

116. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, III. Mitteil.*): Polyacetylenverbindungen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

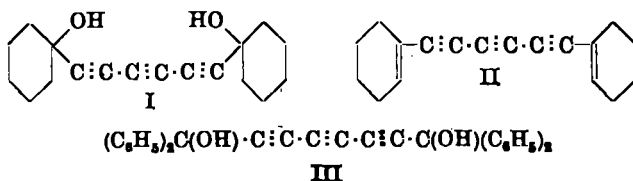
(Eingegangen am 18. Mai 1951**))

Es werden Synthesen und Absorptionspektren von Polyacetylen-Verbindungen beschrieben. Die sich aus den Spektren ergebenden Gesetzmäßigkeiten werden diskutiert.

In der II. Mitteilung*) wurde über die Darstellung und Absorptionsspektren einiger Diacetylen-Verbindungen berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden nun Polyacetylen-Verbindungen mit drei und mehr konjugierten Dreifachbindungen beschrieben.

Schon vor 65 Jahren wurden erstmals von A. v. Bayer¹⁾ Untersuchungen über Polyacetylen-Verbindungen durchgeführt. Durch Dimerisierung von Diacetylen-carbonsäure wurde eine Säure mit vier Acetylenbindungen erhalten, die aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher charakterisiert werden konnte. Erst vor einem Jahr wurden die Arbeiten auf diesem interessanten Gebiet von mehreren Seiten wieder aufgenommen. Triacetylen sowie das Kondensationsprodukt mit Aceton wurde kürzlich von W. Huns-mann²⁾ beschrieben. E. H. R. Jones³⁾ erwähnt in einem zusammenfassenden Bericht die Darstellung von Dimethyl-tri- und -tetraacetylen. In einer vorläufigen Mitteilung⁴⁾ konnte bereits über Synthesen von Triacetylen-Verbindungen berichtet werden. Inzwischen ist auch eine Arbeit von H. Schlubach und V. Franzen⁵⁾ erschienen, in der Diphenyl-tri- und tetraacetylen beschrieben werden.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von Triacetylen kommt praktisch nur das von W. Huns-mann erhaltene 1,6-Dichlor-hexadiin-(2,4) in Betracht. Dieses läßt sich durch Abspalten von zwei Moll. Chlorwasserstoff in Triacetylen überführen. Als besonders geeignete Abspaltungsmittel erwiesen sich gepulvertes Natriumhydroxyd in Äther oder Natriumamid in flüssigem Ammoniak.



Wegen der großen Unbeständigkeit des freien Triacetylens kondensiert man zweckmäßig sofort mit geeigneten Ketonen oder Aldehyden. Wenn man z. B. Dichlorhexadiin in Äther mit gepulvertem Natriumhydroxyd und Cyclohexanon zur Reaktion bringt, so entsteht in einem Arbeitsgang das Bis-[1-oxycyclohexyl-(1)]-triacetylen (I) vom Schmp. 164°.

*) II. Mitteil.: F. Bohlmann, B. 84, 545 [1951]; vergl. F. Bohlmann, Angew. Chem. 63, 149 [1951].

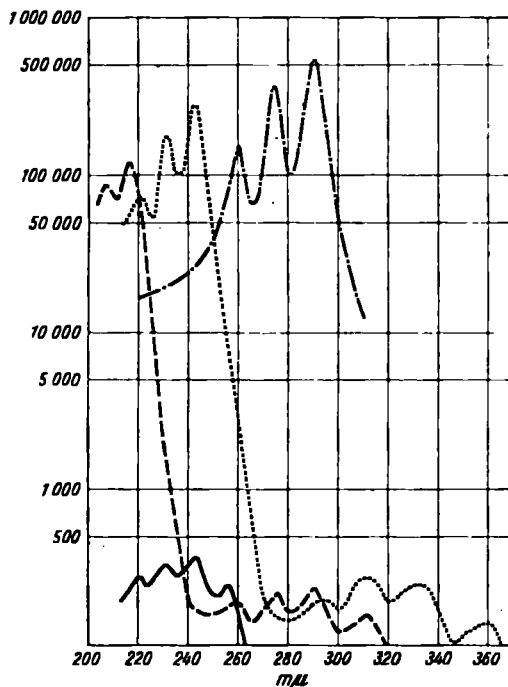
**) Die Veröffentlichung dieser schon unter dem obigen Datum eingegangenen Arbeit wurde auf Wunsch des Autors bis nach der Hauptversammlung der Ges. Dtsch. Chemiker (24.—29. 9. 51), auf welcher sie vorgetragen wurde, zurückgestellt. Die Redaktion

¹⁾ B. 18, 674, 2269 [1885]. ²⁾ B. 83, 213 [1950]. ³⁾ Journ. chem. Soc. London 1950, 754.

⁴⁾ F. Bohlmann, Angew. Chem. 63, 218 [1951]. ⁵⁾ A. 572, 116 [1951].

In der Abbild. 1 ist das Spektrum dieser Verbindung wiedergegeben (vergl. Tafel 1, S. 790).

Das Diol I läßt sich auch gewinnen, wenn man das Dichlorid in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid umsetzt und anschließend das gebildete Triacetylen-dinatrium mit Cyclohexanon kondensiert.



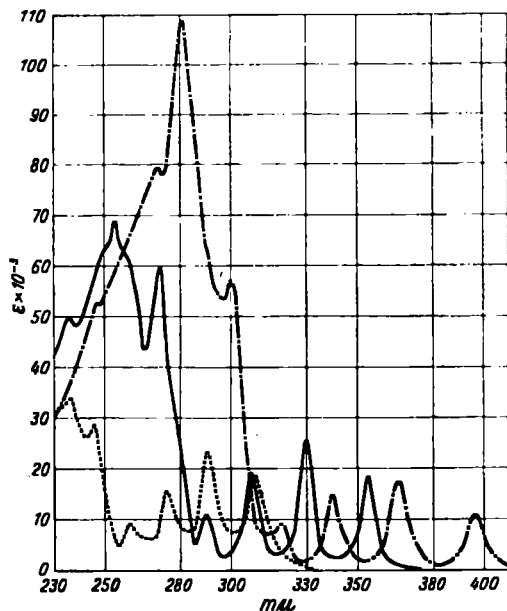
Abbild. 1. Lichtabsorption von
 Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-diacetylen ———,
 Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-triacetylen (I) - - - - -,
 Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-tetraacetylen (VIII) ······,
 Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-hexaacetylen (XIII) — · — · —

Durch Wasserabspaltung wurde aus dem Diol I das Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)]-triacetylen (II) erhalten. Es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 71°. Das Spektrum ist in der Abbild. 2 wiedergegeben (vergl. Tafel 1).

Benzophenon gibt mit Triacetylen-dinatrium in guter Ausbeute das 1.1.8.8-Tetraphenyl-oktatriin-(2.4.6)-diol-(1.8) (III) vom Schmp. 159°, das auch von R. Kuhn⁶⁾ dargestellt worden ist. Die Absorptionsmaxima (278, 295, 317 mμ) sind gegenüber denen von I um etwa 5 mμ ins Langwellige verschoben. Die ersten Maxima sind durch die starke Absorption der vier Phenylringe überdeckt.

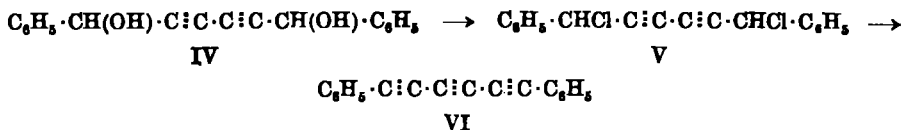
Die Kondensation von Triacetylen mit ungesättigten Ketonen und Aldehyden führte bisher nicht zu definierten Produkten.

⁶⁾ Angew. Chem. 63, 173 [1951]; R. Kuhn u. H. Zahn, B. 84, 566 [1951].



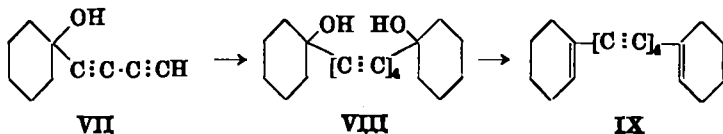
Abbild. 2. Lichtabsorption von
 Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)]-diacetylen ———,
 Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)]-triacetylen (II) ———,
 Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)]-tetraacetylen (IX) ———.

Diphenyl-triacetylen (VI) wurde aus Diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) (IV) durch Umsetzung mit Thionylchlorid über das Dichlorid V erhalten (vergl. ⁵⁾):



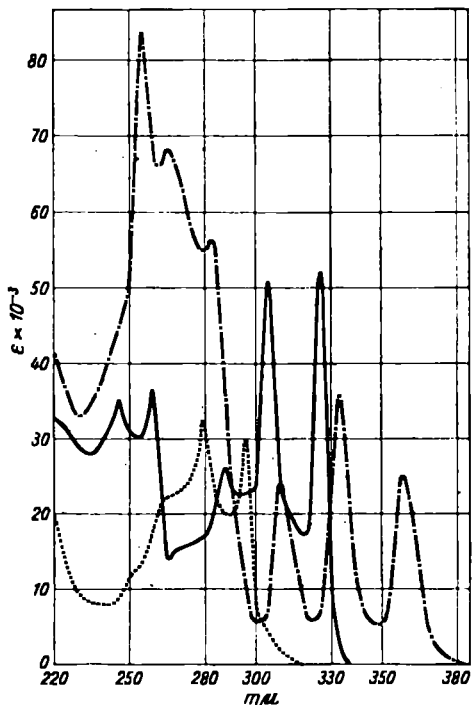
Das Absorptionsspektrum ist in der Abbild. 3 (S. 788) wiedergegeben (vergl. Tafel 1).

Da alle diese Triacetylen-Verbindungen verhältnismäßig beständig sind, schien es durchaus möglich, auch Tetraacetylen-Verbindungen zu untersuchen. Durch Dimerisierung von halbseitig kondensierten Diacetylen-Verbindungen gelang es, Tetraacetylen-Verbindungen aufzubauen. Die Kondensation



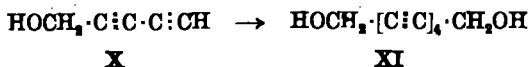
von Cyclohexanon mit Diacetylennatrium führte zum [1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-diacetylen (VII). Dieses wurde mit Kupfer(I)-chlorid und Luft zum Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-tetraacetylen (VIII) dimerisiert.

Diese Verbindung ist noch verhältnismäßig beständig und schmilzt bei 151° ohne zu verpuffen; das Spektrum ist aus der Abbild. 1 zu ersehen (vergl. Tafel 1). Durch Wasserabspaltung mit Toluolsulfonsäure konnte das Diol VIII in Bis-cyclohexen-(1-yl)-tetraacetylen (IX) übergeführt werden. Dieses ist bereits gelb gefärbt; das Spektrum ist in der Abbild. 2 wiedergegeben. Die gelben Nadeln schmelzen bei 127°. Die Substanz ist selbst im Dunkeln bei -15° nicht lange haltbar.



Abbild. 3. Lichtabsorption von Diphenyl-acetylen ······, Diphenyl-diacetylen ———, Diphenyl-triacetylen -·-·-

Die halbseitige Kondensation von Diacetylen mit Formaldehyd ergab das Pentadiin-(2.4)-ol-(1) (X).

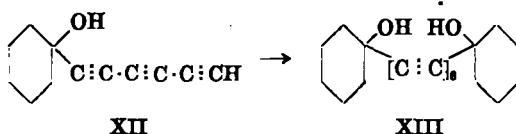


Wie schon das Carbinol VII, neigt auch X sehr zur Polymerisation und läßt sich nur noch sehr schwer reinigen; beide Verbindungen kristallisieren im Eisschrank und sind bei Zimmertemperatur flüssig (die Absorptionsmaxima sind in der Tafel 1 zusammengestellt). Durch Dimerisierung von X wurde das außerordentlich labile Bis-[oxy-methyl]-tetraacetylen (XI) erhalten. Die silbrig

glänzenden Blättchen verwandeln sich im Licht in wenigen Sekunden in einen dunkelblauen, völlig unlöslichen Stoff. Beim Erwärmen verpufft das Diol XI. Die Absorptionsmaxima sind der Tafel 1 zu entnehmen.

Der Versuch, das Diol XI in ein Dichlorid überzuführen, um daraus durch Abspaltung von Salzsäure Pentaacetylen bzw. sofort Kondensationsprodukte mit geeigneten Ketonen herzustellen, scheiterte an der Unbeständigkeit des Diols. Es wurden sowohl mit Thionylchlorid in Pyridin als auch ohne Pyridinzusatz sofort völlig unlösliche Reaktionsprodukte erhalten.

Durch halbseitige Kondensation von Triacetylen mit Cyclohexanon und anschließende Dimerisierung sollte eine Hexaacetylen-Verbindung darstellbar sein. Die Kondensation zum 1-Oxy-cyclohexyl-(1)-triacetylen (XII) gelang, wenn auch mit schlechten Ausbeuten. Als Hauptprodukt wurde das Diol I erhalten. Die beidseitige Kondensation tritt mit steigender Zahl von Dreifachbindungen, wohl infolge der zunehmenden Acidität der H-Atome, immer mehr in den Vordergrund. Wenn man die Bedingungen umkehrt und eine Lösung von Natriumamid in flüss. Ammoniak zum Dichlorid tropft, wird die Ausbeute etwas verbessert. Das Carbinol XII neigt außerordentlich stark zur Polymerisation und ließ sich nur noch chromatographisch an Aluminiumoxyd reinigen; selbst bei Lichtausschluß entsteht beim Eindampfen ein unlöslicher, schwarzer Lack. Es mußte daher eine konzentrierte Lösung zur Dimerisierung eingesetzt werden. Bei 20° wurde in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid mit Luft dimerisiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde eine Lösung erhalten, in der das Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-hexaacetylen (XIII) auf Grund des Spektrums (vergl. Abbild. 1) enthalten sein mußte:





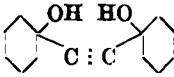
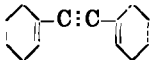
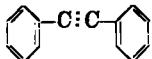
Die quantitative Messung ergab eine Extinktion von mindestens 500 000. Leider ließ sich dieses Diol bisher nicht rein herstellen, da selbst im Dunkeln bei 0° beim Eindampfen ein schwarzes, unlösliches Polymerisat entstand. Da sich aber das gemessene Spektrum völlig in die Reihe der Polyacetylendiole einordnet, erscheint das Vorliegen von XIII ziemlich gesichert zu sein.

Der Synthese von Verbindungen mit noch mehr konjugierten Dreifachbindungen ist hier praktisch schon eine Grenze gesetzt. Durch die immer mehr steigenden Energieinhalte derartiger Stoffe wird das Bestreben, in energieärmere Verbindungen überzugehen, so groß, daß höhere Polyine wohl kaum noch faßbar sein dürften. Die Untersuchungen über die Struktur der Polymerisate sind noch im Gange.

Diskussion der Absorptionsspektren

In der II. Mitteilung*) wurden bereits die Spektren von Diacetylen-Verbindungen beschrieben. Diacetylendiole unterschieden sich vor allem durch ihre geringe Extinktion von den entsprechenden Dienen. In der Tafel 1 (S. 790) sind nun die gemessenen Maxima von Polyacetylen-Verbindungen zusammengestellt.

Tafel I. Absorptionsmaxima bei der Lichtabsorption von Polyacetylen-Verbindungen

	λ_{\max}	
	1. Serie	2. Serie
 $\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ (VII)		228 239 262
 $\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ (XII)		255 267 282 308
$\text{HOCH}_2\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ (X)		218 228 240 252
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$		224 234 246
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$		242 255 268 284 300
$\text{HOCH}_2\cdot[\text{C}\equiv\text{C}]_n\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ $\cdot[\text{C}\equiv\text{C}]_k\cdot$ (XI)	<200 216 226 237	220 231 243 257 290 308 332 357
$\text{ClCH}_2\cdot[\text{C}\equiv\text{C}]_n\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$		228 239 251 266
 $-\text{[C}\equiv\text{C]}_n-$ $-\text{[C}\equiv\text{C]}_3-$ (I) $-\text{[C}\equiv\text{C]}_4-$ (VIII) $-\text{[C}\equiv\text{C]}_6-$ (XIII)	 208 217 220 231 243 260 274 290	<200 220 231 244 257 260 275 290 312 294 311 332 359
 $-\text{[C}\equiv\text{C]}_n-$ $-\text{[C}\equiv\text{C]}_3-$ (II) $-\text{[C}\equiv\text{C]}_4-$ (IX)	 237 246 238 254 272 237 271 281 300	(252) 266 275 260 275 291 310 290 308 330 354 320 341 366 397
 $-\text{[C}\equiv\text{C]}_n-$ $-\text{[C}\equiv\text{C]}_3-$ (VI) $-\text{[C}\equiv\text{C]}_4-$	(215) 247 259 255 265 282	(265) 279 296 (275) 288 305 326 310 333 358 342 367 396 ^{b)}

An dem Beispiel der Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-acetylene ist deutlich zu erkennen, daß auch bei Polyinen ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten herrschen. Es sind zwei Serien von Banden zu unterscheiden: Die erste Gruppe wurde bisher nicht beobachtet, da sie bei den Diacetylen-Verbindungen außerhalb des normalen UV-Bereichs liegen dürfte. Sie wurde erst bei Tetraacetylen-Verbindungen entdeckt. Schon E. H. R. Jones⁵⁾ erwähnt in seinem Referat eine starke Absorption von Dimethyl-tetraacetylen zwischen 220 und 250 μ . Die 1. Bandengruppe besteht beim Diol VIII aus drei Maxima bei 220, 231 und 243 μ mit Extinktionen von 71000, 174000 und 276000. Derartig hohe Extinktionen wurden bisher bei keiner anderen organischen Verbindung beobachtet. Da zu erwarten war, daß auch bei Triacetylen-Verbindungen entsprechende Banden auftreten müßten, wurde das Gebiet zwischen 200 und 220 μ untersucht. In der Tat treten z. B. beim Diol I ebenfalls Banden mit hoher Extinktion auf, und zwar bei 208 und 217 μ mit einer Extinktion von 87000 und 119000. Für Diacetylendiole wären also diese Maxima unterhalb von 200 μ zu erwarten; bei 200 μ ist in der Tat bereits ein starker Anstieg der Extinktion zu erkennen. Bei den Polyinen ist die Verschiebung, die durch eine neue unge-

sättigte Bindung auftritt (20–26 μ), geringer als bei den Polyenen (30–40 μ in den Anfangsgliedern). Das nur in Lösung erhaltene Hexaacetylendiol XIII zeigt Maxima, die um den erwarteten Betrag ins Langwellige verschoben sind (260, 274, 290 μ), die Extinktion des letzten Maximums beträgt mindestens 500000. Dieses entspricht den Erwartungen, da ja schon beim Übergang von Tri- zu Tetraacetylen-Verbindungen ein starker Anstieg der Extinktion zu beobachten war.

Die zweite Bandengruppe zeigt bei allen Polyacetylendiolen geringere Extinktion. Es werden allgemein vier Maxima beobachtet, die durch jede neu hinzukommende Dreifachbindung um 35–55 μ oder bei Umrechnung in Frequenzen praktisch um den gleichen Betrag ins Langwellige verschoben werden.

Ähnlich wie bei den Polyenen⁷⁾ läßt sich auch für die Polyine ein Gesetz zur Berechnung der Maxima beider Gruppen aufstellen. Es gilt die Formel $\lambda_{\max} = \sqrt{a + b \cdot n}$ (hierin sind a und b Konstanten und n ist die Zahl der Dreifachbindungen). In der Tafel 2 sind am Beispiel der Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-acetylene die berechneten und gemessenen Werte gegenübergestellt.

Tafel 2. Berechnete und gemessene Absorptionsmaxima von
Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-acetylenen

n*)	λ_{\max} ber.						λ_{\max} gem.					
2	180	187	220	231	244	257	<200	220	231	244	257	
3	207	217	260	274	291	312	208	217	260	275	290	312
4	231	243	294	311	332	359	231	243	294	311	332	359
6	273	290	354	374	401	438	274	290	—	—	—	—

*) n = Anzahl der -C≡C-Gruppen

Die Dirole mit primärer OH-Gruppe haben die gleichen Maxima in der 2. Bandengruppe wie die Dirole mit tertiärer OH-Gruppe. In der ersten Gruppe tritt jedoch eine Verschiebung um 4–8 μ ins Kurzwellige auf. Bei Substitution mit aromatischen Resten wird demgegenüber die Absorption um etwa 5 μ ins Langwellige verschoben. Bei den halbseitig kondensierten Carbinolen sind auch die Maxima der 2. Bandengruppe um 4–8 μ ins Kurzwellige gerückt, während bei den unsubstituierten Kohlenwasserstoffen die Verschiebung etwa den doppelten Betrag ausmacht. Diese Substituenteneinflüsse entsprechen also etwa denen bei Polyenen⁸⁾. Die Einführung von Cl an Stelle der OH-Gruppen bewirkt die übliche Verschiebung um 8–9 μ sowie eine Steigerung der Extinktion.

Neue Verhältnisse treten auf, wenn zu den Dreifachbindungen C=C-Bindungen in Konjugation treten. Die Monoacetylen-Verbindungen ähneln noch sehr den entsprechenden Polyenen. Die dann bei den Diacetylen-Verbindungen auftretenden zahlreichen scharfen Maxima sind auch bei den Kohlenwasserstoffen mit drei und vier Dreifachbindungen zu beobachten. Auch hier sind wieder zwei Bandengruppen zu unterscheiden. Doch sind hier die Extinktionsunterschiede nicht mehr so ausgeprägt. Die Werte der 1. Gruppe entsprechen etwa denen von normalen Polyenen. Jede neu hinzukommende Dreifachbindung bewirkt in der ersten Serie eine Verschiebung um etwa 20 bis 30 μ und in der zweiten Gruppe um etwa 40 μ ins Langwellige. Im Verhältnis zur 1. Gruppe werden die Extinktionen der 2. Gruppe mit steigender Anzahl von Dreifachbindungen immer geringer. Bei den Diphenylacetylenen liegen die Verhältnisse sehr ähnlich. Auffallend ist, daß die an sich zu erwartenden Unterschiede zwischen Diphenyl- und Dicyclohexenyl-Verbindungen nur sehr gering sind. Die bei den Diphenyl- und Dicyclohexenyl-Verbindungen noch zu beobachtende Differenz von 10–15 μ ist in der 2. Bandengruppe der Tri- und Tetraacetylen-Verbindungen verschwunden. Der Phenylring entspricht hier also praktisch einer C=C-Bindung und nicht $1\frac{1}{2}$ wie bei den Diphenylpolyenen. Dieselbe Erscheinung wurde schon bei Derivaten von aromatischen Aldehyden und Ketonen beobachtet⁹⁾.

⁷⁾ H. Hauser u. R. Kuhn, *Ztschr. physik. Chem.* [B] **29**, 409, 453 [1935].

⁸⁾ H. Booker, L. K. Evans u. A. E. Gillam, *Journ. chem. Soc. London* **1940**, 1453; R. B. Woodward, *Journ. Amer. chem. Soc.* **64**, 72 [1942].

⁹⁾ F. Bohlmann, *B.* **84**, 490 [1951] (I. Mitteil.).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auch bei den Spektren von Polyinen ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten vorliegen. Die Hauptabsorption liegt wesentlich kurzwelliger als bei entsprechenden Polyenen. Die bei den Polyenacetylen- und -diacetylen-Kohlenwasserstoffen gefundene Verschiebung um 10–20 $m\mu$ *) ins Kurzwellige für jede an die Stelle einer C=C-Bindung tretende Dreifachbindung gilt auch hier. Grundsätzlich unterscheiden sich also die Polyine nicht von den Polyenen. Bei den Polyinen ist lediglich die Verschiebung ins Langwellige durch eine neu hinzukommende ungesättigte Bindung geringer. Überraschend sind die außerordentlich hohen Extinktionen. Durch die hohe π -Elektronendichte bei Polyacetylen-Verbindungen – jede C=C-Bindung hat 2 Paare von π -Elektronen – ist offenbar eine wesentlich erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand gegeben.

Hrn. Prof. H. H. Inhoffen danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer gemessen; wenn nicht anders angegeben, wurde Methanol als Lösungsmittel benutzt.

1.6-Dichlor-hexadiin-(2.4) wurde nach W. Hunsmann⁹⁾ aus Hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) und Thionylchlorid dargestellt. 22 g Diol gaben mit 35 ccm Thionylchlorid 10.4 g Dichlorid, vom Sdp._{0.1} 55°, ein farbloses Öl, das im Eisschrank (–15°) kristallisiert; $\lambda_{\max} = 228, 239, 251, 266 m\mu$ ($\epsilon = 980, 1650, 2030, 1340$). Im Licht entsteht ein roter, unlöslicher Lack. Die Destillation ist unumgänglich, obwohl sie nicht ohne Gefahren ist. Mehrere Ansätze sind explodiert. Die Darstellung des Dichlorids i. Ggw. von Pyridin bietet keine Vorteile. Eine gewisse Sicherheit wird erzielt, wenn man das Produkt vor der Destillation in Benzol durch Aluminiumoxyd filtriert. Die Substanz ist auf der Haut stark blasenziehend.

Bis-[1-oxo-cyclohexyl-(1)]-triacetylen (I): a) Zu 10 g gepulvertem Natriumhydroxyd in 30 ccm absol. Äther wurden 0.6 g Dichlorhexadiin und 0.9 g Cyclohexanon gegeben und 3 Stunden bei 20° geführt. Der Äther wurde abgegossen, die Lauge mit Eis und Essigsäure versetzt und ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedunstet. Die anfallende braune Masse wurde mit Benzol + Petroläther digeriert und die so erhaltenen Kristalle wurden 2mal aus dem gleichen Gemisch umkristallisiert. Schmp. 164°; Ausb. 0.6 g.

b) 0.92 g Natrium in 50 ccm flüss. Ammoniak wurden nach T. Vaughn¹⁰⁾ in Natriumamid übergeführt und unter Rühren mit 1.5 g Dichlorhexadiin in 10 ccm Äther versetzt. Nach 5 Min. wurden 1.8 g Cyclohexanon in 5 ccm Äther zugegeben und nach weiteren 10 Min. mit Ammoniumchlorid zersetzt. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde ausgeäthert, mit Wasser neutralgewaschen und wie oben aufgearbeitet. Nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther schmolzen die erhaltenen weißen Nadeln bei 164°; Ausb. 2 g. $\lambda_{\max} = 208, 217, 260, 275, 290, 312 m\mu$ ($\epsilon = 87000, 119000, 190, 216, 230, 156$), daneben angedeutet 335, 360 $m\mu$ ($\epsilon = 49, 38$).

$C_{14}H_{22}O_2$ (270.4) Bar. C 79.96 H 8.20 Gef. C 81.01, 81.02 H 8.33¹¹⁾

Nach Analyse und Spektrum ist anzunehmen, daß die Substanz trotz 6maligem Umkristallisieren noch etwas II enthält. Die Maxima unter 220 $m\mu$ wurden in Wasser, das 1% Methanol enthielt, gemessen.

Triacetylen: Zu 15 g gepulv. Natriumhydroxyd wurden i. Vak. 1.2 g Dichlorhexadiin in 20 ccm Äther getropft; in einer mit flüss. Luft gekühlten Vorlage wurde der überdest. Äther zusammen mit dem gebildeten Triacetylen aufgefangen. Diese Lösung

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2120 [1934].

¹¹⁾ Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Ing. A. Schoeller ausgeführt.

gab mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösung nach Verdampfen des Äthers ein gelbes Silber-salz. Mit Äthylmagnesiumbromid wurde die Grignard-Verbindung erhalten, die mit Cyclohexanon das oben beschriebene Diol I ergab. λ_{\max} von Triacetylen in Äther = 242, 255, 268, 284, 300 μ .

Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)]-triacetylen (II): 0.5 g Diol I wurden in 20 ccm Toluol mit 100 mg Toluolsulfonsäure 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser neutralgewaschen, das Toluol i. Vak. verdampft und ein Öl erhalten, das beim Verreiben mit Petroläther 0.3 g Diol I abschied. Die Lösung wurde chromatographisch an Aluminiumoxyd gereinigt. Mit Petroläther ließen sich 0.1 g farblose Blättchen (II) eluieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol + Petroläther Schmp. 71°. λ_{\max} = 236, 254, 272, 290, 308, 330, 354 μ (ϵ = 49500, 66500, 59300, 11000, 19500, 25500, 18500) in Äther.

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.17 H 7.59

1.1.8.8-Tetraphenyl-oktatriin-(2.4.6)-diol-(1.8) (III): Zu einer Lösung von Natriumamid (aus 1 g Natrium) in 50 ccm flüss. Ammoniak wurden 1.5 g Dichlorhexadiin in 10 ccm Äther und anschließend 3.6 g Benzophenon in 20 ccm Äther gegeben. Nach Stehen über Nacht wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt und wie beim Diol I aufgearbeitet. Ausb. 3.4 g Kristalle; aus Benzol weiße Nadeln vom Schmp. 159°. λ_{\max} = 278, 295, 317 μ (ϵ = 550, 550, 390).

$C_{22}H_{22}O_2$ (438.5) Ber. C 87.64 H 5.06 Gef. C 87.90 H 5.13

Diphenyl-triacetylen (VI): 1 g Diphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6)¹³⁾ (IV) wurde mit 10 ccm Thionylchlorid 2 Stdn. auf 50° erwärmt, das überschüss. Thionylchlorid i. Vak. abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und zu einer Lösung von Natriumamid (aus 1 g Natrium) in 50 ccm flüssigem Ammoniak getropft. Nach 30 Min. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, ausgeäthert, neutralgewaschen und der Äther verdampft. Der braune Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Mit Petroläther wurde ein Öl eluiert, das beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 91–92°; Ausb. 0.2 g. λ_{\max} = 255, 282, 310, 333, 358 μ (ϵ = 83500, 68000, 56500, 24000, 35700, 26000).

$C_{14}H_{10}$ (226.3) Ber. C 95.55 H 4.46 Gef. C 95.41 H 4.52

[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-diacetylen (VII): Zu einer Lösung von Natriumamid (aus 7 g Natrium) in 300 ccm flüssigem Ammoniak wurden unter Rühren 12.3 g Dichlorbutin in 20 ccm Äther getropft und nach 3 Min. 9.8 g Cyclohexanon in 20 ccm Äther zugegeben. Nach 30 Min. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, ausgeäthert, neutralgewaschen und die Ätherlösung mit Tierkohle geschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers i. Vak. wurde der Rückstand mit Petroläther digeriert, wobei sich als Nebenprodukt 2.5 g Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-diacetylen abschieden. Im Petroläther waren 10 g eines gelben Öles. Eine Probe wurde i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.01} 55°, rotviolett, nach Filtration in Äther durch Tierkohle farblos, bei Zimmertemp. flüssig; kristallisiert im Eisschrank. λ_{\max} = 228, 239, 252 μ (ϵ = 264, 281, 178) (im Licht rotvioletter Lack).

Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-tetraacetylen (VIII): 4 g 1-Oxy-cyclohexyl-(1)-diacetylen (VII) in 10 ccm Alkohol wurden zu einer Lösung von 1 g Kupfer(I)-chlorid, 3.2 g Ammoniumchlorid und 0.2 ccm Salzsäure in 10 ccm Wasser gegeben. Es wurde bei 65° Badtemperatur 3 Stdn. und anschließend noch 2 Stdn. bei 20° Luft durchgesaugt. Dann wurde ausgeäthert, mit Kohle behandelt und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert mit Benzol + Petroläther; Ausb. 1.5 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther Schmp. 151°. λ_{\max} = 220, 231, 243, 294, 311, 332, 350 μ (ϵ = 71000, 174000, 276000, 197, 273, 246, 138).

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.59 H 7.53 Gef. C 81.65 H 7.46

Bis-[cyclohexen-(1)-yl-(1)]-tetraacetylen (IX): 0.5 g Diol VIII wurden in 20 ccm Toluol mit 100 mg Toluolsulfonsäure 5 Min. gekocht. Es wurde nach dem Erkalten mit Petroläther verdünnt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 90-proz. Methanol und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde chro-

¹³⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. 71, 1888 [1938].

matographiert. Mit Petroläther + Benzol (10:1) konnte eine gelbe Zone eluiert werden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. unter Lichtausschluß wurden gelbe Kristalle erhalten (0.15 g). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 127° (sehr lichtempfindlich). $\lambda_{\max} = 237, 271, 281, 300, 320, 341, 366, 397 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 52500, 78000, 109000, 57000, 9500, 16500, 19000, 11000$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (258.4) Ber. C 92.97 H 7.02 Gef. C 92.24 H 7.08

Pentadiin-(2.4)-ol-(1) (X): Zu einer Lösung von Natriumamid (aus 7 g Natrium) in 500 ccm flüssigem Ammoniak wurden 12.3 g Dichlorbutin in Äther getropft. Anschließend wurde mit 3.5 g Paraformaldehyd 9 Stdn. bei -70° gerührt, sodann zersetzt und wie oben (VII) beschrieben aufgearbeitet. Der halbkristalline Rückstand wurde bei 1 Torr und 75° Badtemperatur sublimiert. Es wurden 3 g einer bei 20° flüss. Substanz erhalten, die im Eisschrank kristallisierte. Bei der Sublimation tritt gelegentlich Verpuffung auf. $\lambda_{\max} = 218, 228, 240, 252 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 240, 324, 327, 192$).

Bis-[oxy-methyl]-tetraacetylen (XI): Zu einer Lösung von 10 g Kupfer(I)-chlorid, 16 g Ammoniumchlorid und 0.15 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser wurden 3 g Pentadiinol in 10 ccm Alkohol gegeben. Es entstand ein gelber Brei, durch den bei 60° und Ausschluß von Licht 8 Stdn. Luft gesaugt wurde. Es wurde dann ausgeäthert und der kristallisierte Äther-Rückstand aus Aceton + Petroläther unter Zusatz von Tierkohle 2mal umkristallisiert. Silber glänzende Blättchen, die beim Erhitzen zwischen 50 und 115° je nach Geschwindigkeit des Erhitzens verpuffen. Im Licht werden die Kristalle sofort blau und sind dann in allen Lösungsmitteln unlöslich. $\lambda_{\max} = 216, 226, 237, 290, 308, 332, 357 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 80000, 192000, 286000, 124, 148, 157, 92$). Zur Analyse wurde die Substanz mit Quarzsand vermischt.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ (158.2) Ber. C 75.92 H 3.82 Gef. C 76.24 H 3.92

[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-triäcetylen (XII): Eine Lösung von Natriumamid (aus 5.6 g Natrium) in 400 ccm flüssigem Ammoniak wurde zu 12 g Dichlorhexadiin in 20 ccm Äther getropft und nach 10 Min. mit 8 g Cyclohexanon in 10 ccm Äther versetzt. Nach 30 Min. wurde zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Nach Digerieren mit Benzol wurden 8 g Diol I abgetrennt. Die Lösung wurde unter Lichtausschluß an Aluminiumoxyd in Äther + Petroläther (1:1) chromatographiert; das Monokondensationsprodukt XII ließ sich mit dem gleichen Gemisch eluieren. Im Licht bildet sich sofort ein schwarzer, unlöslicher Lack. Es wurde vorsichtig bei 0° unter Lichtausschluß auf etwa 20 ccm eingeeengt; $\lambda_{\max} = 255, 267, 282, 308 \text{ m}\mu$.

Bis-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-hexaäcetylen (XIII): Die oben erhaltene Lösung des Carbinols XII wurde zu einer Lösung von 1 g Kupfer(I)-chlorid, 3.2 g Ammoniumchlorid und 0.2 ccm Salzsäure in 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol gegeben und im Dunkeln bei 20° 2 Stdn. Luft durchgeleitet. Dann wurde ausgeäthert und mit Wasser gewaschen. Die Lösung enthält eine Verbindung mit Maxima bei 260, 274 und $290 \text{ m}\mu$ mit außerordentlich hoher Extinktion (mindestens 500000). Beim Eindampfen entsteht ein völlig unlöslicher schwarzer Lack.

Alle bisher untersuchten Polyine geben keine Farbreaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform.