

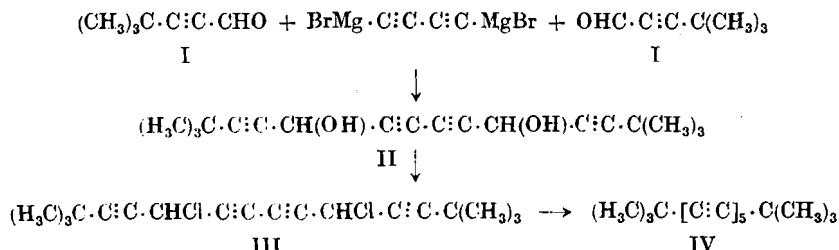
11. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, VI. Mitteil.*): Zur Deutung von Polyacetylen-Spektren, sowie Darstellung von Bis-*tert.*-butyl-decapentain-(1.3.5.7.9)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 23. Juni 1952)

Durch Darstellung des bisher noch fehlenden Gliedes, einer Pentaacetylen-Verbindung, wurde die Reihe der Polyne vervollständigt. Die Unterschiede in den Spektren der Polyne gegenüber denen der Polyene werden gedeutet. Die verschiedene Lage der Maxima kommt durch die unterschiedlichen Bindungsabstände und die sich daraus ergebenden Unterschiede in der Länge der π -Elektronenwolken zu stande. Die größere Intensität der Banden bei den Polynen ergibt sich aus der erhöhten Übergangswahrscheinlichkeit.

In der III. Mitteil.¹⁾ wurde die Darstellung einer Reihe von Polyacetylen-Verbindungen beschrieben; als besonders charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungsklasse wurden die Absorptionsspektren eingehend behandelt. Diese Reihe wurde nun durch eine Pentaacetylen-Verbindung ergänzt.

Da sich gezeigt hatte, daß die Polyne durch endständige *tert.* C-Atome stabilisiert werden, wurde eine Verbindung mit zwei *tert.* Butyl-Resten nach folgendem Schema dargestellt:



Der Aldehyd I wurde durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von *tert.* Butylacetylen mit *o*-Ameisensäureester und nachfolgende Spaltung des zunächst erhaltenen Acetals dargestellt:



Er gibt ein Semicarbazone vom Schmp. 164° (λ_{\max} 265 m μ ; $\epsilon = 20700$). Die Kondensation von I mit Diacetylen-dimagnesiumbromid lieferte das Diol II, das zunächst als dunkelbraunes Öl anfiel. Nach Chromatographie und Verteilung zwischen Benzol + Petroläther und 70-proz. Methanol kristallisierte das Diol. Das Gemisch von Meso- und Racemform wurde nicht getrennt. Das Spektrum (Abbild. 1) zeigt einen geringen Einfluß der nicht konjugierten C:C-Bindungen auf die Lage der Diacetylen-Banden (vergl. hierzu²⁾).

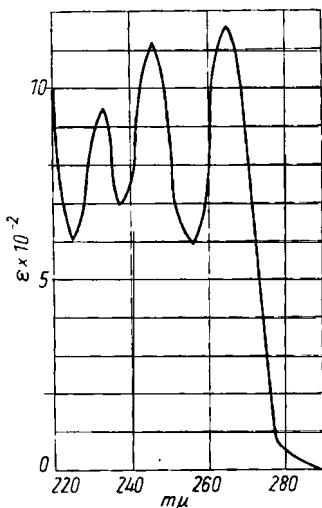
Das Diol II wurde mit Thionylchlorid in das nicht isolierte Dichlorid III übergeführt. Durch HCl-Abspaltung mit Alkali entstand in guter Ausbeute das Decapentain IV. Die Verbindung konnte nach chromatographischer Rei-

*) V. Mitteil.: F. Bohlmann, Chem. Ber. 85, 1144 [1952].

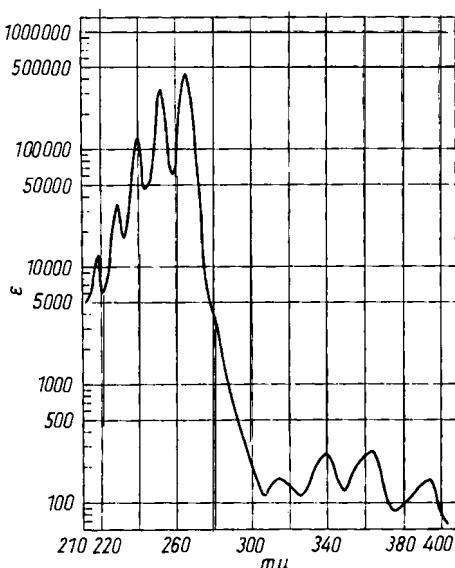
¹⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 84, 785 [1951].

²⁾ F. Bohlmann, Chem. Ber. 85, 1147 [1952].

nigung in Form von hellgelben Kristallen isoliert werden. Sie ist überraschend beständig und schmilzt ohne Zersetzung bei 129–130°. Die beiden *tert.* Butyl-Reste üben offenbar einen stark stabilisierenden Einfluß aus. Das Spektrum des Kohlenwasserstoffs IV ist in der Abbild. 2 wiedergegeben. Lage und Höhe der Banden ähneln denen der Bis-[1-oxy-cyclohexyl]-acetylene¹⁾.



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Diols II



Abbild. 2. Absorptionsspektrum von 1,10-Bis-*tert.*-butyl-decapentain-(1,3,5,7,9)

Bei der Betrachtung der Absorptionsspektren der Polyine waren einmal die erhebliche Verschiebung der Maxima ins Kurzwellige gegenüber den entsprechenden Polyenen und zum andern die außerordentlich hohen Extinktionen besonders auffallend¹⁾. In der Tafel 1 sind noch einmal die Hauptmaxima der Polyacetylene denen der Polyene mit entsprechender Anzahl ungesättigter Bindungen gegenübergestellt:

Tafel 1. Absorptionsmaxima von Polyenen und Polyinen

| n | Polyine | | Polyene | |
|---|------------------|--------|------------------|---------|
| | λ _{max} | ε | λ _{max} | ε |
| 2 | <200 | — | 226 | 22500 |
| 3 | 217 | 119000 | 263 | 51500 |
| 4 | 243 | 276000 | 296 | 64000 |
| 5 | 265 | 442000 | 326 | 72500 |
| 6 | 290 | 500000 | 360 | 82200*) |

*) in Benzol

Empirisch war die Lage der Maxima bei den Polyinen nach einem Wurzelgesetz $\lambda = \sqrt{a + b \cdot n}$ zu berechnen¹⁾. Es wurde nun nach einer theoretischen Deutung der anomalen Absorptionsspektren in dieser Reihe gesucht.

In einer Arbeit von H. Kuhn³⁾ wird auf Grund quantenmechanischer Überlegungen und Berechnungen für die Lichtabsorption folgende Gleichung aufgestellt:

$$\lambda_{\max} = \frac{8 \cdot m \cdot c \cdot (N \cdot l)^2}{h \cdot N} \quad (1)$$

(m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, h = Plancksches Wirkungsquantum. N = Zahl der π -Elektronen, l = Bindungsabstand).

Dabei wird die π -Elektronenwolke als praktisch harmonisch schwingendes, zweidimensionales System betrachtet. Diese Annahme trifft natürlich nur für Substanzen zu, in denen alle Bindungen gleichwertig sind. Das ist der Fall bei den Cyaninen, bei denen infolge von völliger Symmetrie der beiden Mesomerie-Grenzformeln jede C=C-Bindung den Charakter einer 1½ fach-Bindung angenommen hat:



Bei den Polycenen ist dies nicht der Fall, obwohl mit zunehmender Doppelbindungszahl eine starke Beeinflussung der Einfachbindungen festzustellen ist. Die Unterschiede in der π -Elektronendichte der einzelnen Bindungen verändern den Schwingungscharakter. Die Einführung eines weiteren Gliedes mit der Störennergie V_0 in die Gleichung 1 trägt diesen Verhältnissen Rechnung³⁾. Die V_0 -Werte werden mit zunehmender C=C-Bindungszahl immer kleiner. Für Polyacetylen-Verbindungen gilt nun zweifellos grundsätzlich das gleiche, die Störennergie ist allerdings noch etwas größer, da hier die Differenzen der Elektronendichten noch größer sind als bei den Polycenen. Unter Zugrundelegung der Gleichung 1 ist ein Vergleich der Absorptionsmaxima von Polyinen und Polycenen möglich. In der obigen Gleichung geht das Quadrat der Länge der ungesättigten Kette ein ($(N \cdot l)^2$). Darin unterscheiden sich aber Polyine und Polyene wesentlich. Für die Polyene ist mit einem durchschnittlichen $-C=C-$ bzw. $=C-C-$ Abstand von etwa 1.405 Å zu rechnen, während sich bei den Polyinen nur ein Wert von 1.29 Å ergibt, wenn man die für Diphenyl-diacetylen und Dimethyl-triacetylen ermittelten Bindungsabstände zugrunde legt⁴⁾. In der Tafel 2 sind die prozentualen Unterschiede in der Lage der Maxima von Polyinen und Polycenen denen der Quadrate der Längen der ungesättigten Ketten gegenübergestellt:

Tafel 2. Beziehungen der proz. Unterschiede der Maxima von Polyinen und Polycenen zu den Quadraten der Längen der ungesättigten Ketten

| n | λ_{\max} in Methanol in m μ | | | Quadrat der Längen in Å ² | | |
|---|---|--------|---------------|--------------------------------------|--------|---------------|
| | Polyen | Polyin | Δ in % | Polyen | Polyin | Δ in % |
| 3 | 263 | 217 | 21.0 | 71 | 59 | 20.5 |
| 4 | 296 | 243 | 21.8 | 126 | 105 | 20.5 |
| 5 | 326 | 265 | 22.8 | 197 | 163 | 20.5 |
| 6 | 350 | 290 | 21.0 | 284 | 236 | 20.5 |

³⁾ Helv. chim. Acta **31**, 1441 [1948].

⁴⁾ G. A. Jeffrey u. J. Rollet, Nature [London] **166**, 475 [1950].

Es ergibt sich also eine recht gute Übereinstimmung, so daß man wohl annehmen darf, daß die verschiedenen Bindungsabstände für die unterschiedliche Lage der Absorptionsmaxima bei Polyenen und Polyinen verantwortlich zu machen sind.

Was kann man nun zur Deutung der unerwartet hohen Extinktionen bei den Polyinen anführen? Die Extinktionswerte in der Tafel 1 zeigen, daß die

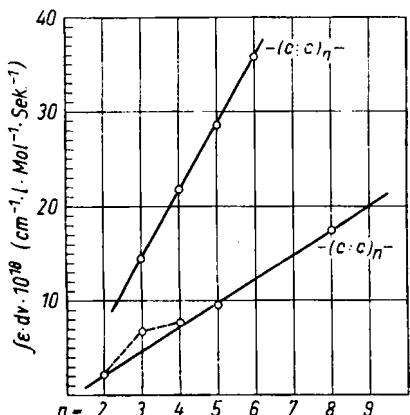


Abbildung 3. Absorptionsstärken der Polyene und Polyine

Abbildung 3 zeigt, daß sowohl bei den Polyenen als auch bei den Polyinen eine lineare Abhängigkeit festzustellen ist. Lediglich das Dimethyl-hexatrien fällt etwas heraus. Schon die Extinktionswerte für Triene sind verhältnismäßig hoch, offenbar liegt der Grund in dem π -Elektronensextett, das sich durch besondere Eigenschaften auszeichnet. Ähnliches ist auch beim Diphenyl-hexatrien festzustellen⁵⁾. In der Tafel 3 sind die Werte für die Absorptionsstärken und die Verhältnisse der Werte (Polyin/Polyen) zusammengestellt:

Tafel 3. Absorptionsstärken
($\int \epsilon \cdot dv \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{g} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek}^{-1}$)

| n | Polyin | Polyen | Polyin/Polyen |
|---|--------|--------|---------------|
| 3 | 14.45 | 6.85 | 2.11 |
| 4 | 21.8 | 7.75 | 2.82 |
| 5 | 28.6 | 9.55 | 2.99 |
| 6 | 35.8 | 12.4*) | 2.89 |

*) extrapoliert

Man sieht, daß die Quotienten zwischen 2 und 3 liegen. Auf Grund theoretischer Überlegungen wäre zu erwarten, daß die Werte bei etwa 2.6 liegen würden. Durch die doppelte Zahl von π -Elektronen bei den Polyinen im Vergleich zu den Polyenen erhöht sich die Übergangswahrscheinlichkeit, für die die Absorptionsstärke ein direktes Maß ist, ebenfalls auf das Doppelte. Ferner macht sich die unterschiedliche Struktur von Polyinen und Polyenen bemerk-

⁵⁾ R. Kuhn u. H. Hausser, Z. physik. Chem., Abt. B 29, 377 [1935].

bar. Nach H. Kuhn⁶⁾ wird durch die Zickzack-Konfiguration der all-trans-Polyene der theoretisch zu erwartende Wert für die Absorptionsstärke um den Faktor 0.75 erniedrigt. Dieses gilt natürlich nicht für die völlig gestreckten Polyine. Insgesamt ergibt sich daraus also für die Übergangswahrscheinlichkeit der Polyine, daß sie um den Faktor $2:0.75 = 2.66$ höher liegt als bei den Polyenen. Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist also recht gut, so daß auch die Höhe der Extinktion bzw. die Absorptionsstärke bei den Polyacetylen-Verbindungen eine befriedigende Deutung erfährt. Die größere Schärfe der Banden bei den Polyinen hängt zweifellos von der Starrheit des Gebildes ab; je starrer der Molekülbau ist, desto ausgeprägter ist die Feinstruktur und Schärfe der Maxima⁷⁾.

Recht kompliziert sind die Verhältnisse bei den Spektren von Polyinen, die außerdem noch Phenylringe oder C=C-Bindungen enthalten. Hier kommt es zweifellos zu einer beachtlichen Wechselwirkung zwischen der Polyinkette und dem übrigen ungesättigten System, die sich sowohl in der Lage als in der Höhe und Struktur der Banden ausdrückt. Die von H. Schlubach und V. Franzen⁸⁾ durchgeführte Berechnung der Extinktionen für die Diphenyl-polyine nach dem Verfahren von E. A. Braude⁹⁾ geschah unter Vernachlässigung des Einflusses der Phenylringe. Die Gleichung, die bei den Polyenen nur zu großenordnungsmäßig richtigen Werten führt, lieferte hier bei den Diphenyl-polyinen recht gut stimmende Werte. Doch ist die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte sicher eine zufällige, da ja sonst kein Unterschied in der Extinktion von Diphenyl-tetraacetylen und einfachen Tetraacetylenen zu erwarten wäre, was aber durchaus der Fall ist. Die Absorptionsstärken lassen sich hier leider nicht bestimmen, da die Extinktionen an der Meßgrenze (220 m μ) noch sehr hoch sind. Rein qualitativ kann man aber schon sehen, daß hier die Absorptionsstärken auch erheblich höher liegen als bei den entsprechenden Polyenen. Im Falle der Diphenyl-polyine sind im Gegensatz zu den einfachen Polyinen die Banden erheblich breiter, bedingt durch die Wechselwirkung der verschiedenen chromophoren Systeme und die damit verbundene Überlagerung.

Hrn. Professor H. Kuhn, Basel, danke ich für wertvolle Hinweise.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen, als Lösungsmittel diente Methanol. Zur Errechnung der Absorptionsstärken ($\int \epsilon \cdot dv$) wurden die Spektren auf Millimeterpapier aufgetragen und ausgeschnitten. Als langwellige und kurzwellige Grenze wurde jeweils das der Hauptabsorption folgende Minimum gewählt (Gesamtbereich etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Sek.⁻¹). Der Flächeninhalt wurde gravimetrisch bestimmt, indem durch 3 Proben das Gewicht der Flächeneinheit bestimmt worden war.

Die zum Vergleich herangezogenen Polyene wurden nach Angaben der Literatur dargestellt.

⁶⁾ J. physic. Chem. 17, 1198 [1949].

⁷⁾ G. Kortüm u. G. Dreesen, Chem. Ber. 84, 182 [1951].

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 573, 110 [1951].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 779.

Hexadien-(2.4): λ_{\max} 226 m μ ($\epsilon = 22500$) $\int \varepsilon \cdot dv = 2.2 \cdot 10^{-18}$.

Octatrien-(2.4.6): λ_{\max} 263, 274 m μ ($\epsilon = 51500$, 41800) $\int \varepsilon \cdot dv = 6.85 \cdot 10^{-18}$.

2,3-Dioxy-dodecatetraen-(4.6.8.10): λ_{\max} 287, 299, 314 m μ ($\epsilon = 41800$, 64000, 58900) $\int \varepsilon \cdot dv = 7.75 \cdot 10^{-18}$.

Dodecapentaen-(2.4.6.8.10): λ_{\max} 311, 326, 343 m μ ($\epsilon = 49300$, 72500, 75000) $\int \varepsilon \cdot dv = 9.55 \cdot 10^{-18}$.

β -Dihydrocarotin¹⁰⁾: λ_{\max} 383, 405, 429 m μ ($\epsilon = 105000$, 160000, 143000) in Äther. $\int \varepsilon \cdot dv = 17.5 \cdot 10^{-18}$.

Trimethyl-tetrolaldehyd (I): 81.5 g *tert.* Butyl-acetylen¹¹⁾ wurden unter Röhren zu einer Grignard-Lösung aus 120 g Äthylbromid und 27 g Magnesium in 500 ccm absol. Äther getropft. Die Umsetzung wurde durch 3 stdg. Kochen zu Ende geführt. Zu der feinverteilten, festen Grignard-Verbindung wurde unter Röhren eine Lösung von 160 g *o*-Ameisensäureester in 200 ccm Äther getropft. Unter ständigem Röhren ließ man zunächst 3 Stdn. bei 20° reagieren. Anschließend wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, die Äther-Lösung getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem *o*-Ameisensäureester geht das rohe Acetal bei 13 Torr zwischen 70 und 76° über. Dieses wurde 2 Stdn. mit 500 ccm 10-proz. Oxalsäure-Lösung gekocht und anschließend mit Wasserdampf abdestilliert. Der entstandene Aldehyd I wurde abgetrennt, getrocknet und destilliert. Sdp. 132°; Ausb. 60 g (55% d. Th.).

Semicarbazone: 1 g Aldehyd I wurde zu einer Lösung von 1 g Semicarbazidhydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser gegeben. Das Semicarbazon kristallisierte sofort aus; aus Methanol + Wasser Schmp. 163–164°, λ_{\max} 265 m μ ($\epsilon = 20700$).

C₈H₁₃ON₃ (167.2) Ber. C 57.46 H 7.84 Gef. C 57.69 H 7.82¹²⁾

1,10-Bis-*tert.*butyl-decatetraen-(1.4.6.9)-diol-(3.8) (II): 22 g Aldehyd I (0.2 Mol) wurden zu einer Grignard-Lösung aus 5 g Diacetylen in 100 ccm Äther getropft. Nach 3 stdg. Röhren wurde die dunkelbraune Masse mit gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die Äther-Lösung wurde abgetrennt, durch eine Säule mit Tierkohle (3 × 3 cm) und Aluminiumoxyd (3 × 10 cm) filtriert und i. Vak. eingedampft. Der dunkelgefärbte Rückstand wurde in 100 ccm Benzol + Petroläther (1 : 4) aufgenommen und nochmals durch Aluminiumoxyd (3 × 20 cm) filtriert. Das Filtrat wurde 10 mal mit je 50 ccm 70-proz. Methanol ausgezogen. Die vereinigten Methanol-Auszüge wurden zweimal mit je 100 ccm Benzol + Petroläther (1 : 4) gewaschen und nach Versetzen mit dem gleichen Vol. Wasser ausgeäthert. Die mit Wasser gewaschenen Ätherauszüge wurden getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und nach Zusatz von 3 Tln. Petroläther einige Zeit bei –10° belassen. Das Diol II kristallisierte in langen, verfilzten Nadeln, die mehrfach aus Benzol + Petroläther umkristallisiert wurden; Schmp. 47° (ein Teil schmilzt höher unter Zersetzung). Eine Trennung des Isomerengemisches wurde nicht durchgeführt. Ausb. 10 g; λ_{\max} 233, 245, 265 m μ ($\epsilon = 970$, 1120, 1160).

C₁₈H₃₂O₂ (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 80.24 H 8.51

1,10-Bis-*tert.*butyl-decapentain-(1.3.5.7.9) (IV): 15 g Diol II wurden unter Eiskühlung mit 15 ccm Thionylchlorid versetzt; dabei färbte sich die Substanz unter Gas-Entwicklung und Verflüssigung langsam braun. Nach 3 Stdn. Stehen bei 20° war die Reaktion beendet. Das rohe Dichlorid III wurde in Äther gelöst und mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralgewaschen. Die getrocknete Äther-Lösung wurde zu einer gekühlten Lösung von 4.5 g Kalium in 100 ccm absol. Alkohol getropft. Unter geringer Wärmetönung trat eine starke Dunkelfärbung auf. Nach 2 Stdn. Stehen-

¹⁰⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. E. G. Meth, Liebigs Ann. Chem. 572, 151 [1951].

¹¹⁾ P. Bartlett u. L. Rosen, J. Amer. chem. Soc. 64, 573 [1942].

¹²⁾ Die Analysen wurden von Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, durchgeführt.

lassen bei 20° wurde mit Äther versetzt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die getrocknete Äther-Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Petroläther gelöst und durch eine Säule mit Aluminiumoxyd (Aktivitätsstufe I-II) filtriert (4 × 30 cm). Der Kohlenwasserstoff IV läuft beim Nachwaschen mit Petroläther braunefärbt durch die Säule. Das Eluat wurde nochmals chromatographiert, wobei der Kohlenwasserstoff als gelbe Zone wanderte. Das erste Eluat lieferte beim Eindampfen i. Vak. hellgelbe Kristalle. Die zweite Fraktion mußte noch einmal chromatographiert werden. Insgesamt wurden 7 g Kristalle erhalten (53% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 129–130°. Keine Reaktion mit Antimontrichlorid in Chloroform. λ_{max} 218, 228, 239, 251, 265, 313, 339, 364, 394 μm ($\epsilon = 13000, 34000, 125000, 323000, 442000, 158, 256, 270, 156$)
 $\int \epsilon \cdot dv \cdot 28.6 \cdot 10^{-18}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.3) Ber. C 92.25 H 7.74 Gef. C 92.29 H 7.75

12. Hermann Stetter: Über neue Reaktionsprodukte des Diacetyl mit Äthylendiamin und Polyaminen*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 23. Juni 1952)

Durch Umsetzung von 2 Mol. Äthylendiamin mit 1 Mol. Diacetyl wurde eine neue bicyclische Verbindung erhalten. Das dieser Verbindung zugrunde liegende Ringsystem wird als Naphthpiperazin bezeichnet. Ein sich hiervon ableitendes tricyclisches Ringsystem wurde durch Kondensation von Diacetyl mit *N,N'*-Bis-[2-amino-äthyl]-1,3-diamino-propan erhalten. In analoger Weise ergab die Kondensation von *N,N'*-Bis-[2-amino-phenyl]-1,3-diamino-propan eine pentacyclische Verbindung.

Aus 1,2-Diketonen und 1,2-Glykolen lassen sich unter bestimmten Bedingungen bicyclische Acetale erhalten. Das diesen Verbindungen zugrunde liegende Ringsystem wird nach einem Vorschlag von J. Böeseken¹⁾ als Naphthdioxan (I) bezeichnet. Ein diesem Ringsystem entsprechendes N-haltiges Ringsystem, in dem sich an Stelle der Ring-O-Atome NH-Gruppen befinden, ist bis heute noch nicht beschrieben. Dieses Ringsystem soll in Analogie zum Naphthdioxan als Naphthpiperazin bezeichnet werden.

Für die Darstellung des Ringsystems des Naphthpiperazins schienen die besten Aussichten gegeben, wenn 1,2-Diketone mit Äthylendiamin zur Reaktion gebracht werden. Diese Reaktion führt normalerweise durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. 1,2-Diketon und 1 Mol. Äthylendiamin zu Dihydro-pyrazinen. Die genaue Untersuchung der Reaktion zwischen dem einfachsten Diketon, dem Diacetyl, und Äthylendiamin führte jedoch zur Auffindung eines neuen Reaktionsproduktes.

Gibt man zur Lösung von 2,5 Mol Äthylendiamin in Benzol unter Röhren allmählich 1 Mol Diacetyl und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange am Wasserabscheider unter Rückfluß, bis sich kein Wasser und Äthylendiamin mehr abscheidet, so erhält man eine homogene Lösung, aus der beim Einengen sich

*) Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 65. Geburtstage gewidmet.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 909 [1931].