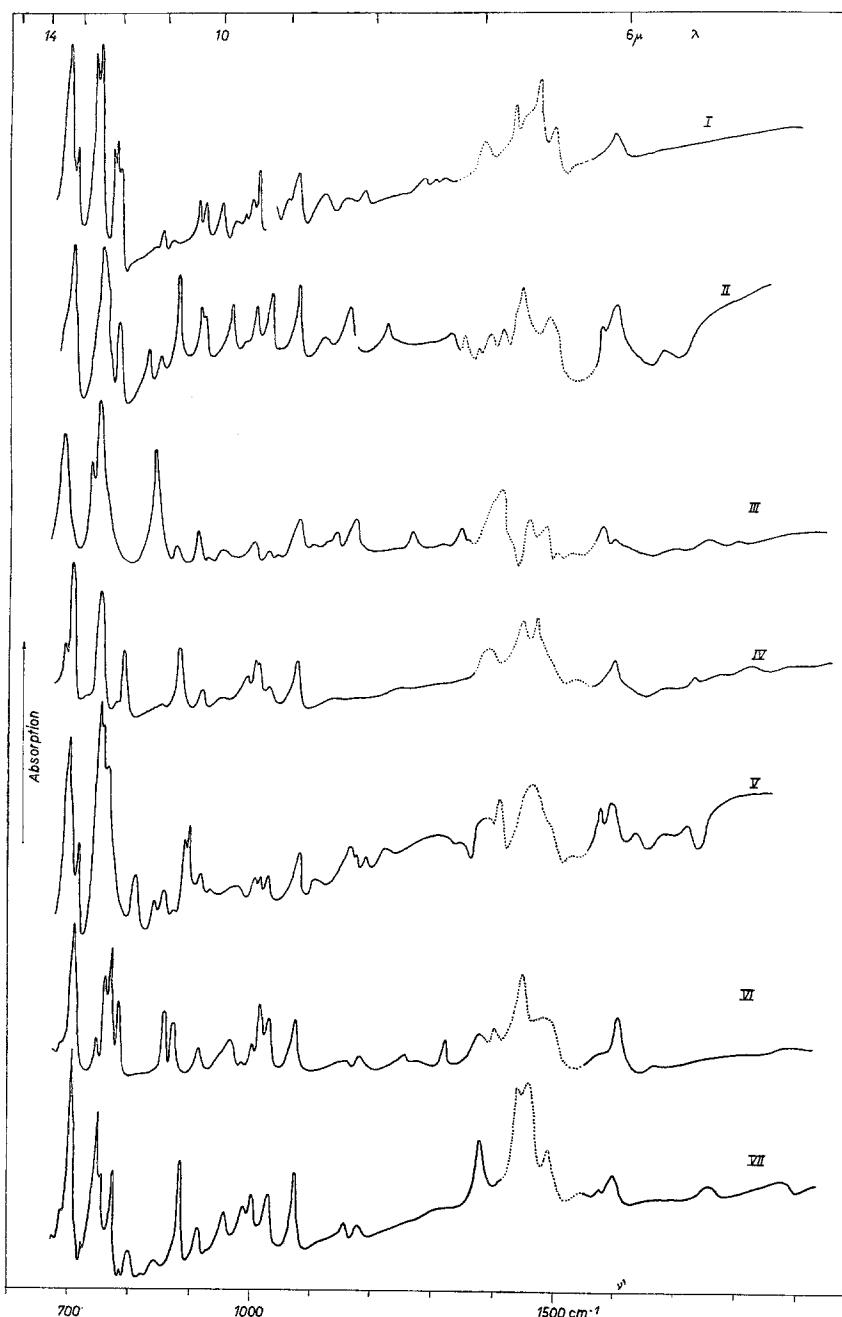


Abb. 3. IR-Spektren von Terphenylen.

<i>I</i>	o-Terphenyl,	<i>V</i>	m-Terphenyl,
<i>II</i>	1,2,4-Trimethyl-5,6-diphenyl-benzol,	<i>VI</i>	1,3,5-Trimethyl-2,4-diphenyl-benzol,
<i>III</i>	p-Terphenyl,	<i>VII</i>	1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenyl-benzol,
<i>IV</i>	1,2,4-Trimethyl-3,6-diphenyl-benzol,		

Auch bei den eingangs erwähnten *Grignard*-Umsetzungsprodukten tritt diese Bande häufig nur schwach auf, wie dies auch in der Literatur angegeben ist<sup>16</sup>.

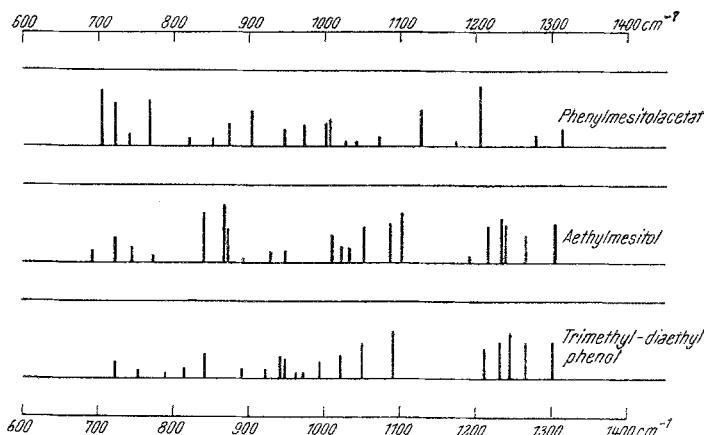
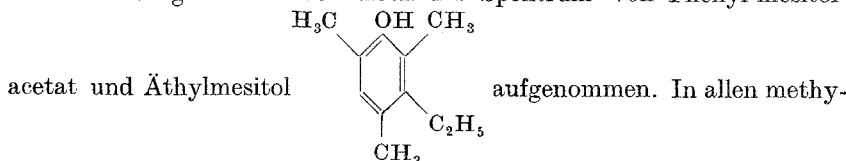


Abb. 4. IR-Spektren penta- und hexasubstituierter Benzolderivate.

Tabelle 2.

	Out-of-plane-Schwingungen der										C=C-Schwingungen
	Monosubstitution			Disubstitution			Penta-substitution				
	o	m	p	o	m	p	o	m	p	o	p
I	699	740	1072	750	(1119)	—	—	—	—	1495	1596
II	702	750	1072	—	—	—	—	876	—	1500	1600
III	690	748	1076	—	—	—	839	—	—	1485	1592
IV	702	749	1072	—	—	—	—	—	880	1485	1597
V	699	749	1078	—	—	712?	762	—	—	1495	1590
VI	707	770	1073	—	—	—	—	—	872	1487	1602
VII	702	746	1072	—	—	—	—	—	882	1490	1598

Über die Pentasubstitutionsbande finden sich nur wenige Angaben in der Literatur<sup>17</sup>, da solche Produkte selten bearbeitet wurden. Wir haben zu Vergleichszwecken noch das Spektrum von Phenyl-mesitol-



dem ebenfalls zu Vergleichszwecken aufgenommenen Spektrum des Trimethyl-diäthyl-phenols fehlt. Auch in einer von uns untersuchten Verbindung, der mit großer Sicherheit die Struktur eines Phenylchlor-mesitylens zukommt, tritt eine Bande bei  $880 \text{ cm}^{-1}$  auf. Dieser Bereich ist nur wenig verschieden von jenem, wie ihn *Dannenberg* und Mitarb.<sup>17</sup> für die Pentasubstitution angeben ( $867$  bis  $875 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach den gleichen Autoren liegt die Out-of-plane-Schwingung 1,2,3,5-tetrasubstituierter Benzolringe bei  $868$  bis  $885 \text{ cm}^{-1}$ . Eine kritische Unterscheidung dieses Substitutionstypus von der Pentasubstitution ist demnach nicht möglich.

Das Gebiet der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen fiel für die Untersuchungen aus, da in Nujol aufgenommen wurde.

Das Bild im Gebiet der  $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen ist nicht einheitlich, wie aus Abb. 5 zu ersehen ist. Man entnimmt daraus, daß sich zwei Bandenreihen — bei etwa  $1500$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  — durch die Reihe der Verbindungen ziehen lassen. Die Intensitäten sind stark verschieden, häufig deutet nur eine Schulter auf eine Bande hin (solche sind strichiert eingezeichnet). Die deutlich ausgeprägte Bande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , die nahezu lagekonstant ist — was wahrscheinlich auf die analoge Konstitution der Verbindungen zurückzuführen ist — (das gleiche gilt auch für einige andere Banden), tritt bei allen hier untersuchten Verbindungen der Terphenylreihe auf. Bei der Mehrzahl der Verbindungen tritt bei  $1570$  bis  $1575 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande mit stark wechselnder Intensität auf, die nach *Bellamy*<sup>18</sup> stark vom Aggregatzustand und der Präparationstechnik abhängt. Die dritte, der aromatischen Struktur der Terphenyle zukommende Bande bei  $1480$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$  tritt häufig nur als Inflexion auf, ändert sich der Intensität nach nicht simultan mit der  $1600 \text{ cm}^{-1}$ -Bande und läßt keinen Rückschluß auf den Substitutionstypus zu. Es gibt außerdem im Gebiet von  $1000$  bis  $1100 \text{ cm}^{-1}$  eine Reihe von Banden, die gemeinsam in allen sieben Terphenylen auftreten. Sie scheinen jedoch uncharakteristisch zu sein.

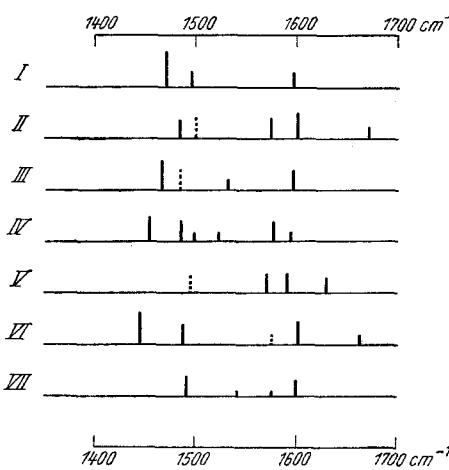


Abb. 5. IR-Spektren von Terphenylen; Gebiet der  $\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen.

<sup>18</sup> *L. J. Bellamy, IR-Spectra of Complex Molecules.* London: Methuen u. Co. 1954.

Infolge der Aufnahmetechnik wurde auch das Gebiet der  $\nu\text{-H}$ -Schwingungen nicht näher untersucht.

Die Darstellung und Reinigung der Präparate II, IV, VI und VII wird an anderer Stelle beschrieben<sup>19</sup>. Die drei Terphenyle waren Handelsprodukte

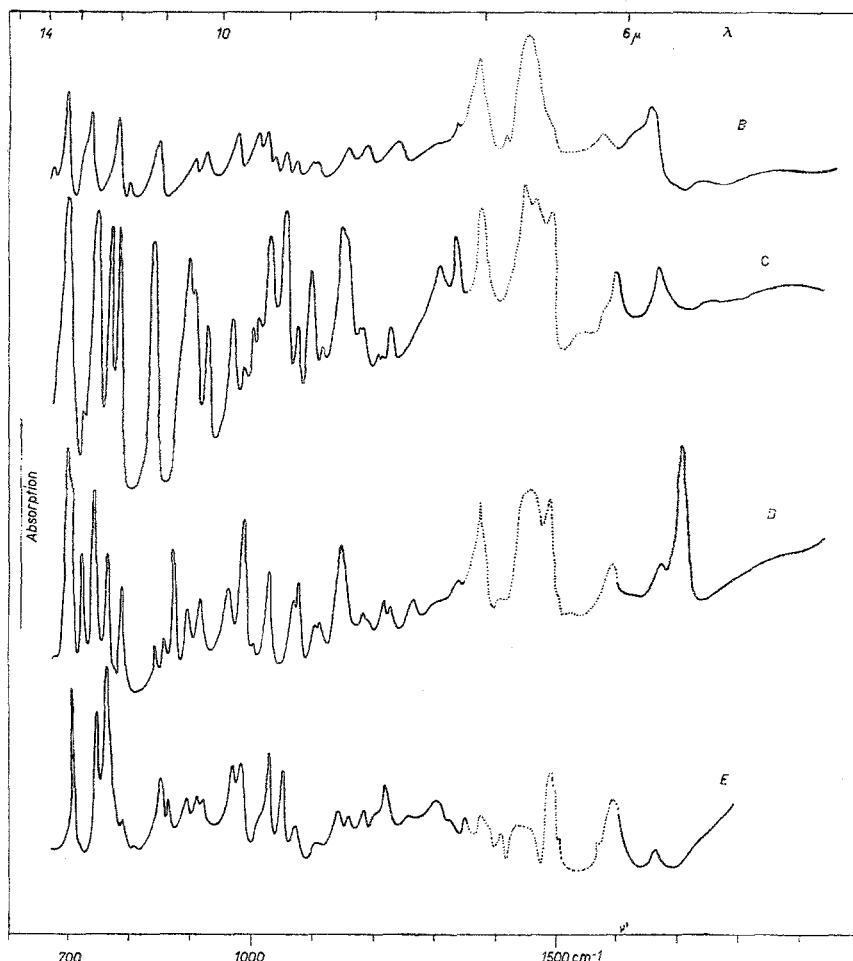


Abb. 6. IR-Spektren von Zwischenprodukten. Substanzen B, C, D und E.

und wurden durch Umkristallisieren und Sublimation weiter gereinigt. Die UV-Spektren wurden in alkohol. Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen. Die IR-Spektren wurden in Nujolpaste mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer 12 C im Bereich 660 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und die Nujolabsorption als  $I_0$  abgezogen. Dabei kann eine

<sup>19</sup> F. Langer und F. Wessely, Mh. Chem. 86, 887 (1955).

Restabsorption im Gebiet der Paraffinölabsorption verbleiben, diese Gebiete sind daher strichiert gezeichnet.

Die Abb. 6 gibt die IR-Spektren der Zwischenprodukte bei der Darstellung der methylierten Terphenyle wieder. Sie ergeben zusammen mit den chemischen Befunden ein widerspruchloses Bild vom Reaktionsverlauf.

Die Verbindungen B, C, D und E sollten  $\delta\text{-CH}$ -Schwingungen des dreifach substituierten Äthylens zeigen, die allgemein bei 790 bis  $840\text{ cm}^{-1}$  liegen. Die sicherste Aussage läßt sich wohl bei B treffen; die schwache Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$  fehlt im Hydrierungsprodukt von B völlig. Trotz der Anwesenheit von zwei solchen H-Atomen ist die Intensität dieser Schwingung nur gering. Man könnte annehmen, daß eine Aufspaltung in einen simultanen und einen nichtsimultanen Zweig eintritt ( $800\text{ cm}^{-1}$ , schwach, und  $845\text{ cm}^{-1}$ , mittelstark). Das Spektrum von C zeigt eine starke Bande bei  $840\text{ cm}^{-1}$  und eine flache Inflectionsstelle bei  $820\text{ cm}^{-1}$ . E läßt Banden bei  $790$ ,  $807$  und  $851\text{ cm}^{-1}$ , Substanz D eine solche bei  $840\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Die Intensitätsverhältnisse sind auf keinen gemeinsamen Nenner zu bringen, auch die spektrale Lage hängt stark von der Art der Substitution ab.

Eine Angabe über die  $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung läßt sich praktisch nicht machen. Das Vorhandensein einer solchen (nicht aromatischen) Doppelbindung läßt sich manchmal indirekt aus dem Vorliegen einer konjugierten CO-Bindung folgern.

Wesentlich aufschlußreicher ist die Lage und Intensität der CO-Gruppe. Durch ihre große Intensität dominiert sie gegenüber der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung. Ihre spektrale Lage erlaubt eindeutige Schlüsse in bezug auf den Grad der Konjugation zu machen. In unkonjugierten Systemen, wie der Substanz D, liegt die sehr intensive Bande bei  $1708\text{ cm}^{-1}$ , das heißt nahe der  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung im Cyclohexanon selbst. In konjugierter Lage wird die Bande stark verschoben und liegt in der Substanz B z. B. bei  $1657\text{ cm}^{-1}$ . Die Lage dieser Bande steht in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Le Fevre* an Diosphenol<sup>20</sup>. Eine Verlängerung der Konjugationskette führt zu einer weiteren Verkleinerung der Frequenz, ohne jedoch die niederen Werte z. B. der Tropolone zu erreichen. Aus dem Vorhandensein einer konjugierten CO-Gruppe kann, wie bereits erwähnt, auf die Gegenwart mindestens einer  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung geschlossen werden.

Recht gut lassen sich auch Zuordnungen an den Phenylsubstituenten treffen. Die Out-of-plane-Schwingungen der durchwegs monosubstituierten Benzolringe liegen ziemlich konstant um  $700$  bzw.  $750\text{ cm}^{-1}$ . Auch

<sup>20</sup> *R. J. W. Le Fevre, F. Maramba und R. L. Werner, J. Chem. Soc. London* **1953**, 2496.

die C=C-Schwingungen der aromatischen Ringe sind in den Spektren zu erkennen, werden aber besonders von der Schwingung der C=C-Gruppe des Cyclohexen- bzw. -hexadienringes überlagert. Auffällig ist weiter die Lagekonstanz der längerwelligen  $\gamma$ -Frequenz bzw. entgegengesetzt die Lagebreite des kürzerwelligen Zweiges der  $\gamma$ -Frequenzen. Schließlich tritt auch hier eine für den monosubstituierten Benzolring charakteristische, bei 1070 bis 1080  $\text{cm}^{-1}$  liegende Bande auf, ohne in allen Fällen mit letzter Sicherheit eine Zuordnung zu erlauben. Die Intensität dieser Bande scheint stark konstitutionsabhängig zu sein.

Die Substanz C ist ein tertiärer, Substanz E ein sekundärer Alkohol. Es treten in beiden Verbindungen eine mittelstarke bis starke Bande bei 1025 bis 1035  $\text{cm}^{-1}$ , außerdem bei C eine solche bei 1148, bei E eine bei 1107  $\text{cm}^{-1}$  auf; diese Banden dürften von Deformationsfrequenzen der OH-Gruppe herrühren, eine genauere Zuordnung ist aber bei dem komplexen Charakter der Moleküle nicht möglich.

Schließlich erlaubt die Anwesenheit von starken Banden bei 3400 bis 3550  $\text{cm}^{-1}$  in den Verbindungen C und E den eindeutigen Nachweis einer OH-Gruppe.

Besonderen Dank schulden wir dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, für das große Interesse und die großzügige Unterstützung, die er unserer Arbeit angedeihen ließ.