

128. Richard Kuhn und Kurt Wallenfels: Über Kumulene I; Synthese von Tetraphenyl-hexapentaen und Di-biphenylen-hexapentaen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 2. März 1938.)

Von Verbindungen mit kumulierten Kohlenstoff-Doppelbindungen sind heute neben dem Kohlensuboxyd die Allene eingehend bekannt. K. Brand¹⁾ gelang es als erstem, einen Kohlenwasserstoff mit 3 kumulierten Doppelbindungen darzustellen. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dichlorbuten $(C_6H_5)_2CH.CCl.CCl.CH(C_6H_5)_2$ erhielt er das gelbe 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-(1.2.3) $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$. An Homologen hat K. Brand mit F. Kercher²⁾ das Tetra-anisyl-, mit O. Horn³⁾ das Tetraphenetyl- und mit G. Wendel⁴⁾ das Tetra-*p*-tolyl-butatrien dargestellt und beschrieben.

Die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs läßt erwarten, daß es Stoffe gibt, in denen sich eine noch größere Zahl von Kohlenstoff-Doppelbindungen in ununterbrochener Folge aneinanderreihet: $:C:C:C:C:C:C:$. Verbindungen dieser Art sollen im folgenden als „Kumulene“ bezeichnet werden. Der Name „Polyene“ bleibt weiterhin Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen vorbehalten.

Theoretische Betrachtungen über die Stereochemie kumulierter Systeme hat schon J. H. van't Hoff⁵⁾ angestellt. Er sagte voraus, daß Allene von der Art $XYC:C:CXY$ in optische Antipoden spaltbar sein werden. Das ist, wie P. Maitland und W. H. Mills⁶⁾ in einer berühmten Untersuchung zeigen konnten, tatsächlich der Fall. Nach J. H. van't Hoff ist damit zu rechnen, daß bei einem Butatrien $XYC:C:CXY$ *cis-trans*-Isomerie wie bei Fumar- und Maleinsäure auftreten wird, bei einem Penta-tetraen $XYC:C:C:CXY$ Spaltbarkeit in eine *d*- und *l*-Form, bei einem Hexa-pentaen $XYC:C:C:C:CXY$ wieder *cis-trans*-Isomerie usw. Die üblichen Atommodelle gestatten es, sich von der Berechtigung dieser Voraussagen sofort zu überzeugen. Sie zeigen gleichzeitig, daß es sich bei solchen Verbindungen nicht um bewegliche Ketten, sondern um starre Stäbe aus Kohlenstoffatomen handelt. Die Spannungsverhältnisse sind durchgehend genau die gleichen wie bei einfachen Äthylenkörpern. Die Kenntnis höherer Kumulene ist uns offenbar nur aus Mangel an geeigneten präparativen Methoden bisher versagt geblieben.

Läßt man Phosphordijodid (Phosphorjodür, P_2J_4) auf ungesättigte 1.2-Glykole $R.CH:CH.CHOH.CHOH.CH:CH.R$ einwirken, so werden nach R. Kuhn und A. Winterstein⁷⁾ die beiden Hydroxyle unter Bildung des Triens $R.CH:CH.CH:CH.CH:CH.R$ aus dem Molekül entfernt. Vermutlich bildet sich zunächst das Dijodid, das spontan Jod abspaltet. Wie wir gefunden haben⁸⁾, gelingt diese Reaktion auch mit ungesättigten 1.4-Glykolen $R.CH:CH.CHOH.CH:CH.CHOH.CH:CH.R$, wobei sich das Tetraen $R.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CH.R$ bildet. In diesem Falle ist aus dem normalen Dijodid unter Abspaltung von Jod zunächst die Bildung eines

¹⁾ B. 54, 1987 [1921]. ²⁾ B. 54, 2007 [1921].

³⁾ Journ. prakt. Chem. 115, 351 [1927].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. 115, 335 [1927].

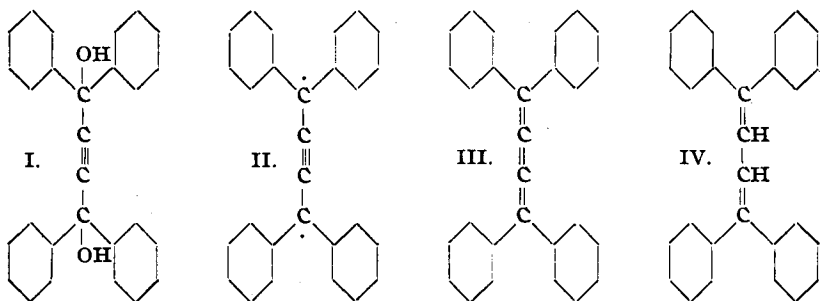
⁵⁾ „Lagerung der Atome im Raume“, Braunschweig 1894, 2. Aufl., S. 75 f.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 987. ⁷⁾ Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

⁸⁾ R. Kuhn u. G. Alexander Pedler Lecture, Journ. chem. Soc. London 1938, im Druck.

Doppelradikals $R\cdot CH:CH\cdot CH:CH:CH\cdot CH:CH:CH\cdot R$ denkbar. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es unter Elektronenverschiebung zur Bildung des bekannten Tetraens kommt. Die Phosphordijodid-Methode hat schon vor 10 Jahren auch an einem 1.6-Glykol zum Erfolg geführt. R. Kuhn und A. Winterstein⁹⁾ konnten ein 1.6-Diphenyl-hexadien-diol, dessen Konstitution erst in der Zwischenzeit im Sinne der Formel $C_6H_5\cdot CHOH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHOH\cdot C_6H_5$ aufgeklärt worden ist, durch Phosphordijodid in 1.6-Diphenyl-hexatrien verwandeln. Die dabei stattfindende Elektronenverschiebung ist noch umfangreicher als im Falle der 1.4-Glykole.

Was geschieht nun, wenn man ein Acetylglykol mit Phosphordijodid zusammenbringt? Das aus Benzophenon und Acetylen-dimagnesiumbromid erhaltliche Tetraphenyl-butin-diol (I) haben bereits J. Salkind und A. Kruglow¹⁰⁾ der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure unterworfen und dabei in glatter Reaktion das Tetra-phenyl-butatrien (III) von K. Brand¹⁾ erhalten. Die Einwirkung von Phosphordijodid führt, wie wir gefunden haben, zu demselben gelben Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ vom Schmp. 237⁰. Dieser ist nach den von Hrn. Eugen Müller, Jena, in liebenswürdiger Weise ausgeführten Messungen diamagnetisch¹¹⁾. Um das theoretisch denkbare Doppelradikal II kann es sich somit unmöglich handeln. Man muß vielmehr annehmen, daß sich dieses in ähnlicher Weise wie die oben erörterten Di-radikale aus ungesättigten 1.4- und 1.6-Glykolen unter Paarung der Elektronen zu III stabilisiert hat.



Von dem um 2 H-Atome reicheren, farblosen 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien (IV) — beim Tetraphenyl-butatrien ist eine Ortsbezeichnung der Substituenten überflüssig — unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff III durch den um 35⁰ höheren Schmelzpunkt und vor allem durch seine gelbe Farbe, die derjenigen des 1.1.8.8-Tetraphenyl-octa-tetraens¹²⁾ gleichkommt. Die Synthese höherer Tetraphenyl-kumulene zeigt, daß es sich um eine allgemeinere Erscheinung handelt: Bei gleicher Zahl von Doppelbindungen wird die Lichtabsorption durch *kumulierte* Doppelbindungen noch stärker als durch *konjugierte* nach langen Wellen verschoben.

F. Straus, L. Kollek und H. Hauptmann¹³⁾ haben gezeigt, daß sich Diacetylen mit Äthyl-magnesiumbromid leicht unter Bildung von

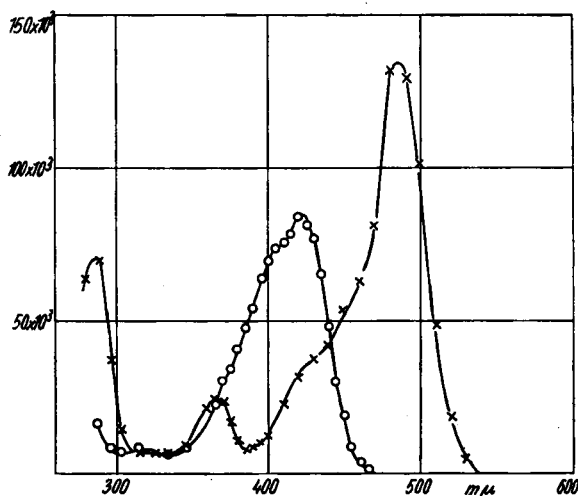
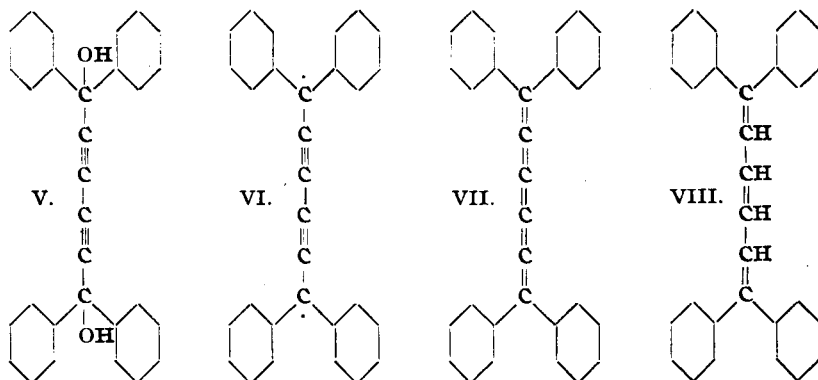
⁹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 87 [1928], S. 108, 1. Absatz. ¹⁰⁾ B. **61**, 2306 [1928].

¹¹⁾ $X_{mol} = -168 \pm 4 \cdot 10^{-6}$ ($T = 289^0$). Die Suszeptibilitätsmessungen werden noch ausführlich veröffentlicht werden.

¹²⁾ G. Wittig u. A. Klein, B. **69**, 2087 [1936].

¹³⁾ B. **63**, 1886 [1930].

Diacetylen-dimagnesiumbromid, $\text{BrMg} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{MgBr}$, umgesetzt. Dieses kann ähnlich der Grignard-Verbindung des gewöhnlichen Acetylens zu Synthesen Verwendung finden. F. Straus, L. Kollek u. H. Hauptmann haben auf diesem Wege die Diacetylenglykole des Acetaldehyds, des Acetons und des Acetophenons dargestellt. Aus Benzophenon und Diacetylen-dimagnesiumbromid erhielten wir in guter Ausbeute das 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexa-



Abbild. 1. Absorptions-Spektren.

—o—o—o— Tetraphenyl-butatrien. —x—x—x— Tetraphenyl-hexapentaen.

Abzissen: Wellenlängen in $m\mu$. Ordinaten: $x = \frac{2.30}{c \times d} \log_{10} \frac{I_0}{I}$, $c = \text{Mol/l}$, $d = \text{cm}$.

Lösungsmittel: Benzol.

diin-(2.4)-diol-(1.6) (V) in Nadeln vom Schmp. 140—141°. Durch Einwirkung von Phosphordijodid verwandelte sich das farblose Glykol in einen scharlachroten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$ vom Schmp. 302° (Zers.). Im Absorptionsspektrum (Abbild. 1) und in allen chemischen Eigenschaften gibt sich dieser als Analogon des Tetraphenyl-butatriens zu erkennen. Man muß daher annehmen, daß es sich um das Tetraphenyl-hexapentaen (VII)

handelt, das sich durch Umgruppierung von Elektronen aus dem zunächst vermutlich auftretenden Doppelradikal VI gebildet hat.

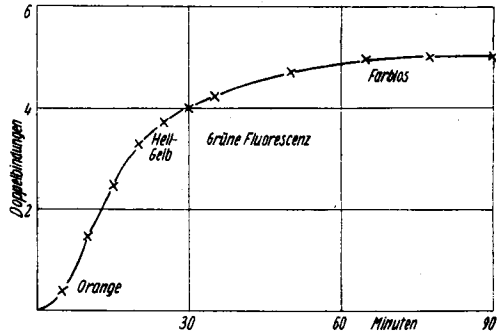
Der neue Kohlenwasserstoff VII kristallisiert aus Eisessig-Chloroform in regelmäßig ausgebildeten, gerade abgeschnittenen Stäbchen, die unter dem Mikroskop in der Durchsicht lachsrot erscheinen. Die Farbe der Lösungen ist hell kirschrot, violett tingierend, sehr verdünnte Lösungen erscheinen orange. Fluoreszenz läßt das Hexapentaen weder im kristallisierten Zustande noch in Lösungen erkennen. Konz. Schwefelsäure löst nur wenig, aber ohne jede Halochromie. Mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine braune Lösung, deren Farbton der braunen Phase von Chlorophyll entspricht. Vermutlich liegt die Hauptabsorption im Ultrarot, da das Teträphenyl-butatrien (III) mit Antimontrichlorid in Chloroform bereits eine tief smaragdgrüne Lösung gibt. Mit Tetranitromethan erhält man keine Farbreaktion. Gegen molekularen Sauerstoff ist das Tetraphenyl-hexapentaen außerordentlich beständig. Durch Ozon wird es unter Entfärbung augenblicklich zerstört. In Chloroformlösung wird Brom sofort addiert, sehr bemerkenswerterweise aber auch Jod ziemlich rasch. Schüttelt man, um den Überschuß an Jod zu entfernen, mit 2-n. Natronlauge das Chloroform aus, so bleibt darin ein Jodid mit gelber Farbe gelöst. Aus dem Jodid kann man durch Kochen in Toluol unter Zusatz von Silber- oder Kupferpulver das Kumulen mit der charakteristischen Absorptionsbande bei 489 $m\mu$ zurückgewinnen. Das Additionsvermögen für Jod erklärt, warum die Synthese nicht glatt verläuft. Man erhält aus dem Glykol im wesentlichen nur soviel Kohlenwasserstoff, als sich durch rasches Ausfallen während der Reaktion der Rückvereinigung mit dem freiwerdenden Jod entzieht. Die Erfahrung, daß es günstig ist, möglichst konzentriert zu arbeiten, ist uns durch das erst am reinen Kohlenwasserstoff festgestellte Verhalten gegen Jod sehr begreiflich geworden.

Auffallend träge verhält sich das Tetraphenyl-hexapentaen gegen Kaliumpermanganat bei der Probe von A. v. Baeyer, die wir, dem Vorschlage von R. Pummerer und G. Dorfmueller entsprechend, in Pyridinlösung angestellt haben. Nach 3-stdg. Einwirkung von überschüssigem Permanganat bei 20° wurde mit Chloroform verdünnt und mit viel Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht enthielt die Hauptmenge des Kumulens in unverändertem Zustand ($\lambda = 488 m\mu$). Ein Additionsvermögen gegenüber philodienen Komponenten konnte nicht beobachtet werden. Bei längerem Kochen mit Maleinsäure-anhydrid in Xylol blieb der rote Kohlenwasserstoff unverändert. Zum Vergleich haben wir Tetraphenyl-butatrien mit überschüssigem Maleinsäure-anhydrid 36 Stdn. in Xylol gekocht und auch in diesem Falle keinerlei Veränderung feststellen können. Chinon wird vom Hexapentaen nicht addiert.

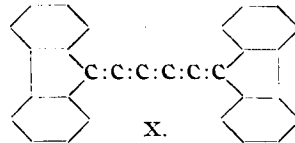
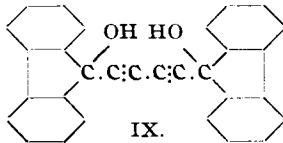
Von Reduktionsmitteln wird das System der kumulierten Doppelbindungen leicht angegriffen. Die Chloroformlösung des Hexapentaens scheint gegen Zinkstaub sehr beständig zu sein, aber auf Zusatz eines Tropfens Eisessig tritt augenblicklich Entfärbung ein. Auch katalytisch erregter Wasserstoff wird leicht angelagert. Mit einem milden Katalysator, wie PdO, werden die 5 aliphatischen Doppelbindungen abgesättigt, während die Phenylreste unangegriffen bleiben (Abbild. 2). Sehr auffallend war die Beobachtung, daß während der Hydrierung die Lösung intensiv grüne Fluoreszenz vor der Analysenquarzlampe zeigte, während zu Beginn und am

Ende gar keine Fluoreszenz zu erkennen war. Es ist auf Grund dieser Erscheinung sehr wahrscheinlich, daß bei der katalytischen Hydrierung des Kumulens die Stufe des Polyens (1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien¹²), VIII) durchlaufen wird.

Vom Fluorenon ausgehend haben wir durch Einwirkung von Diacetylen-dimagnesiumbromid das 1.6-Di-biphenyl-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) (IX) in farblosen Plättchen vom Schmp. 257° erhalten. Die Umsetzung des Glykols mit Phosphordijodid führte zum Dibiphenyl-hexapentaen (X), C₃₀H₁₆, dessen Schmp. bei 441—442° (unkorr.) liegt. Das

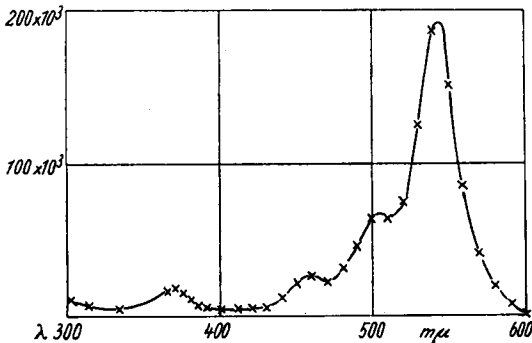


Abbild. 2. Katalytische Hydrierung von Tetraphenyl-hexapentaen. 1.747 mg Sbst. mit 7.1 mg PdO in 2 ccm Eisessig-Dekalin.



Absorptionsspektrum ist in Abbild. 3 dargestellt. Man erkennt, daß sich die Nebenbanden viel stärker als in der Tetraphenylreihe abheben. Wie dort ist die Lage der Banden von der Natur des Lösungsmittels nur wenig abhängig. Am Gitter-Meßspektroskop (Löwe-Schumm) fanden wir:

Pyridin	546.5	505	455 m μ
Benzol	543	500	455
Chloroform	540	499	455



Abbild. 3. Absorptions-Spektrum von Di-biphenyl-hexapentaen in Benzol. Abszissen und Ordinaten wie Abbild. 1.

Die Lösungsfarbe ist violett, derjenigen des Kaliumpermanganats vergleichbar. Der kristallisierte Kohlenwasserstoff erscheint nahezu schwarz mit lebhaft grünem Oberflächenglanz. Weder im festen noch im gelösten Zustande ist Fluoreszenz zu erkennen. Mehrstündiges Stehenlassen der Chloroformlösung im grellen Sonnenlicht veränderte das Hexapentaen nicht. Von

den chemischen Eigenschaften gilt dasselbe wie von der Tetraphenyl-Verbindung: große Beständigkeit gegen O₂ und KMnO₄, Indifferenz gegen C(NO₂)₄ und Maleinsäureanhydrid, große Empfindlichkeit gegen naszierenden

und katalytisch erregten H_2 , gegen O_3 , Br_2 und J_2 . Von konz. Schwefelsäure wird das Di-biphenyl-hexapentaen in der Kälte ohne jede Halochromie gelöst, und selbst mit Antimontrichlorid in Chloroform erhält man eine rein violette Lösung, die sich von derjenigen in reinem Chloroform nicht unterscheiden läßt.

Beschreibung der Versuche.

1) Tetraphenyl-butatrien (III).

2 g (1 Mol.) Tetraphenyl-butin-diol (I)¹⁴) wurden in 10 ccm Äther suspendiert und mit 2 g (0.83 Mol.) fein zerriebenem Phosphorjodür in kleinen Anteilen versetzt. Nach 20 Min. wurde mit 2-n. Natronlauge und Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt. Die Ätherschicht blieb tief gelb, der Kohlenwasserstoff schied sich in der Zwischenschicht krystallin ab. Nach dem Absaugen und Trocknen lagen 0.55 g vor. Zur Analyse wurde 2-mal aus siedendem *n*-Butanol umkrystallisiert, wovon das erste Mal 70 ccm erforderlich waren, und bei 110°/1 mm getrocknet. Schmp. 236.5—237° (k. Th.).

3.215 mg Subst.: 11.12 mg CO_2 , 1.63 mg H_2O .

$C_{28}H_{20}$ (356.2). Ber. C 94.33, H 5.66. Gef. C 94.33, H 5.67.

Die Substanz ist gut löslich in Pyridin, Chloroform und Benzol. Zum Umkrystallisieren eignet sich neben Butylalkohol auch Eisessig. Alkohol und Benzin lösen auch in der Siedehitze nur wenig.

2) 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) (V).

88 g Äthylbromid (0.8 Mol.) brachten wir mit 12.9 g Magnesium-Spänen in 150 ccm trockenem Äther zur Reaktion. Die Grignard-Lösung wurde auf -20° gekühlt und in rascher Tropfenfolge mit der Lösung von 20 g Diacetylen (0.4 Mol.) in 300 ccm trockenem Äther, die gleichfalls auf -20° gekühlt war, versetzt. Dabei wurde stark gerührt. Die Gasentwicklung (Äthan) setzte sofort lebhaft ein, und nach kurzer Zeit begann sich das Diacetylen-dimagnesiumbromid als dunkel gefärbtes zähes Öl abzuscheiden. Nach etwa 1 Stde. hatte die Gasentwicklung stark nachgelassen. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei stets weiter gerührt wurde, führten wir die Umsetzung zu Ende. Man erkennt den Endpunkt daran, daß das anfangs geringe Volumen der überstehenden hellen Ätherschicht nicht weiter zunimmt.

Das erhaltene Diacetylen-dimagnesiumbromid versetzte man langsam unter Rühren mit 90 g Benzophenon (0.5 Mol.) in 200 ccm Äther. Die Reaktion verlief anfangs heftig, so daß man sie durch Eiskühlung mäßigen mußte. Zuletzt wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Nach 10-stdg. Stehenlassen war das Reaktionsprodukt zementartig hart geworden. Es wurde mit Eis und 1-n. Schwefelsäure zersetzt, in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Dabei hinterblieb ein gelbliches Öl, das beim Verreiben mit Petroläther krystallin erstarrte. Ausb. 70 g. Umkrystallisiert wurde durch Suspendieren in etwa 600 ccm Benzin (Sdp. 70—80°) und Zugeben von Benzol in der Siedehitze bis eben Lösung eintrat. Beim Erkalten schied sich das 1.1.6.6-Tetraphenyl-

¹⁴) G. Dupont, Ann. Chim. phys. [8] 30, 498 [1913].

hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) in schneeweißen langen Nadeln ab. Schmp. 140—141°.

3.615 mg Sbst.: 11.52 mg CO₂, 1.74 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂ (414.2). Ber. C 86.91, H 5.36. Gef. C 86.91, H 5.38.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Dioxan, Essigester, Chloroform und Pyridin, mäßig löslich in Benzol und Toluol, wenig löslich in kaltem Benzin.

3) Tetraphenyl-hexapentaen (VII).

10 g 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) wurden in 20 ccm trockenem Pyridin gelöst und bei 0° in kleinen Anteilen mit insgesamt 10 g fein zerriebenem Phosphordijodid versetzt. Unter häufigem Rühren ließen wir noch 1 Stde. bei 0° stehen, wobei das Reaktionsgemisch zu einem rotbraunen Krystallbrei erstarrte. Es wurde in 100 ccm Wasser eingegossen, der Niederschlag abgeschleudert und noch feucht aus etwa 75 ccm siedendem Dioxan umkrystallisiert. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank hatten sich 8 g orangefarbige, große, glänzende Prismen abgeschieden. Durch wiederholte Krystallisationen aus Dioxan oder aus Pyridin-Wasser erhielt man stets einheitlich aussehende, orangefarbige Krystalle, die sich aber schon durch den Schmp. (110—125°) als Gemisch zu erkennen gaben. Die Abtrennung des roten Kohlenwasserstoffs gelang chromatographisch auf einen Schlag. Zu diesem Zweck löste man das Rohprodukt (8 g) in 500 ccm Benzol und goß die Lösung durch eine 20 cm hohe Säule (Durchmesser 5 cm) von Aluminiumoxyd. Das Kumulen wanderte glatt ins Filtrat, während sämtliche farblosen Begleitstoffe adsorbiert wurden. Der Rückstand, den man durch Verdampfen des Filtrats erhielt, war tiefrot.

Aus der wäßrigen Pyridinlösung, die nach dem Abschleudern des Rohproduktes aufbewahrt wurde, hatte sich nach 2 Tagen ein roter, pulveriger Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde ebenfalls in Benzol gelöst und durch Al₂O₃ filtriert. Den durch Verdampfen des Filtrats erhaltenen tiefroten Rückstand vereinigten wir mit dem aus der Dioxan-Krystallisation durch Chromatographie erhaltenen Produkt. Beide zusammen wurden 2-mal aus Eisessig-Chloroform umkrystallisiert. Wir erhielten so das Tetraphenyl-hexapentaen in scharlachroten, schön ausgebildeten Stäbchen. Ausb. 15 bis 20 mg. Beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen färbt sich die Substanz von etwa 150° an immer dunkler, beginnt aber erst bei 290° schwach zu sintern und schmilzt bei 302° zu einer dunkelroten, zähen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde 6 Stdn. bei 20° unter 10⁻⁵ mm über Kaliumhydroxyd und Phosphorperoxyd getrocknet.

2.700 mg Sbst.: 9.355 mg CO₂, 1.31 mg H₂O.

C₃₀H₂₀ (380.2). Ber. C 94.69, H 5.31. Gef. C 94.49, H 5.43.

Am Gitter-Meßspektroskop (Löwe-Schumm) beobachtet man die Hauptbande in Pyridin bei 493 m μ , in Benzol bei 489 m μ und in Chloroform bei 488 m μ . Die Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels ist auffallend gering.

4) 1.6-Di-biphenylen-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) (IX).

Das aus 55 g Äthylbromid (0.5 Mol.), 12 g Magnesium-Spänen und 12.5 g Diacetylen (0.25 Mol.) dargestellte Diacetylen-dimagnesiumbromid wurde mit 75 g Fluorenon (0.41 Mol.) in 250 ccm Äther + 20 ccm Benzol unter lebhaftem Rühren zur Reaktion gebracht und zuletzt noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die nach 12-stdg. Stehenlassen ausgeschiedene

Magnesiumverbindung stellte eine harte Masse dar. Die Zersetzung mit Eis und 1-*n*. Schwefelsäure erfolgte in üblicher Weise. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das sogleich krystallin erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus 3 *l* siedendem Xylol erhielten wir 20 g 1.6-Di-biphenylen-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) in gelbstichigen Blättchen vom Schmp. 250—251⁰. Durch Einengen der Mutterlauge ließen sich weitere 5 g Substanz gewinnen. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Xylol umkrystallisiert, wonach das Diacetylglykol rein weiß war und bei 257⁰ (k. Th.) schmolz. Getrocknet wurde 4 Stdn. bei 65⁰ unter 10⁻³ mm.

3.695, 3.540 mg Sbst.: 11.92, 11.41 mg CO₂, 1.48, 1.37 mg H₂O.
C₃₀H₁₈O₂ (410.1). Ber. C 87.78, H 4.42. Gef. C 87.98, 87.90, H 4.48, 4.33.

Die Substanz ist gut löslich in Alkohol, Dioxan und in Pyridin, mäßig in Äther, fast unlöslich in Benzin. Benzol und Toluol lösen in der Siedehitze beträchtlich.

5) Di-biphenylen-hexapentaen (X).

2 g 1.6-Di-biphenylen-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) wurden in 20 ccm Äther suspendiert und mit 2 g fein zerriebenem Phosphordijodid in kleinen Anteilen versetzt. Das Kumulen schied sich in grünschimmernden Kryställchen an der Wand des Kolbens ab. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde mit etwas Chloroform verdünnt, mit 15 ccm 2-*n*. Natronlauge und 15 ccm gesättigter Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und 2-mal mit Wasser gewaschen. Der in der Grenzschicht angesammelte Kohlenwasserstoff wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus 200 ccm Chloroform umkrystallisiert. Ausb. 30 mg. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Chloroform krystallisiert, wobei wir das Di-biphenylen-hexapentaen in nahezu schwarzen, grün reflektierenden kleinen Säulen erhielten. Beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen bleibt die Substanz bis 441⁰ unverändert; bei 441—442⁰ (unkorr.) tritt unter Zersetzung starkes Sintern ohne Verflüssigung ein. Getrocknet wurde bei 20⁰ über Calciumchlorid unter 10⁻⁴ mm.

2.940 mg Sbst.: 10.31 mg CO₂, 1.15 mg H₂O.
C₃₀H₁₈ (376.1). Ber. C 95.72, H 4.28. Gef. C 95.64, H 4.38.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist der Kohlenwasserstoff nur sehr wenig löslich. Verhältnismäßig am besten löst Pyridin, weniger gut Chloroform, noch schlechter Benzol, in dem immerhin das Absorptionsspektrum noch gemessen werden konnte.

129. Kyosuke Tsuda und Seikichi Kitagawa: Über Sojabohnen-Saponin (III. Mittel. ¹⁾).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 17. März 1938.)

In der I. Mitteilung²⁾ haben E. Ochiai, K. Tsuda und S. Kitagawa durch Verseifen eines krystallinischen Sojabohnen-Saponins vom Schmp. 222⁰ vier Sapogenole isoliert, deren Eigenschaften die folgende Tafel zeigt.

Soja-Sapogenol	A	B	C	D
Formel	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	C ₃₀ H ₅₀ O ₃	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	C ₃₀ H ₅₀ O ₃
Schmp.	311 ⁰	259 ⁰	239 ⁰	298 ⁰
[α] _D	+102.2 ⁰	+92.4 ⁰	+70.7 ⁰	-60.7 ⁰

¹⁾ II. Mittel.: B. 70, 2093 [1937].

²⁾ B. 70, 2083 [1937].