

- [6] R. Kaptein, J. Amer. chem. Soc. 94, 6251 (1972).
[7] E. C. Horning, E. A. Moscatelli & C. C. Sweely, Chem. & Ind. 1959, 751; G. A. Howard & A. J. P. Martin, Biochem. J. 46, 532 (1950).
[8] E. Baggiolini, Dissertation ETH Zürich (1969).
[9] E. Baggiolini, H. P. Hamlow & K. Schaffner, J. Amer. chem. Soc. 92, 4906 (1970).
[10] W. S. Wadsworth, Jr. & W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961); M. J. Jorgenson, *ibid.* 91, 6432 (1969).
[11] W. L. Meyer, A. P. Lobo & R. N. McCarty, J. org. Chemistry 32, 1754 (1967).
[12] W. L. Meyer, A. P. Lobo & E. J. Marquis, J. org. Chemistry 30, 181 (1965).
[13] M. J. Jorgenson, Organic Reactions 18 (J. Wiley & Sons, Inc.) 1970.

175. Über den Einfluss nichtpolarer Lösungsmittel auf Lage und Intensität von Absorptionsbanden in den Elektronenspektren apolarer Molekeln: II. Polyacetylene

von Heinz Christen und Else Kloster-Jensen¹⁾

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel,
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

(7. III. 73)

Summary. The dispersive interaction of nonpolar solutes with nonpolar solvents is investigated in model systems consisting of solutions of dimethyl-tetraacetylene, di-*t*-butyl-tetraacetylene, dimethyl-pentaacetylene or di-*t*-butyl-pentaacetylene in binary mixtures of cyclohexane/carbon-disulfide or *n*-pentan/carbon-disulfide. For this purpose the ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ transition in the electronic spectrum of the solutions has been recorded. With increasing concentration of the more strongly interacting solvent component (*i.e.* carbon-disulfide) bathochromic shifts $\delta\nu$ of the transition frequency accompanied by a decrease in oscillator strength f_M are observed, which are consistent with calculated values based on a previously proposed exciton model [1].

Einleitung. – In einer ersten Mitteilung [1] wurde anhand eines störungstheoretischen Modells gezeigt, wie man die im Elektronenspektrum gelöster Verbindungen beobachtete Bandenverschiebung und Intensitätsänderung, welche das Lösungsmittel erzeugt, berechnen kann. Die Methode beruht auf der Voraussetzung, dass die gelöste Verbindung und das Lösungsmittel unpolar sind. Das bedeutet, dass nur Dispersionskräfte für die Änderungen verantwortlich gemacht werden können. Von besonderer Bedeutung ist der von einer gelösten Molekel M im Lösungsmittel eingenommene Hohlraum, dessen Grösse und Form die Lösungsmittelleffekte in hohem Masse beeinflusst (s. [1], Tab. 4).

Das Ergebnis der Störungsrechnung lässt sich in zwei Formeln zusammenfassen, welche es erlauben, bei bekannter Absorptionsenergie E_M und integraler Bandenintensität f_M (Oszillatorstärke) die Energieverschiebung δE_M und die Intensitätsänderung δf_M zu berechnen, welche im Elektronenspektrum gelöster Molekeln gegenüber der Gasphase auftreten. In atomaren Einheiten gilt [1]:

¹⁾ Permanente Adresse: Chemisches Institut der Universität Oslo, Blindern, Oslo 3, Norwegen.

$$-\delta E_M = \frac{1}{V_L} \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{E_L - E_M} I_2 \quad (1.1)$$

$$-\delta f_M = \frac{1}{V_L} \frac{\mu_L^2 \mu_M^2}{E_L - E_M} \frac{2}{3} \left(2 I_1 E_M + I_2 \frac{E_M \mu_L^2 - E_L \mu_M^2}{E_L - E_M} \right) \quad (1.2)$$

mit

$$I_1 = \int_{\bar{V}} \frac{1}{r_L^3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta \right) dV \quad (1.3)$$

$$I_2 = \int_{\bar{V}} \frac{1}{r_L^6} \left(\frac{1}{3} + \cos^2 \theta \right) dV. \quad (1.4)$$

Darin bedeuten μ_M und μ_L den Betrag des Übergangsmomentes der gelösten Molekel M resp. einer Lösungsmittelmolekel L. Vereinfacht wird nur je ein Übergang angenommen. E_M und E_L sind die Anregungsenergien von M und L in der Gasphase. V_L , das mittlere Volumen einer Lösungsmittelmolekel L, kann mit Hilfe des spezifischen Gewichts s_L , des Molekulargewichts M_L und der Avogadro'schen Zahl N abgeschätzt werden:

$$V_L = \frac{M_L}{N s_L}. \quad (1.5)$$

Das zur Berechnung der Integrale I_1 und I_2 benötigte Integrationsvolumen \bar{V} ist der als unendlich angenommene Raum, der vom Lösungsmittel ausserhalb der gelösten Molekel eingenommen wird, und kann als Komplement des Hohlraumvolumens von M gedacht werden. Für geometrisch einfache Modellhohlräume lassen sich diese Integrale leicht bestimmen. Ein für lineare Molekeln geeigneter Zylinderhohlraum führte bei der Berechnung von Lösungsmittelleffekten an Polyenen [1] [2] zu guten Resultaten. Mit l als halber Zylinderlänge und d als Radius (Fig. 1) lauten die Integrale:

$$I_1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{\sqrt{l^2 + d^2}} - \frac{2}{3} \right) \quad (1.6)$$

$$I_2 = \pi \left(\frac{1}{3l^3} + \frac{l}{4d^2(l^2 + d^2)} - \frac{l}{6(l^2 + d^2)} + \frac{1}{4d^3} \arctg \frac{l}{d} \right). \quad (1.7)$$

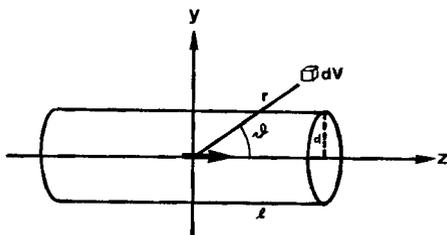


Fig. 1. Zylindermodell zur Berechnung der Integrale I_1 und I_2 nach 1.3 und 1.4.

Lösungsmittelleffekte an Polyenen. – In dieser Arbeit wird das Modell an weiteren Substanzen geprüft. Die Dialkyl-polyacetylene $R-(C\equiv C)_n-R$ sind dazu aus den folgenden Gründen besonders geeignet:

1. Die extrem grosse Intensität der ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ -Bande (im folgenden kurz als ${}^1\Sigma_u^+$ -Bande bezeichnet) lässt entsprechend starke Lösungsmiteleinflüsse erwarten.

2. Die Molekeln sind linear und erfüllen in idealer Weise die Voraussetzung für das Zylindermodell.

3. Da die Alkylsubstituenten am Ende der Kette variiert werden können, lässt sich der Einfluss ihrer Grösse auf die Lösungsmiteleffekte bestimmen.

Für die Messungen wurden Gemische variabler Zusammensetzung von Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff und Pentan/Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet. Da die zu untersuchende Absorptionsbande des Polyacetylen nicht von der Eigenabsorption des Schwefelkohlenstoffs überdeckt werden darf, ist man auf Tetra- und speziell Pentaacetylene angewiesen, deren ${}^1\Sigma_u^+$ -Banden zumindest teilweise innerhalb des «Fensters» im Schwefelkohlenstoffspektrum von 290 nm bis 220 nm liegen (Fig. 2).

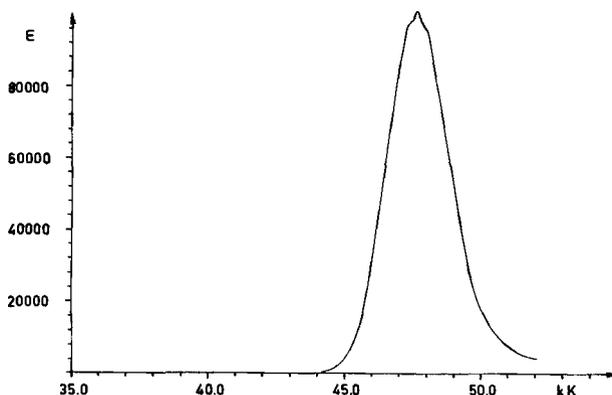


Fig. 2. Hauptabsorptionsbande des Elektronenspektrums von CS_2 in Cyclohexan

Lage $E_M = 47,69$ kK

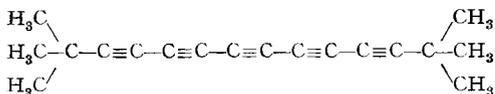
f-Wert $f_M = 0,558$

Übergangsmoment $\mu_M = 4,99$ D

Die schwächere Bande bei 31,34 kK ist im Spektrum nicht mehr sichtbar; sie kann für die Lösungsmittelwechselwirkung ausser Betracht gelassen werden. Ihr f-Wert beträgt nur 0,038.

Die folgenden vier Polyacetylene wurden für die vorliegenden Untersuchungen dargestellt (s. exp. Teil):

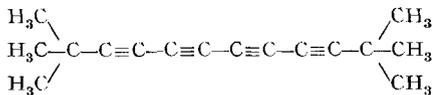
Di-*t*-butyl-pentaacetylen (I(*t*-Bu)), Dimethyl-pentaacetylen (I(Me)), Di-*t*-butyl-tetraacetylen (II(*t*-Bu)) und Dimethyl-tetraacetylen (II(Me)).



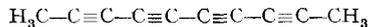
I(*t*-Bu)



I(Me)



II(*t*-Bu)



II(Me)

Die UV.-Spektren sind in den Fig. 3a–3d dargestellt, und Tab. 1 enthält die dazugehörigen Messdaten. Bei gleichbleibender Konzentration an gelöstem Polyacetylen ist der Anteil x_{CS_2} (in Vol.-%) von Schwefelkohlenstoff im binären Gemisch variiert worden. Die durch die CS_2 -Eigenabsorption bedingten oberen Grenzen für x_{CS_2} betragen bei I(*t*-Bu) und I(Me) 50 Vol.-%, bei II(*t*-Bu) 20 Vol.-% und bei II(Me) 10 Vol.-%.

Tabelle 1. Messergebnisse aus den Spektren der vier Polyacetylene in verschiedenen Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen

| Substanz | % CS_2 | ϵ_{max} | ν_1 [kK] | ν_2 [kK] | ν_3 [kK] | f-Wert |
|--------------------|----------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| I (<i>t</i> -Bu) | 0 | 465000 | 37,26 | 39,34 | 41,39 | 1,58 |
| | 5 | 461000 | 37,16 | 39,23 | 41,29 | 1,56 |
| | 10 | 373000 | 37,05 | 39,12 | 41,17 | 1,53 |
| | 20 | 319000 | 36,83 | 38,91 | | 1,50 |
| | 30 | 281000 | 36,62 | 38,70 | | 1,40 |
| | 40 | 259000 | 36,39 | 38,48 | | 1,33 |
| | 50 | 233000 | 36,14 | 38,27 | | 1,23 |
| I (Me) | 0 | 351000 | 38,11 | 40,17 | 41,96 | 2,10 |
| | 5 | 307000 | 37,98 | 40,06 | 42,12 | 2,06 |
| | 10 | 271000 | 37,85 | 39,94 | | 2,05 |
| | 20 | 229000 | 37,55 | 39,66 | | 1,96 |
| | 30 | 207000 | 37,20 | 39,32 | | 1,85 |
| | 40 | 198000 | 36,92 | 39,05 | | 1,75 |
| | 50 | 191000 | 36,63 | 38,73 | | 1,65 |
| II (<i>t</i> -Bu) | 0 | 343000 | 41,29 | | | 1,49 |
| | 5 | 273000 | 41,20 | | | |
| | 10 | 218000 | | | | |
| | 15 | 186000 | | | | |
| | 20 | 145000 | | | | |
| II (Me) | 0 | 317000 | 42,32 | | | 1,35 |
| | 2,5 | 275000 | 42,26 | | | |
| | 5 | 226000 | | | | |
| | 7,5 | 197000 | | | | |
| | 10 | 142000 | | | | |

Die allen Spektren eigene Vibrationsfeinstruktur, deren Aufspaltung von etwa 2000 cm^{-1} der $C\equiv C$ -Streckschwingung zugeschrieben wird [3], erlaubt infolge der Bandenschärfe eine genaue Messung der Absorptionsfrequenzen ν_1 bis ν_5 . In Fig. 4a und 4b sind diese an den Maxima der Vibrationsbanden gemessenen Energien für I(*t*-Bu) und I(Me) in Funktion von x_{CS_2} aufgezeichnet. Die enge Korrelation von ν_1 (und auch ν_2, ν_3) mit x_{CS_2} gestattet eine Extrapolation auf die messtechnisch nicht zugänglichen Werte in reinem Schwefelkohlenstoff. Frühere analoge Messungen an Polyenen [1] zeigten über den gesamten Bereich von x_{CS_2} einen linearen Verlauf,

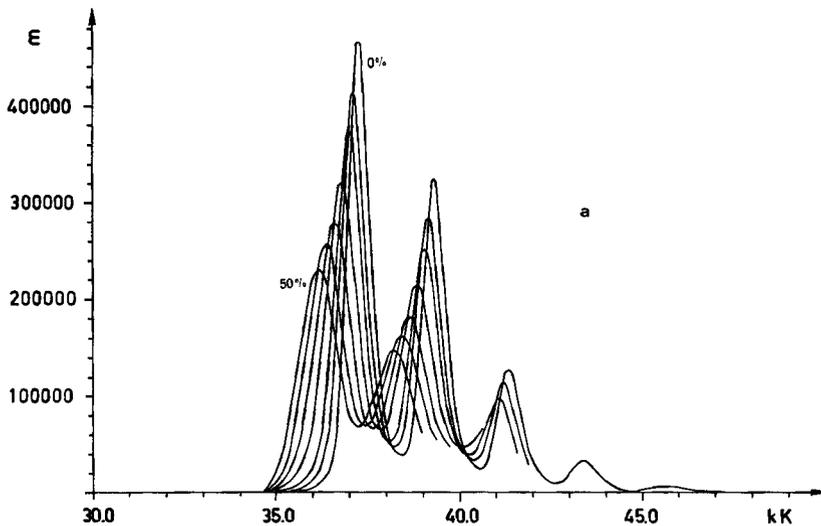
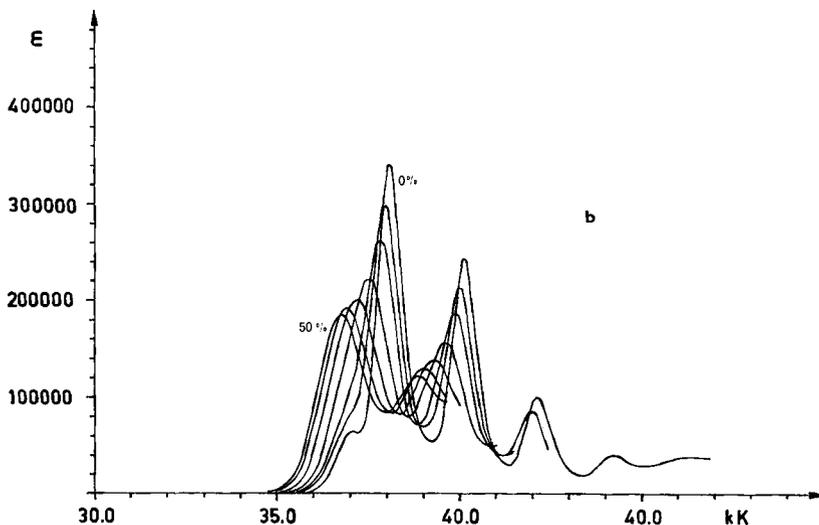
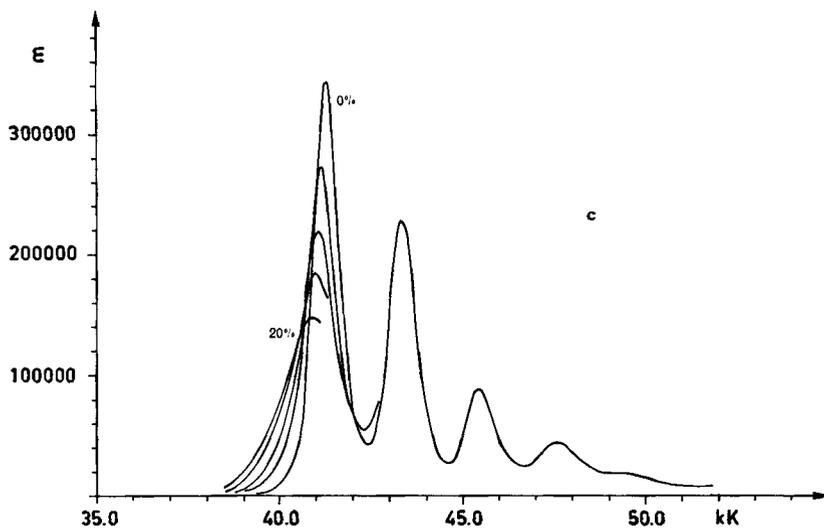
a) I (*z*-Bu) in Gemischen mit 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50% CS₂b) I (Me) in Gemischen mit 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50% CS₂

Fig. 3. UV-Spektren der Polyacetylene in Cyclohexan|Schwefelkohlenstoff-Gemischen

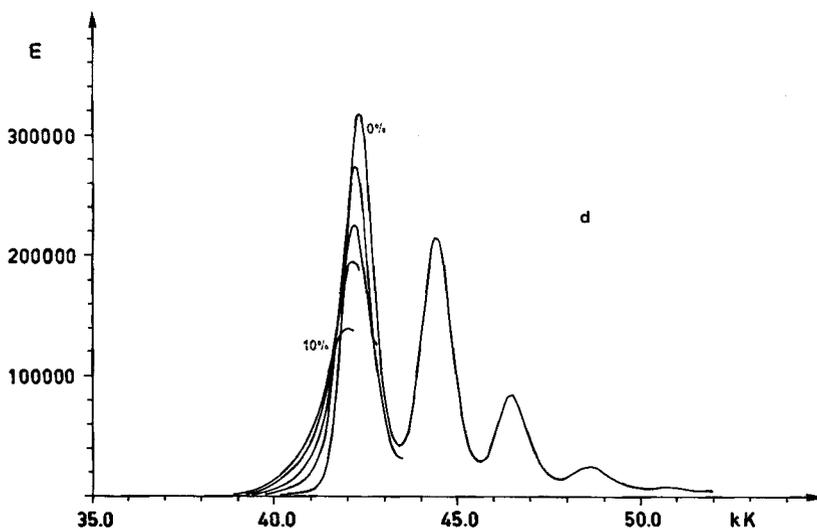
daher erscheint eine lineare Extrapolation gerechtfertigt. Auf diese Weise erhält man die bathochrome Energieverschiebung

$$\delta E_M = \frac{\Delta \nu_1}{\Delta x_{CS_2}} \cdot 100 \text{ Vol. \%} \quad (2.1)$$

der Absorption in CS₂ gegenüber derjenigen in Cyclohexan.



c) II (*t*-Bu) in Gemischen mit 0, 5, 10, 15 und 20% CS₂



d) II (Me) in Gemischen mit 0, 2.5, 5, 7.5 und 10% CS₂

Fig. 3. UV.-Spektren der Polyacetylene in Cyclohexan/Schwefelkohlenstoff-Gemischen

Für den späteren Vergleich mit den aus unserem Modell berechneten Werten erscheint es zweckmässig, die relative Verschiebung $\delta E_M/E_M$ zu bilden, wobei für E_M das arithmetische Mittel aus den Werten für I(*t*-Bu) und I(Me) resp. II(*t*-Bu) und II(Me) verwendet wird. Tab. 2 enthält die auf diese Weise für $\delta E_M/E_M$ (in Prozent) aus dem Experiment ermittelten Zahlen sowie die entsprechenden Werte für $\delta f_M/f_M$. Es fällt auf, dass die Verschiebung $\delta E_M/E_M$ für I(Me) etwa um ein Drittel grösser ist als für I(*t*-Bu).

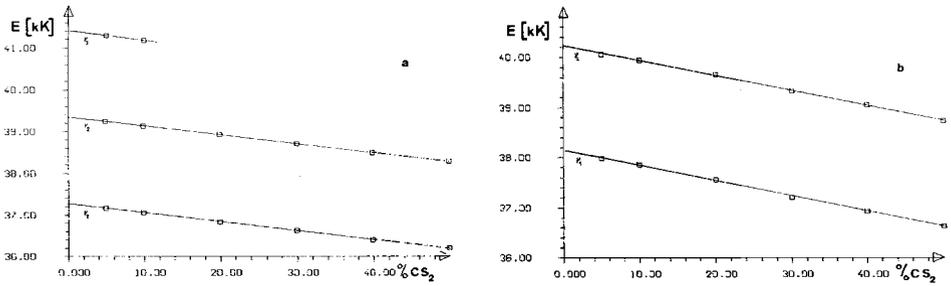


Fig. 4. *Energieverschiebung der Vibrationsbanden in Funktion der CS₂-Konzentration des CS₂/C₆H₁₂-Lösungsmittelgemisches*

a) I (*t*-Bu): Steigung = $-0,02153 \pm 0,00075$ b) I (Me): Steigung = $-0,03008 \pm 0,00031$

Tabelle 2. *Gemessene relative Energieverschiebung und Intensitätsabnahme der $1\Sigma_u^+$ -bande der beiden Pentaacetylene beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan auf Schwefelkohlenstoff (auf 100% CS₂ extrapoliert)*

E_M : mittlere Bandenlage

f_M : in Cyclohexan gemessener f -Wert der Bande

μ_M : aus f_M berechnetes Übergangsmoment

| Substanz | E_M [eV] | $\delta E_M/E_M$ | f_M | μ_M [D] | $\delta f_M/f_M$ |
|-------------------|------------|------------------|-------|-------------|------------------|
| I (<i>t</i> -Bu) | 4,8 | -5,6% | 1,58 | 9,5 | -40% |
| I (Me) | | -7,8% | 2,10 | 10,7 | -41% |

Die integrale Bandenintensität f_M ist mit Hilfe eines Computerprogrammes aus den digitalisierten Spektren der Fig. 3a und 3b berechnet worden. Die Integration erstreckte sich jeweils über den vollen gezeichneten Bereich. Die Tatsache, dass mit zunehmendem x_{CS_2} ein Teil der $1\Sigma_u^+$ -Bande der Polyacetylene durch die CS₂-Absorption überdeckt wird, ist im Integrationsprogramm durch entsprechende Normierung berücksichtigt worden. In Fig. 5a und 5b wird gezeigt, dass f_M linear mit steigendem x_{CS_2} abnimmt. Die Extrapolation auf $x_{CS_2} = 100$ Vol.-% liefert relative Intensitätsabnahmen $\delta f_M/f_M$ von 40% für I(*t*-Bu) und 41% für I(Me) (Tab. 2).

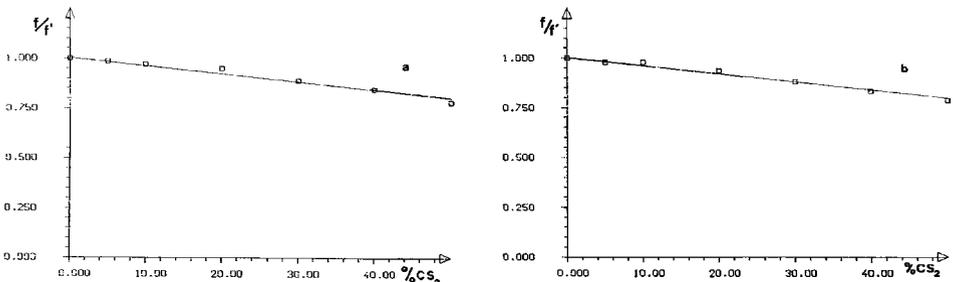


Fig. 5. *Intensitätsabnahme der $1\Sigma_u^+$ -bande in Funktion der CS₂-Konzentration, normiert auf die Intensität in reinem Cyclohexan*

a) I (*t*-Bu): Steigung = $-0,00401 \pm 0,00022$ b) I (Me): Steigung = $-0,00411 \pm 0,00016$

Zusätzlich zu den Messungen in CS_2 /Cyclohexan Gemischen ist $I(\text{Me})$ auch in Pentan und CS_2 /Pentan Gemischen gemessen worden (Tab. 3). Die Fig. 6a–6c lassen erkennen, dass die Bandenlage und Intensität noch stärker von x_{CS_2} abhängen als in Gemischen von CS_2 /Cyclohexan. Die Rechnung ergibt in diesem Fall $\delta E_M/E_M = 9,4\%$ bei $x_{\text{CS}_2} = 100 \text{ Vol.-%}$, was einem Zuwachs von $1,6\%$ gegenüber dem aus CS_2 /Cyclohexan-Gemischen extrapolierten Wert entspricht. Vergleicht man dazu die relative Bandenverschiebung von ν_1 beim Wechsel von reinem Cyclohexan zu reinem Pentan ($\nu_1(\text{Pentan}) - \nu_1(\text{Cyclohexan})/E_M = 1,4\%$), so zeigt sich, dass man einen etwas kleineren Wert erhält. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Lösungsmiteleinflüsse nicht genau additiv aus den Komponenten des binären Gemisches zusammensetzen. Möglicherweise ist die Solvataion der Polyacetylene durch CS_2 -Molekeln leicht bevorzugt.

Die Messungen an den Tetraacetylenen (II) enthalten wesentlich weniger Informationen über den Einfluss von CS_2 auf E_M und f_M (Fig. 3c und 3d). Selbst für kleine Werte von x_{CS_2} ist wegen der starken Eigenabsorption von Schwefelkohlenstoff nur ein Teil der ersten Vibrationsbande (ν_1) messbar. Trotzdem ist die Verschiebung von

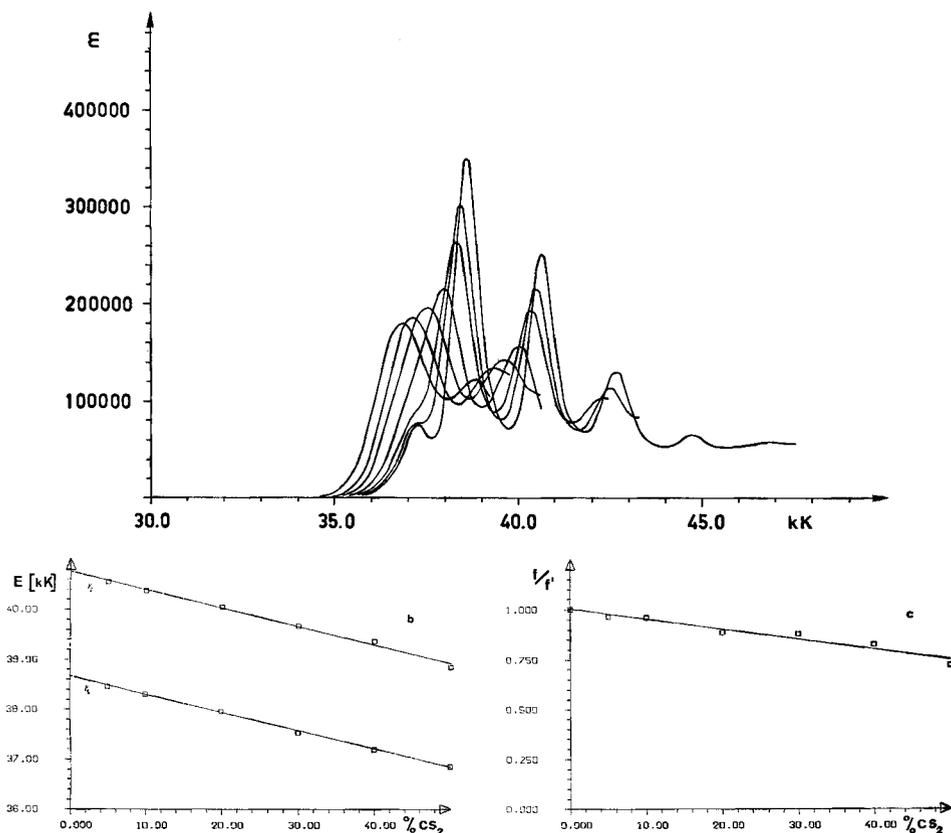


Fig. 6. Lösungsmiteeffekte von $I(\text{Me})$ in CS_2 /Pentan-Gemischen

- UV.-Spektren für 0, 5, 10, 20, 30, 40 und 50% CS_2
- Energieverschiebung: Steigung = $-0,03655 \pm 0,00009$
- Intensitätsabnahme: Steigung = $-0,00502 \pm 0,00029$.

Tabelle 3. *Energie- und Intensitätsveränderung der $^1\Sigma_u^+$ -Bande von I (Me) in Pentan/ CS_2 -Gemischen*
Bei Extrapolation auf 100% CS_2 erhält man $\delta E_M/E_M = 9,4\%$ $\delta f_M/f_M = 50\%$

| Vol. % CS_2 | E_M [kK] 1. Bd. | E_M [kK] 2. Bd. | f-Wert |
|---------------|-------------------|-------------------|--------|
| 0 | 38,64 | 40,71 | 2,10 |
| 5 | 38,46 | 40,54 | 2,02 |
| 10 | 38,31 | 40,38 | 2,01 |
| 20 | 37,97 | 40,04 | 1,86 |
| 30 | 37,52 | 39,67 | 1,84 |
| 40 | 37,20 | 39,37 | 1,73 |
| 50 | 36,85 | 38,85 | 1,51 |

ν_1 mit wachsendem x_{CS_2} noch zu erkennen. Der gemessene Bandenteil genügt aber nicht, um die Intensitäten bzw. die Intensitätsabnahmen zu berechnen. Der in Fig. 3c beobachtete rapide Rückgang der Extinktion ϵ_{max} innerhalb des im Vergleich mit Fig. 3a viel engeren Konzentrationsbereiches deutet allerdings auf eine noch stärkere Intensitätsabnahme als bei den Pentaacetylenen.

Messungen an unsubstituiertem Tetraacetylen [12] haben ergeben, dass die $^1\Sigma_u^+$ -Bande ganz in den Bereich der CS_2 -Eigenabsorption fällt. Auch unsubstituiertes Pentaacetylen [12] wurde gemessen, die Ergebnisse eignen sich jedoch trotz günstiger Lage der $^1\Sigma_u^+$ -Bande nicht zu einem direkten Vergleich mit denjenigen von I(*t*-Bu) und I(Me), da die Intensität f_M nicht genügend genau abgeschätzt werden konnte (siehe exp. Teil).

Ergebnisse und Diskussion. – Aus den Messungen an den verschiedenen substituierten Polyacetylenen lassen sich folgende Schlüsse über die Lösungsmittelwechselwirkungen ziehen:

1. Die $^1\Sigma_u^+$ -Bande der Verbindungen in Lösung wird im Vergleich zur Gasphase bathochrom verschoben und ihre Intensität nimmt ab, beides proportional zu x_{CS_2} .
2. In gleichen Lösungsmitteln ist δE_M und δf_M für Polyacetylene grösser als für Polyene [1] [3], trotz den vergleichbaren Übergangsmomenten (Tab. 3).
3. $\delta E_M/E_M$ hängt deutlich von der Grösse der Alkylgruppen ab und ist für Methylgruppen grösser als für *t*-Butylgruppen. Im Gegensatz dazu ist $\delta f_M/f_M$ nahezu unabhängig von den Substituenten.

Abschliessend soll nun untersucht werden, wie weit sich diese Erscheinungen mit Hilfe des Zylindermodells deuten lassen. Zunächst ist es möglich, die drei Punkte qualitativ an Hand der Gleichungen 1.1 und 1.2 zu besprechen.

1. Die Linearität von δE_M bzw. δf_M in Funktion von x_{CS_2} geht aus der Proportionalität mit dem Faktor $1/V_L = N_s/M$ hervor. Für binäre Gemische ist dieser Faktor durch den Ausdruck

$$\frac{N_{s_1}}{M_1} \cdot x + (1 - x) \cdot \frac{N_{s_2}}{M_2} \quad (2.2)$$

zu ersetzen ($x = \text{Vol.}\%$ der einen Komponente), womit man eine in x lineare Funktion erhält.

2. Die Tatsache, dass an Polyacetylenen ein grösseres δE_M und δf_M auftritt als an Polyenen, erscheint verständlich, wenn man die Energiedifferenz $\Delta E = E_L - E_M$

in beiden Fällen vergleicht. Mit $E_L(\text{CS}_2) = 47,7 \text{ kK}$ wird ΔE (Polyacetylen) etwa halb so gross wie ΔE (Polyen). Dies verdoppelt sowohl δE_M als auch δf_M für die Polyacetylene.

3. Auch der unterschiedliche Einfluss der Methyl- bzw. *t*-Butyl-Gruppen auf δE_M bzw. δf_M kann im Modell berücksichtigt werden. Die Abmessungen des Modellzylinders lassen sich nach der Grösse der Substituenten richten. Dies kann beispielsweise geschehen, indem man in Gl. 1.6 und 1.7 die Zylinderlänge $2l$ durch

$$2l = (m + 1)b \quad (2.3)$$

oder
$$2l = (m + 2)b \quad (2.4)$$

mit $b = 2,8 \text{ \AA}$ und $m = \text{Anzahl Dreifachbindungen}$ definiert. Für Dimethyl-polyacetylene wird die Länge nach 2.3 eingesetzt, für Di-*t*-butyl-polyacetylene aber nach 2.4, sodass der Modellzylinder die äussersten Dreifachbindungen weiter überragt. Dies schirmt die Enden der gelösten Molekeln stärker von den Lösungsmittelmolekeln ab. Aus den Formeln 1.6 und 1.7 ist ersichtlich, dass ein solches Vorgehen die Verschiebung δE_M , welche nur von I_2 abhängt, verändern kann. Andererseits kann die Intensitätsabnahme, zu welcher I_1 und I_2 beitragen, konstant bleiben, da sich die beiden Terme in der Klammer von Gl. 1.2 gegenläufig ändern können.

Zur Berechnung von δE_M und δf_M nach Gl. 1.1 und 1.2 benötigt man neben Angaben über E_L und μ_L eine Abschätzung für den Radius d des Modellzylinders (Fig. 2). Diese Grösse kann an Hand des experimentellen Wertes von $I(t\text{-Bu})$ geeicht und für die drei weiteren Verbindungen übernommen werden. Es zeigt sich, dass $d = 3,2 \text{ \AA}$ die Verhältnisse befriedigend wiedergibt. Eine Übersicht über die berechneten relativen Veränderungen der Absorptionsenergie und der Bandenintensität, welche in Schwefelkohlenstoff gegenüber der Gasphase auftreten, ist in Tab. 4 für alle vier Polyacetylene gegeben.

Tabelle 4. Störungstheoretisch berechnete relative Energieverschiebung und Intensitätsabnahme der $^1\Sigma_u^+$ -bande der vier Polyacetylene in CS_2 gegenüber der Gasphase. Die verwendeten Grössen sind:

E_M : mittlere Bandenlage
 μ_M : mittleres Übergangsmoment (aus f-Wert)
 m : Anzahl Dreifachbindungen
 l : halbe Länge des Modellzylinders, berechnet nach 2.3 resp. 2.4
 Der Zylinderradius beträgt $d = 3,2 \text{ \AA}$

| Substanz | $E_M[\text{eV}]$ | $\mu_M[\text{D}]$ | m | $l[\text{\AA}]$ | $\delta E_M/E_M$ | $\delta f_M/f_M$ |
|--------------------|------------------|-------------------|-----|-----------------|------------------|------------------|
| I (<i>t</i> -Bu) | 4,8 | 10,0 | 5 | 9,8 | -6,6% | -53% |
| I (Me) | | | | 8,4 | -7,7% | -53% |
| II (<i>t</i> -Bu) | 5,3 | 8,5 | 4 | 8,4 | -7,7% | -90% |
| II (Me) | | | | 7,0 | -9,2% | -90% |

Es ginge über den Rahmen des entwickelten Modells hinaus, auch den Einfluss der schwächer wirkenden Lösungsmittelkomponente quantitativ zu berücksichtigen. Er wird für den Vergleich von Tab. 4 mit Tab. 3 vernachlässigt. Immerhin lassen sich aber die Unterschiede in $\delta E_M/E_M$ und $\delta f_M/f_M$ beim Wechsel von Cyclohexan auf

Pentan qualitativ verstehen. Die vom Lösungsmittel abhängenden Parameter in Gl. 1.1 und 1.2 sind neben dem reziproken Molvolumen s_L/M_L , die Energie E_L , und das Quadrat des Übergangsmomentes μ_L . Eine Abschätzung dieser Grössen durch die Energie E_a , bei welcher starke Absorption einsetzt (Absorptionskante), bzw. durch die Polarisierbarkeit α ist aufschlussreich. Für Cyclohexan wirken die Werte $\alpha = 10,9 \text{ \AA}^3$ und $E_a = 55 \text{ kK}$ gegen die entsprechenden von Pentan ($\alpha = 9,9 \text{ \AA}^3$, $E_a = 59 \text{ kK}$ [4–5]) beide vergrößernd, ebenso das reziproke Molvolumen. Damit wird die Differenz $\delta E_M(\text{CS}_2) - \delta E_M(\text{Cyclohexan})$ kleiner als $\delta E_M(\text{CS}_2) - \delta E_M(\text{Pentan})$, was den Messungen entspricht.

Aus der vorliegenden Arbeit wird deutlich, dass das Zylindermodell auch am Beispiel der Polyacetylene zu einer vernünftigen Abschätzung der lösungsmittelbedingten Bandenverschiebung und Intensitätsabnahme führt.

Experimenteller Teil

Synthesen der Polyacetylene.²⁾ – Sämtliche Polyacetylene wurden spektroskopisch rein dargestellt. Auf gewisse Modifikation bei ihrer Herstellung wird im Folgenden näher eingegangen.

Dimethyl-tetraacetylen II (Me) [6–8]. Eine Lösung von ca. 0,5 g Methyl-diäcetylen [9] in 20 ml Methanol wurde mit 5 g Kupfer(II)acetat und 0,2 g Kupfer(I)chlorid in 15 ml Wasser + 15 ml Pyridin versetzt, und das Gemisch 2 Std. bei 20° stehen gelassen. Nach 4maliger Extraktion mit Äther und Behandeln der Auszüge mit 10proz. Schwefelsäure wurde neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Einengen bei –30°/10 Torr auf ca. 10 ml konnte ein gelbweisser kristalliner Niederschlag von 0,36 g erhalten werden. Zweimalige Sublimation über Phosphor-pentoxid bei 50°/10^{–5} Torr unter Lichtausschluss und Kühlung der Vorlage in flüssigem Stickstoff lieferte einen farblosen feinkristallinen Niederschlag aus reinem Dimethyl-tetraacetylen.

Di-t-butyl-tetraacetylen II (t-Bu) [10] wurde durch oxydative Kupplung (siehe II (Me)) von t-Butyl-diäcetylen [10] in guter Ausbeute hergestellt. Umkristallisieren aus Methanol und zweimalige Sublimation bei 70°/10^{–3} Torr lieferte farblose Kristalle vom Smp. 99,5–100,0° (unkorr.; 99–100° [10]).

Dimethyl-pentaacetylen I (Me) [11]. Ca. 0,3 g 4,9-Dihydroxy-dodeka-(2,5,7,10)-tetraol in 3 ml Äther wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 3 Äqu. Thionylchlorid unter Rühren bei 0° versetzt. Nach weiteren 2 Std. Rühren bei 20° wurde unreaktiertes Thionylchlorid unter Vakuum abgeseugt und der Rückstand mit 5 ml Äther durch einen Tropftrichter versetzt. Nach Absaugen bis zum Trocknen wurde mit Äther weiter versetzt und das Absaugen wiederholt. Der Rückstand wurde in 2 ml Pentan + 3 ml Äther gelöst und über Aluminiumoxid (neutral, mit 4% H₂O) chromatographiert und mit Pentan Uvasol eluiert. Die Hauptfraktion zeigte nach Behandeln mit Lithiumamid in Äther, Neutralisieren mit Ammoniumchlorid und nochmaligem Chromatographieren ein unverändertes Elektronen-Spektrum. Die Eluate wurden eingengt und 2mal chromatographiert mit Pentan, resp. Cyclohexan (Uvasol). Die farblose, reine Hauptfraktion wurde anschliessend für die UV.-Messungen verwendet.

Di-t-butyl-pentaacetylen I (t-Bu) [10] ergab nach Sublimation bei 70°/10^{–5} Torr schwach gelbliche Kristalle von spektroskopischer Reinheit.

UV.-Messungen. – Die Elektronen-Spektren wurden auf einem Cary 14 Recording Spectrometer in geeichten Quarzküvetten von 0,1 mm Schichtdicke aufgenommen. Bei Messungen unter 220 nm wurden die Küvettengehäuse mit Stickstoff gespült. Die optische Dichte 0,00 wurde bei 400 nm eingestellt und die Spaltbreite war meist unter 0,2 mm. Cyclohexan, Pentan und Schwefelkohlenstoff von Uvasol Qualität lieferte die Firma E. Merck, Darmstadt.

Herstellung der Lösungen. II (Me), II (t-Bu) und I (t-Bu) wurden unter Stickstoff in Wägeschiffchen übergeführt und in Mengen von 5–7 mg eingewogen. Die verschiedenen Lösungsmittel-

²⁾ Herrn Prof. F. Bohlmann möchten wir an dieser Stelle herzlich danken für die Überlassung von Präparaten von Methyl-diäcetylen, 4,9-Dihydroxy-dodeka-(2,5,7,10)-tetraol und Di-t-butyl-pentaacetylen, sowie für wertvolle Hinweise bei der Herstellung der Tetraacetylene.

gemische wurden für Referenz und Probe einzeln hergestellt. Dabei wurden bei gleichen Konzentrationen jeweils dieselben Pipetten verwendet.

Als Test zur Reproduzierbarkeit wurden die gesamten Messreihen wiederholt durchgeführt unter Verwendung von Lösungen verschiedener Einwaagen (3 Einwaagen für II (Me), je 2 Einwaagen für II (*t*-Bu) und I(*t*-Bu). Das bei der Herstellung von Dimethyl-pentaacetylen erhaltene Eluat wurde als solches verwendet (s.o.). Eine Eichung der optischen Dichte von I(Me) erfolgte nach [10].

Frau Dr. E. Schmidt danken wir für wertvolle Ratschläge beim Durchführen der UV.-Messungen. Der Firma Ciba-Geigy AG. gebührt unser Dank für die finanzielle Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projektes SR. 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Christen & P. A. Straub, *Helv.* **56**, 739 (1973).
 [2] F. Feichtmayr, E. Heilbronner, A. Nürrenbach, H. Pommer & J. Schlag, *Tetrahedron* **25**, 5383 (1969).
 [3] H. Bock & H. Seidl, *J. chem. Soc.* **1968**, 1158.
 [4] H. A. Stuart, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer-Verlag, Berlin (1952).
 [5] J. Haink, Lösungsmittelspektren im fernen UV., (unveröffentlicht).
 [6] a) J. B. Armitage, E. R. H. Jones & M. C. Whiting, *J. chem. Soc.* **1952**, 2014.
 b) E. R. H. Jones, *Record Chem. Progr.* **14**, 1 (1953).
 [7] F. Bohlmann, E. Inhoffen & P. Herbst, *Chem. Ber.* **90**, 1661 (1957).
 [8] H. Schlubach & V. Franzen, *Liebigs Ann. Chem.* **568**, 141 (1950) und **572**, 116 (1951).
 [9] J. B. Armitage, E. R. H. Jones & M. C. Whiting, *J. chem. Soc.* **1952**, 1993.
 [10] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **86**, 657 (1953).
 [11] a) E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. B. Armitage, C. L. Cook & E. Entwistle, *Nature* **168**, 900 (1951).
 b) C. L. Cook, E. R. H. Jones & M. C. Whiting, *J. chem. Soc.* **1952**, 2883, (vgl. auch [6] b).
 [12] E. Kloster-Jensen, *Angew. Chem.* **84**, 483 (1972); *Int. Ed.* **11**, 438 (1972), und darin zitierte Referenzen.

176. Intramolecular Diels-Alder reactions: construction of aza- and diaza-steroid type skeletons

by Heinz W. Gschwend

Research Department, Pharmaceuticals Division
 CIBA-GEIGY Corporation, Summit, New Jersey 07901

(24. IV. 73)

Summary. The preparation of 2-(4-phenyl)butadienyl-piperidine **5** is described. An intramolecular *Diels-Alder* reaction of the intermediately formed fumaramide thereof produces stereoselectively the tricyclic lactam **6**. Its structure, as well as the configurational relationship of its 5 asymmetric centers, is corroborated on the basis of the NMR.-data. Cycloacylation of the thermodynamically stable precursors **13** and **20** leads to pentacyclic aza- or diaza-steroid type skeletons. Their structures (**14**, **16** and **21**) and in particular their relative configurations are elaborated. A few qualitative kinetic aspects of this intramolecular (4+2)-cycloaddition are presented.

As we have reported earlier [1], the intramolecular *Diels-Alder* reaction of N-pentadienyl-acrylamides constitutes an extremely useful and facile way for the regio-specific and stereocontrolled construction of perhydroisoindolines. The present in-