

bei 165—170°. Die wäßrige Lösung ist farblos und klar, zeigt ein $p_H = 8.2$. Beim Ansäuern mit $n_{/10}$ -HCl tritt schwache, bei stärkerem Ansäuern deutlichere Trübung auf.

Bleisalz der Mono-stearoyl- β -glycerinphosphorsäure: Dieses wird wie oben beschrieben dargestellt. Es löst sich in warmem Benzol und wird nach dem Filtrieren mit reichlich Aceton gefällt.

Analyse des Bleisalzes:

3.44, 3.965 mg Sbst.: 4.95, 5.69 mg CO₂, 2.02, 2.33 mg H₂O. — Verbrennungsrückstand: 1.576, 1.826 mg. — 16.516 mg Sbst.: 48.333 mg Ammoniumphosphormolybdat.

C₂₁H₄₁O₇PPb (643.5). Ber. C 39.20, H 6.43, P 4.82.

Gef. „ 39.23, 39.14, „ 6.57, 6.58, „ 4.17, 4.18.

α , γ -Dichaulmoogrin¹⁾ (verbesserte Darstellung).

163 g trocknes chaulmoograsaures Natrium werden in 1000 ccm Xylol bei 125° Innentemperatur mit Hilfe eines Rührwerkes gut suspendiert und 62.5 g α , γ -Dibrom-hydrin (2 Mol.) zugesetzt. Nach 24-stdg. Rühren und Erhitzen auf 125° wird das Reaktionsgemisch mit dem 3-fachen Volumen Äther gut verrieben, abgesaugt und der Filtrerrückstand noch mehrmals mit wenig Äther gewaschen. Die vereinigten Äther-Äther-Xylol-Lösungen werden nach nochmaligem Filtrieren im Vak. eingeengt, mit Tierkohle entfärbt und nach Entfernen des Äthers und Xylols der beim Erkalten erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das α , γ -Dichaulmoogrin in seidenartig glänzenden Blättchen gewonnen wird. Schmp. 48—49°. Ausb. 25 g.

Hrn. J. Sommer danke ich für fleißige und geschickte Mitarbeit.

250. Richard Kuhn und Kurt Wallenfels: Über Kumulene II; eine wesentliche Verbesserung des Darstellungs-Verfahrens.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 8. Juni 1938.)

Durch Umsetzung der aus Benzophenon und aus Fluorenon erhaltenen Diacetylen-glykole mit Phosphordijodid (P₂J₄) sind wir zum Tetraphenylhexapentaen und zum Dibiphenylhexapentaen gelangt¹⁾. Die beabsichtigte nähere Untersuchung dieser interessanten, tief farbigen Kohlenwasserstoffe und die Synthese weiterer Verbindungen mit einer größeren Zahl von kumulierten Kohlenstoffdoppelbindungen ließen es wünschenswert erscheinen, das Phosphordijodid-Verfahren, das Ausbeuten von nur 0.2—0.3% d. Th. geliefert hatte, zu verbessern. Versuche in dieser Richtung waren deshalb aussichtsvoll, weil sich die Kumulene verschiedenen chemischen Agenzien gegenüber als unerwartet beständig erwiesen hatten.

Unsere Vorstellung über den Mechanismus des zuerst aufgefundenen Verfahrens war folgende: 1) Ersatz der Hydroxyle durch Jod, 2) spontane Jod-Abspaltung, 3) Umgruppierung der Elektronen. Die Diacetylen-glykole schienen befähigt, an Stelle der hypothetischen, von selbst zerfallenden Dijodide stabilere Dibromide und Dichloride zu liefern. Aus diesen sollten sich durch Reduktionsmittel, etwa Metalle, ebenfalls Kumulene gewinnen

¹⁾ B. 71, 783 [1938].

lassen. Als wir auf Tetraphenyl-hexadiin-diol in Pyridin Phosphortribromid einwirken ließen, bildete sich an Stelle des erwarteten Dibromids von unserer Überraschung unmittelbar das Tetraphenyl-hexapentaen, und zwar in beachtlicher Ausbeute (4% d. Th.). Das Bildungsbestreben dieses roten Kohlenwasserstoffs ist also so groß, daß er aus seinen Dihalogeniden nicht nur durch Abspaltung von Jod, sondern sogar von Brom freiwillig entsteht! Allerdings wird das Brom (im Gegensatz zum Jod) nicht in elementarer Form abgespalten, sondern von anderen Stoffen im Reaktionsgemisch abgefangen, die eine größere Additionsfähigkeit für Halogen besitzen als das Hexapentaen und daher als Brom-Acceptoren wirken. Es mußte daher günstig sein, den Austausch der beiden Hydroxyle gegen 2 Halogen-Atome in Gegenwart noch besserer, andersartiger Acceptoren durchzuführen. Das ist tatsächlich der Fall und legt zugleich den einfachsten Weg über die Chloride frei:

Man läßt auf die Diacetylen-glykole in Äther bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff Reduktionsmittel von der Art des VanadinII-chlorids und ChromII-chlorids einwirken²⁾. Die Anwendung von Metallen wie Zink verbietet sich, da die Kumulene gegen naszierenden Wasserstoff nicht beständig sind. Die besten Erfolge sind mit Chromochlorid erzielt worden. Die Kumulene fallen aus dem Reaktionsgemisch sofort herrlich krystallisiert aus. Beim Tetraphenyl-hexapentaen beträgt die Ausbeute 93%, beim Dibiphenylen-hexapentaen 89% d. Th. Das ist rund 300-mal mehr, als was wir mit Phosphordijodid erhalten hatten.

Beschreibung der Versuche.

Tetraphenyl-hexapentaen.

Als Reaktionsgefäß dient ein 500-ccm-Rundkolben, der 3 mit Schlifflösen versehene Hälse trägt. Auf den mittleren Schliff setzt man ein Winkelstück, durch das lotrecht ein Rührer läuft, während die Abzweigung mit einem Rückflußkühler versehen wird. Von den beiden seitlichen Hälsen dient der eine zur Einführung eines Gaseinleitungsrohres, das etwa 2 cm über dem Boden des Kolbens endet, während der andere Hals zur Aufnahme eines Tropftrichters dient. Man füllt den Kolben mit reinem Stickstoff und trägt 20 g fein zerstoßenes Chromoacetat³⁾ (frisch dargestellt, $\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$) ein. Durch den Tropftrichter läßt man 100 ccm mit HCl-Gas bei etwa 20° gesättigten Äther zulaufen, wobei lebhaft gerührt wird. Das Chromochlorid scheidet sich farblos aus, und auch der Äther ist kaum gefärbt.

5 g 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) werden in 150 ccm trockenem Äther, der bei etwa 20° mit Chlorwasserstoff gesättigt ist (15 g HCl), gelöst und zur CrCl_2 -Suspension zulaufen gelassen. Schon nach den ersten Tropfen nimmt der Äther die orangerote Farbe einer verd. Kumulen-Lösung an. Später beginnt der Kohlenwasserstoff in roten Kryställchen auszufallen. Nach 1½-stdg. Rühren wird ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet und noch ½ Stde. gerührt. Das zuletzt

²⁾ J. B. Conant u. N. M. Bigelow, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 676 [1931], haben gezeigt, daß sich Octamethyl-tetramino-tetraphenyl-äthylen-glykol durch Vanado- und Chromo-chlorid zum entsprechenden Äthylen (45% d. Th.) reduzieren läßt. Sie ließen das CrCl_2 und VCl_2 in $n/1$ -wäßriger Lösung auf das in konz. Salzsäure gelöste, basische Glykol einwirken. Bei uns vollzieht sich die Reduktion in wasserfreiem Medium.

³⁾ O. Frhr. v. d. Pfordten, A. **228**, 112 [1885].

dunkel rotbraune Reaktionsgemisch wird unter Rühren mit 50 ccm Wasser versetzt, das die Chromsalze mit grüner Farbe aufnimmt. Der Äther nimmt dabei orangefarbene Farbe an, die Hauptmenge des Kumulens sammelt sich in der Zwischenschicht an. Man saugt ab, wäscht reichlich mit Wasser, Alkohol und etwas Äther. Die Ausbeute an Tetraphenyl-hexapentaen beträgt 4.3 g (93.5 % d. Th.). Die aus Eisessig-Chloroform krystallisierte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 301°.

Dibiphenylen-hexapentaen.

5 g 1.6-Dibiphenylen-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) wurden der eben gegebenen Vorschrift genau entsprechend mit Chromchlorid reduziert. Das in herrlich grün schimmernden, nahezu schwarzen Krystallen abgeschiedene Dibiphenylen-hexapentaen wog nach gründlichem Waschen und Trocknen 4.0 g (89 % d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform lag der Zersetzungspunkt bei 441—442°.

251. Fritz Zetzsche, Hans E. Meyer, Hans Overbeck und Wilhelm Nerger: Einige Carbodiarylimide.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Bern und Berlin.]
(Eingegangen am 22. Juni 1938.)

Die Darstellung der Carbodiimide geht am besten von der Entschwefelung der Thioharnstoffe aus, die nach der Methode von W. Weith¹⁾ durch Umsetzung in siedendem Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd vorgenommen wird: $\text{SC}:(\text{NH}.\text{Aryl})_2 + \text{HgO} \rightarrow \text{HgS} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}(:\text{N}.\text{Aryl})_2$. Das bei dieser Reaktion auftretende Wasser gibt dabei Anlaß zur Bildung von Harnstoff: $\text{C}(:\text{N}.\text{Aryl})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OC}:(\text{NH}.\text{Aryl})_2$, wodurch die Ausbeute an Carbodiimid mehr oder weniger sinkt. R. Rotter²⁾ versuchte, diese Wasserwirkung durch Zusatz von wasserfreiem Calciumchlorid zu vermindern. Wir haben einerseits das Quecksilberoxyd durch Bleioxyd ersetzt, andererseits das Wasser aus dem Reaktionsraum durch Abdestillieren mit einem Teil des Lösungsmittels während der Umsetzung entfernt, wobei zur Beschleunigung des Vorganges in siedendem Toluol gearbeitet wurde. Diese Arbeitsweise erwies sich der von R. Rotter als durchaus gleichwertig. Völlig ließ sich die Harnstoffbildung selbst beim Arbeiten in siedendem Xylol nicht vermeiden. Da sie aus noch nicht geklärten Ursachen stark schwankt, ebenso wie übrigens bei der Arbeitsweise nach Rotter, so ist die Ausbeute an Carbodiimid ebenfalls schwankend und liegt zwischen 50 und 80 %. Es wurden nach beiden Arbeitsweisen das Carbo-diphenyl-, -ditolyl-, -di-*p*-bromphenyl- und -di-*p*-jodphenyl-imid hergestellt.

Die Entschwefelung der basischen Thioharnstoffe, des Di- α -pyridyl- und des Di-*p*-dimethylaminophenyl-thioharnstoffs, ergab nur bei letzterem einen bemerkenswerten Unterschied. Das gebildete Carbodiimid polymerisiert sich leicht bei höheren Temperaturen, im Gegensatz zu den neutralen Carbodiimiden. Als Temperaturgrenze kann nach unseren Beobachtungen etwa 80°

¹⁾ B. 7, 10 [1874].

²⁾ Monatsh. Chem. 47, 355 [1926].