

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Organisatie van Natuurphilosophische en Technologische Faculteiten in Nederland.

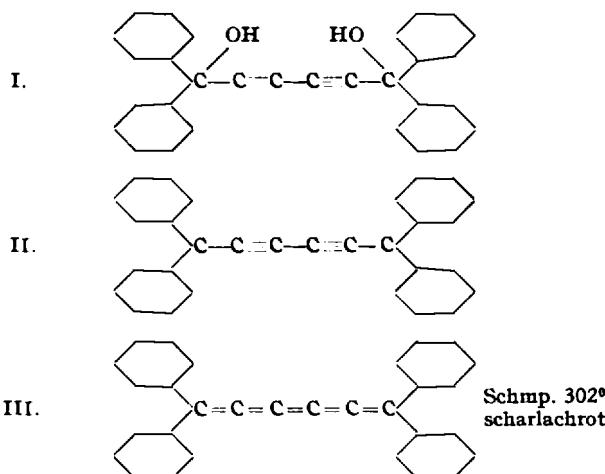
Utrecht, am 14. März 1938.

Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg: „Synthese von Kumulenen.“

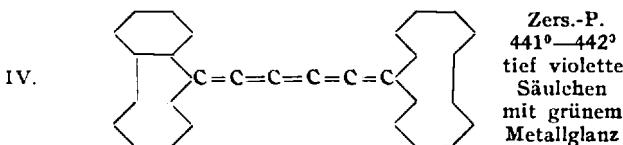
In seinem berühmten Buche „Die Lagerung der Atome im Raume“ hat J. H. van 't Hoff vorausgesagt, daß Allene  $XYC=C=CXY$  in optische Antipoden spaltbar sein werden. Das ist, wie Maitland u. Mills 1936 gezeigt haben, in der Tat der Fall<sup>1)</sup>. Nach van 't Hoff soll bei Butatrienen  $XYC=C=C=CXY$  eine cis- und eine trans-Form wie bei Fumar- und Maleinsäure möglich sein, bei Pentatetraenen  $XYC=C=C=C=CXY$  eine d- und l-Form, bei Hexapentaenen  $XYC=C=C=C=C=CXY$  wieder cis-trans-Isomerie usw. Die üblichen Atommodelle gestatten, sich von der Berechtigung dieser Voraussagen sofort zu überzeugen. Sie lassen gleichzeitig erkennen, daß es sich bei solchen Verbindungen nicht um bewegliche Ketten, sondern um starre Stäbe aus Kohlenstoffatomen handelt. Die Spannungsverhältnisse sind durchgehend dieselben wie bei einfachen Äthylenkörpern. Die Kenntnis höherer Kumulene ist uns offenbar nur aus Mangel an geeigneten präparativen Methoden bisher versagt geblieben.

R. Kuhn und K. Wallenfels ist es gelungen, synthetisch bis zu Hexapentaenen vorzudringen. Das Diacetylen  $HC=C-C=CH$  ist nach F. Straus befähigt, mit 2 Mol Äthylmagnesiumbromid unter Entwicklung von Äthan zu reagieren. Das dabei entstehende Diacetylen-dimagnesiumbromid  $Br-Mg-C=C-C=C-Mg-Br$  läßt sich, der Grignard-Verbindung des einfachen Acetylen entsprechend, mit 2 Mol einer Carbonylverbindung zu Diacetylen-glykolen umsetzen. Diese liefern bei der Einwirkung von Phosphordijodid ( $P_2J_4$ , Phosphorjodür) in Pyridin sehr instabile Diiodide, die spontan unter Abspaltung von Jod zerfallen. Das aus Benzophenon erhaltene Diacetylenglykol (I) gibt einen scharlachroten Kohlenwasserstoff  $C_{30}H_{20}$  vom Schmp. 302°. In diesem kann auf Grund der optischen, magnetischen und auch der chemischen Eigenschaften nicht das formelmäßig mögliche Doppelradikal II vorliegen. Man muß vielmehr annehmen, daß die den 6 zentralen C-Atomen zur Verfügung stehenden 20 Elektronen (2 Acetylenbindungen, 3 Einfachbindungen und 2 ungepaarte Elektronen) sich zu 5 Kohlenstoffdoppelbindungen paaren. Dem Reaktionsprodukt ist somit die Formel III des Tetraphenylhexapentaens zu erteilen.

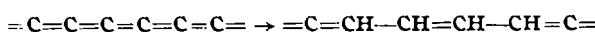
<sup>1)</sup> J. chem. Soc. London, 1936, 987.



In entsprechender Weise ist vom Fluorenon ausgehend das Dibiphenyl-hexapentaen IV dargestellt worden.



Beim Vergleich der Tetraphenylkumulene mit den Tetraphenylpolyenen zeigt sich, daß bei gleicher Zahl von Äthylenbindungen die Lichtabsorption durch Kumulierung noch stärker als durch Konjugation nach langen Wellen verschoben wird. Überdies ist der Spektraltypus der Kumulene von dem der entsprechenden Polyene außerordentlich verschieden. Während diese bekanntlich 3 Hauptbanden im Sichtbaren zeigen, tritt bei den Kumulenen nur eine sehr scharfe Hauptbande im Absorptionsspektrum auf. Ein weiterer charakteristischer Unterschied besteht darin, daß die Kumulene in Lösung keine Fluoreszenz zeigen. Sie sind gegen  $O_2$  auch bei erhöhter Temperatur sehr beständig, werden aber von  $O_2$  sofort zerstört. Von überschüssigem  $KMnO_4$  in Pyridin werden sie nur äußerst langsam angegriffen. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich ohne Halochromie mit derselben Farbe wie in Chloroform. Auch gegen Alkalien sind sie sehr beständig. Bei der katalytischen Hydrierung mit  $PdO$  wird nur die Kohlenstoffkette abgesättigt. Während der Hydrierung tritt die Fluoreszenz der entsprechenden Polyene auf. Jedes Kohlenstoffatom nimmt also zunächst nur 1 Wasserstoffatom auf:



## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs, für „Chem. Fabrik“ Sonnabends)

Prof. Dr. W. Prandtl, Prof. für anorgan. Chemie an der Universität München, feierte am 23. März seinen 60. Geburtstag.

Ernannt: Dr. P. Neber, nb. a. o. Prof., zum a. o. Prof. für organ. Chemie in der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Tübingen.

Verliehen: Dr.-Ing. habil. A. Dietzel, Leiter der technolog. Abt. am KWI für Silikatforschung Berlin, die neu geschaffene Dozentur für das Fach Glas- und Emailtechnik in der Fakultät für allgemeine Wissenschaften an der T. H. Berlin.

Doz. Dr. K. Zeile, Göttingen, wurde der Lehrstuhl für organ. Chemie und organ. Technologie in der mathematisch-naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Göttingen unter Ernennung zum a. o. Prof. übertragen. Gleichzeitig wurde er zum Abteilungsleiter für organ. Chemie und organ. Technologie am Chemischen Institut ernannt.

Dr. K. Ziegler, nb. a. o. Prof., Inhaber der Liebig-Denkünze des VDCh 1935, wurde der Lehrstuhl für Chemie

in der naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Halle<sup>1)</sup> unter Ernennung zum a. o. Prof. übertragen.

Berufen: Dr. A. Futtermenger, bisheriger Abteilungsvorstand an der landwirtschaftl. Forschungsanstalt Hildesheim, vom Reichsbauernführer zum Leiter der agrikulturchem. Versuchsstation und des öffentlichen Nahrungsmitteluntersuchungsamtes Köslin mit Wirkung vom 1. November 1937.

Gestorben: Dr. P. Huppert, Chemiker am Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, am 27. Februar im Alter von 36 Jahren. — Dr. A. Reuß, Regierungsschemierat 1. Kl. an der Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel, München<sup>2)</sup>, im Alter von 67 Jahren. — Prof. Dr. C. A. Rojahn, Leiter des Instituts für Pharmazie u. Lebensmittelchemie an der Universität Halle, zuletzt Direktor des Pharmazeut. Inst. der Universität Breslau<sup>3)</sup>, in Halle im Alter von 48 Jahren. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Dr. mont. h. c. F. Wüst, Düsseldorf, Direktor a. D. des KWI für Eisenforschung, Altmeister der Eisenhüttenkunde, am 20. März im Alter von 78 Jahren.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 49, 786 [1936]. <sup>2)</sup> Ebenda 50, 170 [1937].  
<sup>3)</sup> Ebenda 51, 42 [1938].