

146. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens III¹⁾

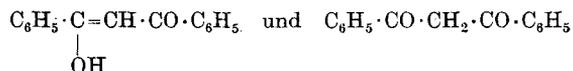
von H. Keller und H. v. Halban.

(27. VI. 44.)

Bei den früheren Untersuchungen über dieses Thema war es nicht gelungen, Anhaltspunkte für die Konstitution der beim Belichten von Tetrabenzoyl-äthylen entstehenden gelben Verbindung zu gewinnen, die vorläufig als „B“ bezeichnet wurde. Es konnte nur festgestellt werden, dass diese Verbindung die gleiche Bruttozusammensetzung und das gleiche Molekulargewicht hat wie Tetrabenzoyl-äthylen. Wir haben nun nach so langer Unterbrechung diese Untersuchung wieder aufgenommen in der Hoffnung, dass die in der Zwischenzeit erfolgte Erweiterung und Vertiefung der Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum es ermöglichen könnten, hier weiter zu kommen. Dabei musste auch die Frage aufgeworfen werden, ob der als Tetrabenzoyl-äthylen bezeichneten Verbindung tatsächlich diese Konstitution zukommt, was sowohl von uns als auch von anderer Seite^{1) 2)} vorausgesetzt worden war. Zu diesem Zweck wurden die als Zwischenstufen bei der Darstellung des Tetrabenzoyl-äthylens auftretenden Verbindungen einem neuerlichen Studium unterzogen. In der vorliegenden Mitteilung wird hierüber berichtet³⁾.

Tetrabenzoyl-äthylen wurde stets nach einer Vorschrift von *Andres*²⁾ dargestellt. *Andres* geht vom Dibenzoyl-methan aus, das er über das Monobromid in Dibenzoyl-methan-monojodid überführt. Das Jodid wird mit einer Molekel Dibenzoyl-methan-natrium zu Tetrabenzoyl-äthan kondensiert. Das Äthan wird durch Behandeln mit Chlor in Eisessig über ein Zwischenprodukt, das α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan, in Tetrabenzoyl-äthylen übergeführt.

Dibenzoyl-methan existiert in zwei isomeren Formen, wie *Wislicenus*⁴⁾ und Mitarbeiter nachgewiesen haben, nämlich α -Oxybenzal-acetophenon (Keto-Enol) und Dibenzoyl-methan (Diketon):



¹⁾ *H. v. Halban* und *H. Geigel*, Z. physikal. Ch. **96**, 233—250 (1920). (Auszug aus Diss. von *H. Geigel*, Würzburg 1920.) *H. v. Halban* und *K. Rast*, Z. physikal. Ch. **107**, 303—308 (1931, *Bodenstein*-Festband). (Auszug aus Diss. von *K. Rast*, Würzburg 1922.)

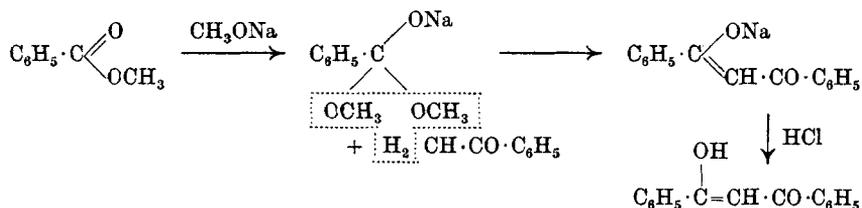
²⁾ *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

³⁾ Obwohl in der vorliegenden Mitteilung auf die im Licht erfolgende Umwandlung von Tetrabenzoyl-äthylen in den Stoff „B“ und die aus diesem weiter entstehenden Stoffe noch nicht eingegangen wird, schien es uns einfacher, diese Mitteilung unter dem gleichen Titel wie die ersten beiden — und die demnächst nachfolgenden — erscheinen zu lassen.

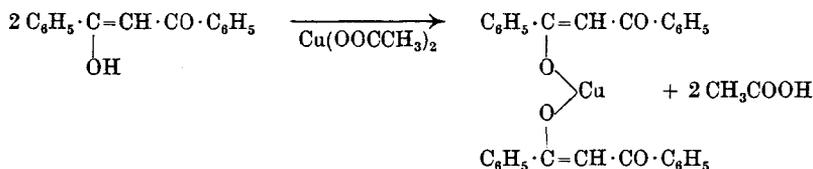
⁴⁾ *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).

Das nach *Claisen*¹⁾ und nach *Baeyer* und *Perkin*²⁾ dargestellte Produkt ist α -Oxybenzal-acetophenon, also die Keto-Enolform. Diese von *Wislicenus* gemachten Beobachtungen wurden bestätigt durch Arbeiten von *I. Smedley*³⁾ und *K. H. Meyer*⁴⁾.

Andres stellt sein Dibenzoyl-methan im wesentlichen nach der *Claisen*'schen Vorschrift dar, die er etwas modifiziert hat. Er geht aus von Acetophenon und Benzoesäure-methylester und kondensiert mit Natriumamid. Die rohe Verbindung wird über das Kupfer-Salz gereinigt. Die Bildung des Natrium-Salzes von α -Oxybenzal-acetophenon aus Acetophenon und Benzoesäure-methylester erfolgt etwa nach folgender Gleichung:



Wislicenus und Mitarbeiter⁵⁾ stellen Dibenzoyl-methan (Diketon) dar aus Benzalacetophenon, das nach *Claisen*⁶⁾ aus Benzaldehyd und Acetophenon mit Natrium-Alkoholat hergestellt wird. Benzalacetophenon wird ins Dibromid übergeführt, und das Dibromid, mit Lauge gekocht, gibt ein Gemisch der beiden isomeren Dibenzoyl-methane. Die Trennung der beiden Isomeren kann leicht erfolgen, da nur α -Oxybenzal-acetophenon ein Kupfersalz bildet, während die Diketoform mit alkoholischer Kupferacetatlösung nicht reagiert.



Da es von Interesse war, die Spektren dieser beiden Isomeren zu kennen, haben wir nach den Vorschriften von *Wislicenus* und Mitarbeitern⁵⁾ die Diketoform dargestellt. Wir konnten dabei sämtliche Angaben von *Wislicenus*⁵⁾ bis auf den Schmelzpunkt der Diketoform voll bestätigen. Unser Präparat schmilzt schon bei 66° scharf und konnte auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht auf den von *Wislicenus* und Mitarbeitern angegebenen Wert von 77–78° gebracht werden; wir sind somit gezwungen, die Frage des Schmelzpunktes vorläufig offen zu lassen. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, dass wir hier ein polymorphes (eventuell isomeres) Derivat zur Diketoform von *Wislicenus* aufgefunden haben. (Dass das Präparat die Diketoform ist, darf als sicher angenommen werden, wie unten noch gezeigt wird.) Die analoge Erscheinung kennt man

¹⁾ *L. Claisen*, A. **291**, 52 (1896); B. **20**, 655 (1887); B. **38**, 693 (1905).

²⁾ *A. Baeyer* und *W. H. Perkin*, B. **16**, 2131 (1883); Soc. **47**, 253 (1885).

³⁾ *I. Smedley*, Soc. **97**, 1493 (C. **1910**, II, 797).

⁴⁾ *K. H. Meyer*, A. **380**, 212 (1911).

⁵⁾ *J. Wislicenus*, A. **308**, 219–250 (1800).

⁶⁾ *L. Claisen*, B. **20**, 657 (1887); **14**, 2464 (1881).

auch beim α -Oxy-benzal-acetophenon, es existieren dort vier verschiedene Formen mit den Schmelzpunkten 71, 73, 78 und 81^{0 1)}2).

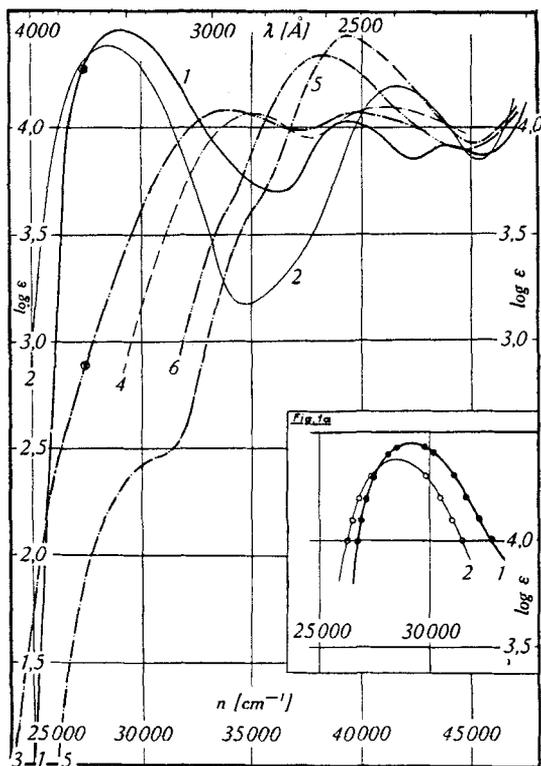


Fig. 1.

α -Oxy-benzalacetophenon

1 Molekelspektrum in $C_2H_5OH + HCl$ 2 Ionspektrum in $C_2H_5OH + NaOH$
 Dibenzoyl-methan.

3 Molekelspektrum in C_2H_5OH 5 Dibenzoyl-methan-monobromid in C_2H_5OH
 4 Molekelspektrum in Hexan 6 Dibenzoyl-methan-dibromid in C_2H_5OH

Die Keto-Enolform, das α -Oxybenzal-acetophenon, wurde in alkoholischer Lösung mit Zusatz von HCl und von NaOH spektrographiert. Wie *K. H. Meyer* und Mitarbeiter³⁾ gezeigt haben, ist die Keto-Enolform in Alkohol allein bereits zu 97 % enolisiert, so dass bei einem Laugenzusatz von 10^{-2} Mol/lit bei einer Konzentration von 10^{-4} Mol/lit an α -Oxybenzal-acetophenon sicher die Verbindung als Enolat-ion vorliegt. Es stellt somit das in alkoholisch-alkalischer Lösung aufgenommene Spektrum das Keto-Enol-ion-Spektrum dar (Kurve 2, Fig. 1). Dass es sich um das Keto-Enol-ion-Spektrum

¹⁾ *C. Weygand* und Mitarbeiter, B. **62**, 562 (1929).

²⁾ *C. Dufraisse* und *A. Gillet*, Ann. chim. [10] **6**, 303 (1926); C. r. **183**, 746 (1928).

³⁾ *K. H. Meyer* und Mitarbeiter, B. **47**, 826 (1914).

handelt (es wäre ja auch ein Dienol-ion-Spektrum, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich – da Allenstruktur vorliegen würde –, so doch nicht völlig ausgeschlossen), kann aus dem chemischen Verhalten des α -Oxybenzal-acetophenons mit grösster Wahrscheinlichkeit geschlossen werden. Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin wurde von uns ein Reaktionsprodukt isoliert, aus dem hervorgeht, dass eine Molekel p-Nitrobenzoylchlorid mit einer Molekel α -Oxybenzal-acetophenon reagiert hat; es ist somit eine OH-Gruppe vorhanden, und es gelingt auch bei ca. 10-fachem Überschuss an p-Nitrobenzoylchlorid nicht, ein disubstituiertes Derivat herzustellen.

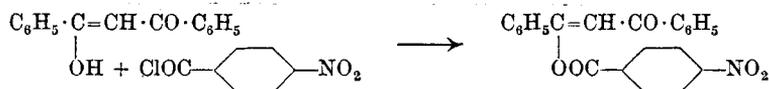


Fig. 2 zeigt das Absorptionsspektrum des p-Nitrobenzoylestere.

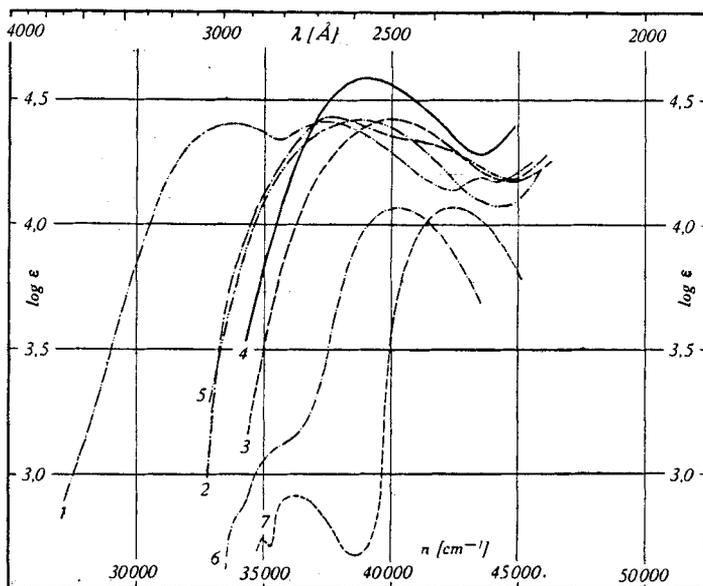


Fig. 2.

- 1 p-Nitro-benzoylester des α -Oxy-benzal-acetophenons in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 2 3,5-Diphenylpyrazol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
- 4 3,5-Diphenylpyrazol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$
- 3 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
- 5 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$
- 7 Acetophenon in Hexan
- 6 ω -Bromacetophenon in Hexan

Die Keto-Enolstruktur folgt auch aus der Bildung von einer Molekel Methan bei der Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid¹⁾, auch mit Phenylisocyanat reagiert α -Oxybenzal-acetophenon, wobei eine Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ isoliert werden kann, es tritt also

¹⁾ J. Marshall, Soc. 107, 517 (1915).

eine Addition je einer Molekel α -Oxybenzal-acetophenon und Phenylisocyanat ein (*Wislicenus*¹⁾). Weiter kann bei der Einwirkung von Diazomethan ebenfalls nur eine OH-Gruppe nachgewiesen werden (*Weygand*²⁾).

Da eine praktisch feststellbare Umwandlung der Keto-Enolform in die Diketoform nicht eintritt, sondern umgekehrt, die Diketoform durch Einwirkung von Salzsäure in α -Oxybenzal-acetophenon verwandelt wird (*Wislicenus*¹⁾), enthält die alkoholisch-saure Lösung, deren Spektrum aufgenommen wurde, wohl grösstenteils die Keto-Enolform.

*Wislicenus*¹⁾ konnte auf präparativem Wege rein qualitativ zeigen, dass α -Oxybenzal-acetophenon sich in Lauge lösen und mit Salzsäure wieder fällen lässt. Den quantitativen Nachweis konnten wir auf spektrographischem Wege erbringen. Zu diesem Zweck haben wir eine alkoholische Lösung von α -Oxybenzal-acetophenon zuerst durch Zugabe von NaOH alkalisch gemacht und spektrographiert. Die erhaltene Kurve erwies sich als identisch mit der Kurve der alkalischen Lösung von α -Oxybenzal-acetophenon, also der „Ionkurve“. Die gleiche alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure angesäuert und wieder spektrographiert. Diese Kurve war identisch mit der Kurve der sauren Lösung von α -Oxybenzal-acetophenon, also der „Molekularkurve“. Eine Wiederholung der Versuche in umgekehrter Reihenfolge (zuerst sauer und dann alkalisch) ergab dieselben Resultate (siehe Fig. 1a).

Von der Diketoform, dem eigentlichen Dibenzyl-methan, wurde das Spektrum in alkoholischer neutraler Lösung und in Hexan aufgenommen. Vergleicht man die beiden Dibenzyl-methankurven (Fig. 1, Kurven 3 und 4) (in Alkohol und in Hexan) miteinander, so stellt man eine Verschiebung des Spektrums in Alkohol gegenüber demjenigen in Hexan fest, während an der Höhe der Bande praktisch keine Veränderung eintritt. Die Verschiebung der Bande (von der Lösung in Hexan aus gerechnet) beträgt ca. 100 Å (von $n = 34000$ bis $n = 35000$) gegen das langwellige Spektralgebiet.

Es ist von *Scheibe*³⁾ bereits darauf hingewiesen worden, dass Acetophenon eine Ausnahmestellung einnimmt, da die Verschiebung infolge eines Lösungsmittelleffekts sonst allgemein von Hexan aus gerechnet nach den kürzeren Wellen eintritt. Wir haben hier somit ähnliche Verhältnisse, da Dibenzyl-methan auch als Acetophenonderivat angesprochen werden kann.

Das Dibenzyl-methanspektrum ist im Vergleich zum Spektrum des α -Oxybenzal-acetophenons um ca. 600 Å (von $n = 29000$ bis $n = 35000$) nach kürzeren Wellen verschoben, weiter ist bemerkenswert, dass das Maximum der ersten Bande für die Keto-Enolform viel höher liegt ($\log \epsilon = 4,45$, $\epsilon = 2,82 \times 10^4$) gegenüber dem Maximum

¹⁾ *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).

²⁾ *C. Weygand* und Mitarbeiter, B. **62**, 562 (1929).

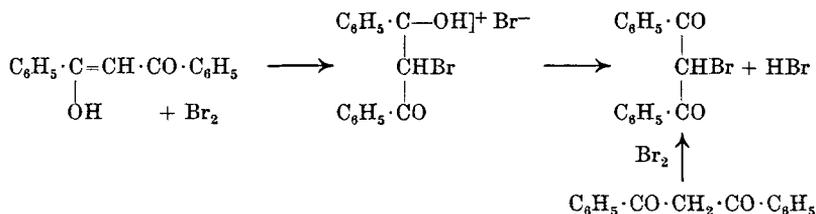
³⁾ *G. Scheibe*, B. **60**, 1408 (1927).

der Diketoform ($\log \varepsilon = 4,07$, $\varepsilon = 1,175 \times 10^4$), d. h. also, es tritt beim Übergang der Keto-Enolform in die Diketoform eine Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit ein.

Wird nun die Diketoform bromiert, so entsteht das Mono-, bei vollständiger Bromierung das Di-Bromderivat des Dibenzoyl-methans (Molekulargew. s. exp. Teil). Zu dem genau gleichen Bromderivat kommt man aber auch bei der Bromierung von α -Oxybenzal-acetophenon (*Wislicenus* und Mitarbeiter¹⁾). Wir konnten obige Angaben durch die Aufnahme der Absorptionsspektren der entsprechenden Präparate vervollständigen.

Das Monobromid von α -Oxybenzal-acetophenon bzw. Dibenzoyl-methan wird von *Wislicenus*¹⁾ als Derivat der Diketoform formuliert, da keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid bzw. alkoholischer Kupfer-(II)-acetatlösung eintritt.

Wir haben weiter versucht, Dibenzoyl-methan-monobromid mit Diazomethan umzusetzen, um die Frage, ob das zweite H-Atom sich eventuell enolisieren lasse, zu prüfen. Wir haben dabei das Ausgangsmaterial zurückerhalten, so dass die Formulierung des Monobromids als Derivat der Diketoform vom chemischen Standpunkte aus betrachtet als äusserst wahrscheinlich erscheint.



Nach dem oben Gesagten wäre nun zu erwarten, dass das Spektrum von Dibenzoyl-methan-monobromid demjenigen von Dibenzoyl-methan (Diketon) nach Lage und Form ähnlich wäre; es könnte weiter eine Verschiebung ins langwellige Spektralgebiet als Folge der Einführung von Halogen in die Molekel vorausgesagt werden. Statt des erwarteten Effektes ist nun aber im Spektrum des bromierten Dibenzoyl-methans bzw. α -Oxybenzal-acetophenons eine tiefgreifende Änderung sowohl in der Form als auch in der Lage des Absorptionsspektrums eingetreten (siehe Fig. 1, Kurve 5). Das erste Maximum des Dibenzoyl-methans ist in der Form einer verdeckten Bande im Monobromid wohl wieder zu erkennen, wobei sich die Höhen der Maxima beider entsprechender Banden um ca. $1\frac{1}{2}$ Einheiten im $\log \varepsilon$ unterscheiden. Dann ist eine zweite, weniger stark ausgeprägte und im Dibenzoyl-methanspektrum nicht vorhandene verdeckte Bande bei $n = 35000$ zu erkennen. Das zweite Maximum des Dibenzoyl-methans ist auch im Spektrum des Dibenzoyl-methan-

¹⁾ *J. Wislicenus*, A. **308**, 219—250 (1899).

monobromid zu finden. Besonders bemerkenswert ist hier die Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber der Diketoform, während beim ersten Maximum eine ebensolch ausgeprägte Erniedrigung eintritt. Auch eine Verschiebung ins langwellige Spektralgebiet als Folge der Einführung von Brom in die Molekel kann sowohl bei der verdeckten Bande als auch beim Maximum festgestellt werden. Die starke Verschiebung des Spektrums des Dibenzoyl-methan-monobromids bezogen auf das des α -Oxy-benzal-acetophenons liesse sich unter der Annahme, dass das Monobromid ein Derivat der Diketoform sei, zwanglos erklären, nicht aber die Verschiedenheit in Form und Lage des Bromidspektrums gegenüber dem Spektrum der Diketoform des Dibenzoyl-methans.

Wir haben nun einige Versuche ausgeführt, die zeigen sollen, dass das nach den Vorschriften von *Wislicenus*¹⁾ dargestellte Präparat mit grösster Wahrscheinlichkeit die Diketoform darstellt, besonders, da *Abell*²⁾ die Formulierung von *Wislicenus* anzweifelt. *Abell* hat nämlich ebenfalls nach der Vorschrift von *Wislicenus* Dibenzoyl-methan hergestellt; er beschreibt ein Präparat vom Smp. 77–78°, vertritt aber die Auffassung, dass dieses Präparat nicht das Diketon sei, sondern er formuliert die Verbindung von *Wislicenus* als Äthyläther von Phenyl- α -hydroxystyrol ($\text{Ph}-\text{C}(\text{O}-\text{Et})=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$). Wir können jedoch die Ansicht *Abell*'s nicht teilen; erstens ergeben unsere Elementaranalysen folgende Werte:

$\text{Ph}-\text{C}(\text{O}-\text{Et})=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$		
$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Diketon)	Ber. C	80,32 H 5,40%
$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (Äthyläther)	Ber. C	80,92 H 6,39%
	Gef. „	80,52 „ 5,29%

Weiter wurde von uns das Molekulargewicht nach verschiedenen Methoden sehr sorgfältig bestimmt, so ergaben sich nach der von uns etwas modifizierten *Rast*'schen Methode³⁾ folgende Resultate:

$225 \pm 0,7\%$	mit Tetrabrommethan als Lösungsmittel
$224 \pm 0,85\%$	mit Cyclopentadecanon als Lösungsmittel

weiter nach *Barger-Rast* in Aceton:

$224 \pm 1\%$

Der für das Diketon berechnete Wert ist 224, während er um 28 Einheiten höher sein müsste, wenn die *Abell*'sche Formulierung als Äthyläther zuträfe.

Wislicenus und Mitarbeiter¹⁾ geben an, dass die Diketoform mit starken Säuren oder Alkalien in die Keto-Enolform übergeführt werden kann. Da uns nun beide Spektren zur Verfügung standen, haben wir photoelektrisch nachgeprüft, ob diese Umwandlung quantitativ verläuft⁴⁾.

¹⁾ *J. Wislicenus*, A. **308**, 219–250 (1899).

²⁾ *R. O. Abell*, Soc. **101**, 1002 (1912).

³⁾ Siehe demnächst erscheinende Mitteilung in dieser Zeitschrift.

⁴⁾ Bezügl. der Methodik vgl. *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 202–230 (1934) und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von Dibenzoyl-methan (Diketon) in Alkohol hergestellt und in dieser Lösung der Wert von ϵ bei Hg 366 $m\mu$ bestimmt. Die gemessene Extinktion ergab einen $\text{Log } \epsilon$ von 2,901 (Fig. 1, Kurve 3, markierter Pkt.). Erfolgt nun beim Kochen der Lösung mit einigen Tropfen HCl die Umwandlung in die Keto-Enolform quantitativ, so muss die gemessene Extinktion einen $\text{log } \epsilon$ ergeben, der auf der Kurve der saueren Lösung von α -Oxybenzal-acetophenon liegt.

Nach dem Erwärmen mit HCl ergab sich ein $\text{log } \epsilon$ von 4,298 statt 4,30 nach der Keto-Enolkurve. (Pkt.) Auch aus dieser Bestimmung geht eindeutig hervor, dass die Verbindung von *Wislicenus* nicht die von *Abell* vorgeschlagene Formulierung haben kann.

Die von *Wislicenus*¹⁾ angegebenen Eigenschaften beider Isomeren wurden von uns nachgeprüft und volle Übereinstimmung mit obgenannten Autoren festgestellt im Verhalten beider Verbindungen gegen

Eisen(III)-chlorid
alkoholische Kupfer(II)-acetat-Lösung
Hydrazin und Phenylhydrazin

und gegen Brom, das sowohl in Chloroform als auch in Alkohol identische Mono- und Di-bromderivate (Molekulargew. s. exper. Teil) gibt.

Weiter wurde von uns versucht, durch Einwirkung von Diazomethan auf beide Isomere zu Methoxyderivaten zu gelangen. Nur das α -Oxybenzal-acetophenon reagiert mit Diazomethan, während die Diketoform unverändert zurückgewonnen wird.

Da die Konstitution der Diketoform kaum bezweifelt werden kann, haben wir unsere Versuche auf die identischen Monobromderivate beider Isomeren ausgedehnt; es ist ja immerhin nicht ausgeschlossen, dass durch die Einwirkung von Brom eine Änderung im konstitutionellen Bau der Molekel eintreten kann.

Normalerweise wird bei der Einführung von Halogen in die Molekel das Absorptionsspektrum gegen die längeren Wellen verschoben.

Wir haben auch an Acetophenon und ω -Bromacetophenon den Effekt der Halogen-einführung untersucht und ebenfalls eine Verschiebung des Spektrums des Bromderivates nach längeren Wellen festgestellt (Fig. 2, Kurve 6 und 7). Zur gleichen Feststellung gelangen auch *Mohler* und Mitarbeiter²⁾.

Werden nun beide H-Atome des Dibenzoyl-methans, bzw. des α -Oxybenzal-acetophenons, durch Brom ersetzt, so zeigt das Spektrum des Dibromids eine kleine Verschiebung des Maximums ins langwellige Spektralgebiet, bezogen auf das Monobromid.

¹⁾ *J. Wislicenus*, A. 308, 219—250 (1899).

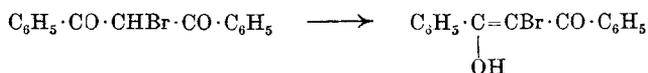
²⁾ *H. Mohler* und Mitarbeiter, Helv. 19, 285, 1241 (1936).

Weiter haben wir Pyrazolderivate von beiden isomeren Dibenzoyl-methanen und dem Dibenzoyl-methan-monobromid hergestellt. α -Oxybenzal-acetophenon und Dibenzoyl-methan geben mit Hydrazinhydrat 3,5-Diphenyl-pyrazol. Beide Hydrazinderivate sind vollkommen identisch, wie *Wislicenus* bereits festgestellt hat. Auch die von uns aufgenommenen Spektren bestätigen dies, ferner besteht Übereinstimmung in der C-H-Bestimmung, dem Schmelzpunkt und dem Molekulargewicht unserer Verbindungen mit den in der Literatur von *Knorr* und *Duden*¹⁾ angegebenen Werten. Ist nun vom Dibenzoyl-methan zum Dibenzoyl-methan-monobromid eine Konstitutionsänderung eingetreten, so ist es fraglich, ob die Ketogruppen, sofern solche noch vorhanden sind, mit Hydrazinhydrat noch ein Pyrazolderivat geben.

Wir konnten nun auch ein Pyrazolderivat vom Monobromid herstellen und haben von diesem 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol (identifiziert durch C-H-Bestimmung, Brombestimmung, Stickstoffbestimmung und Molekulargewicht) ebenfalls die Absorptionsspektren in alkoholischer saurer und alkalischer Lösung aufgenommen. (Siehe Fig. 2, Kurven 3 u. 5).

Vergleicht man die Spektren von 3,5-Diphenyl-pyrazol und 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung, so kann festgestellt werden, dass die Einwirkung von HCl auf beide Derivate in guter Annäherung die gleiche Verschiebung des Maximums (von $n = 40\,000$ auf $n = 38\,500$ bei 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol und $n = 39\,500$ auf $n = 37\,500$ bei 3,5-Diphenyl-pyrazol) nach längeren Wellen hervorruft. Auch die Form der Absorptionskurve von 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol ist im wesentlichen identisch mit derjenigen von 3,5-Diphenyl-pyrazol. Die Kurve der sauren Lösung ist ebenfalls, bezogen auf das Pyrazolderivat, nach kürzeren Wellen verschoben, während die Kurven der alkalischen Lösungen nahezu keine Verschiebungen gegeneinander aufweisen. Bemerkenswert ist die identische Verschiebung beider Kurven bei der Einwirkung von Säuren; weiter kann aus der Lage und Form der Spektren mit grösster Wahrscheinlichkeit auf gleichen konstitutionellen Bau beider Pyrazolderivate geschlossen werden.

Es ist ferner noch an die Möglichkeit einer Enolisierung des zweiten H-Atoms im Monobromid zu denken:



Mit NaOH gibt das Monobromid in alkoholischer Lösung eine tiefgelbe Färbung; wir konnten auf spektrographischem und präpara-

¹⁾ *L. Knorr* und *P. Duden*, B. 26, 117 (1893).

tivem Wege zeigen, dass die Verbindung durch Alkali zerstört wird, denn das in alkalischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum wird beim Ansäuern mit HCl nicht auf das in alkoholisch saurer Lösung erhaltene Absorptionsspektrum des Monobromids zurückgeführt, etwa wie beim α -Oxybenzal-acetophenon.

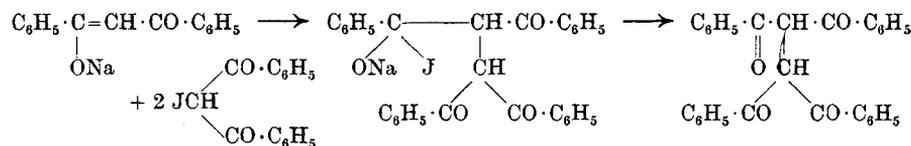
Es ist somit äusserst wahrscheinlich, dass das Monobromid ein Derivat der Diketoform ist, auch die Umwandlung der Keto-Enolform beim Bromieren in die Diketoform lässt sich zwanglos formulieren.

Wir sind dabei allerdings gezwungen, die Frage offen zu lassen, wie die starke Änderung in bezug auf Form und Lage der Spektren der beiden isomeren Dibenzoyl-methane durch die Einführung von Brom zustande kommt.

Dibenzoyl-methan-monobromid wird nach der Methode von *Finkelstein*¹⁾ in das Monojodid verwandelt. Das Monojodid gibt mit Eisen(III)-chlorid wiederum die Enolreaktion. Es ist auch die Keto-Enolformulierung von *Abell*²⁾ zur Diskussion gestellt worden, es kann aber auch als Folge einer Hydrolyse die Enolreaktion eintreten, da das Monojodid sehr leicht Jod abgibt, so z. B. schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol.

Wird nun das Monojodid mit dem Mononatriumsalz von α -Oxybenzal-acetophenon in acetonischer Lösung zusammengebracht, so tritt eine Kondensation ein, es entsteht das Tetrabenzoyl-äthan. Zum gleichen Effekt kommt man auch, wenn man das Natriumsalz von α -Oxybenzal-acetophenon in acetonischer Lösung mit Jod behandelt, oder wie *Abell*²⁾ angibt, geht die Kondensation auch, wenn α -Oxybenzal-acetophenon in absolutem Äther mit Natrium versetzt und hierauf mit einer ätherischen Jodlösung behandelt wird.

Man kann sich die Bildung von Tetrabenzoyl-äthan etwa nach dem von *Michael*³⁾ angewandten Schema folgendermassen denken:



d. h., es tritt zuerst eine Addition an der Doppelbindung auf, worauf die Abspaltung von NaJ erfolgt. Beachtung verdient die Tatsache, dass neben Tetrabenzoyl-äthan noch andere Kondensationsprodukte auftreten, es ist nicht möglich, mehr als ca. $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge an Tetrabenzoyl-äthan zu erhalten.

Da, wie oben erwähnt, mehrere Kondensationsprodukte entstehen, musste die Konstitution der von *Andres*⁴⁾ als Tetrabenzoyl-äthan angesprochenen Reaktionskomponente sichergestellt werden. Die von *Andres* gemachten Angaben weisen einige Lücken auf; so ist es ihm z. B. nicht gelungen, Ketogruppen nachzuweisen.

Einen äusserst wertvollen Beitrag zur konstitutionellen Aufklärung liefert nun das Absorptionsspektrum von Tetrabenzoyl-äthan (Fig. 3). Vergleicht man nämlich das Spektrum von Tetrabenzoyl-

¹⁾ *H. Finkelstein*, B. **43**, 1528, 1533 (1910).

²⁾ *R. O. Abell*, Soc. **101**, 997 (1912).

³⁾ *A. Michael*, s. *Gattermann*, S. 238—239 (1937).

⁴⁾ *A. Andres*, Diss. Strassburg (1911).

äthan mit demjenigen von Dibenzoyl-methan-monobromid, so stellt man fest, dass beide Stoffe im gleichen Spektralgebiet absorbieren; die Übereinstimmung in der Lage des Maximums ist überraschend gut. Dibenzoyl-methan-monobromid hat einen $\log \epsilon$ von 4,3 ($\epsilon = 2,6 \times 10^4$) beim Maximum, der $\log \epsilon$ von Tetrabenzoyl-äthan ist 4,746 ($\epsilon = 5,56 \times 10^4$), also rund das Doppelte vom Monobromid.

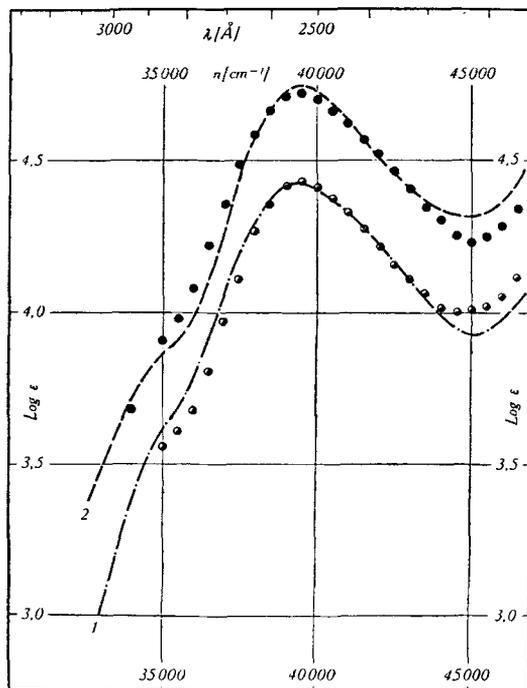


Fig. 3.
Dibenzoylmethanmonobromid.
1 in C_2H_5OH
Tetrabenzoyläthan.
2 in $C_2H_5OH + HCl$

- Aus Tetrabenzoyl-äthan berechnetes Dibenzoyl-methanspektrum.
- Aus Dibenzoyl-methan-monobromid berechnetes Tetrabenzoyl-äthanspektrum.

Unter Verwendung der aus der Schule *Radulescu's*¹⁾ bekannten Ansicht über das Zustandekommen der selektiven Absorption, die aussagt, dass die selektive Absorption als Resonanzphänomen bestimmter Elektronengruppen aufzufassen sei, ergibt sich folgendes Bild:

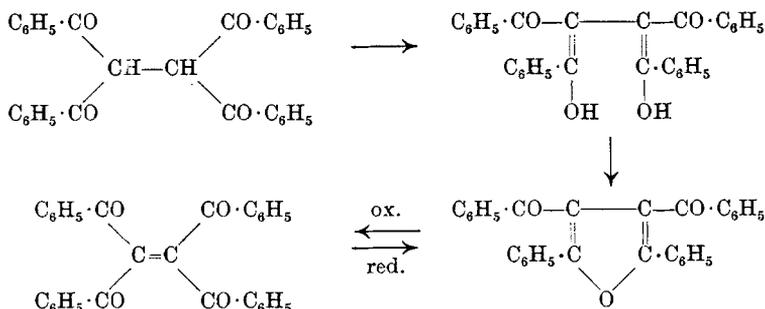
Tetrabenzoyl-äthan kann man sich zusammengesetzt denken aus zwei Molekeln Dibenzoyl-methan (durch Ersatz eines H-Atoms des Methanwasserstoffes durch eine gleiche Molekel). Nimmt man nun nach der klassischen Theorie der mehratomigen Chromophorenkonstellation (der Resonator soll aus einer grösseren Anzahl von durch Konjuga-

¹⁾ *D. Radulescu*, Z. physikal. Ch. [B] 5, 177 (1929). Vgl. auch *R. N. Jones*, Chem. Rev. 32, 1 (1943); *V. Henri*, Etudes de photochimie, Paris 1919.

tion zu einem Gemeinschaftsresonator zusammengekoppelten Valenzelektronen bestehen) an, dass der einfache Gemeinschaftsresonator aus den Valenzelektronen des Dibenzoylmethans besteht, so erklärt sich die Tatsache, dass die Maxima beider Verbindungen bei der gleichen Wellenlänge liegen, einfach durch Addition zweier solcher Molekeln. Auch die relativ gute Übereinstimmung der ϵ beider Verbindungen im Maximum (das ϵ von Tetrabenzoyl-äthan ist doppelt so gross wie dasjenige von Dibenzoyl-methan-monobromid) spricht für eine solche Deutung. In diesem Zusammenhang bemerkenswert ist der geringe Einfluss von Brom in der Molekel des Dibenzoyl-methan-monobromids. Er ist jedoch zu erwarten, da am Gesamtelektronensystem der Molekel durch die Einführung des Broms an Stelle des Wasserstoffs keine wesentliche Änderung eintritt. Es kann auf alle Fälle aus der Lage beider Absorptionsspektren mit grösster Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass beide Verbindungen konstitutionell äusserst nahe verwandt sein müssen, so dass die Formulierung von *Andres*¹⁾ als bevorzugt gelten kann.

Betrachtet man die Struktur des Tetrabenzoyl-äthans, so sieht man, dass es sowohl als 1,3-Diketon als auch als 1,4-Diketon zu Ringschlüssen befähigt ist.

Wie *Andres*¹⁾ gezeigt hat, bildet sich sehr leicht durch Wasserabspaltung ein Furanring. Bei der Überführung von Tetrabenzoyl-äthan in Tetrabenzoyl-äthylen bildet sich bei der Einwirkung von Chlor aus dem Tetrabenzoyl-äthan zuerst quantitativ α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan (Molekulargew. s. exp. Teil), welches dann wieder aufgespalten wird und in Tetrabenzoyl-äthylen übergeht.



Ebenfalls bemerkenswert ist, dass dasselbe Furanderivat auch aus dem Tetrabenzoyl-äthylen durch Reduktion mit Bromwasserstoff hergestellt werden kann (*Andres*¹⁾). Wir können zu dieser Beobachtung noch hinzufügen, dass bei der katalytischen Reduktion von Tetrabenzoyl-äthylen (mit Pt als Katalysator) ebenfalls das Furanderivat gebildet wird.

α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan entsteht auch beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von Tetrabenzoyl-äthan in siedendem Eisessig. Die Verbindung zeigt eine bemerkenswerte Beständigkeit gegen Natriummethylat und HCl; so gelingt es nicht, mit HCl im Einschmelzrohr (bei 150°) den Furanring zu spalten, auch längeres Kochen mit Natriummethylat schadet der Verbindung nicht (*Andres*¹⁾).

¹⁾ A. *Andres*, Diss. Strassburg (1911).

Eine Aufspaltung des Furanringes gelingt, wenn man in die heisse Eisessiglösung des Furans Chromtrioxyd (in Eisessig) fließen lässt, oder beim Behandeln der Furanlösung mit Chlor; dabei wird aber noch ein O-Atom aufgenommen, und man erhält quantitativ Tetrabenzoyl-äthylen (Molekulargew. s. exp. Teil) (*Andres*¹⁾).

Das ebenfalls aufgenommene Absorptionsspektrum von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan (Fig. 4, Kurve 3) bietet vorläufig kein Interesse, da keine Beziehungen zu den uns jetzt interessierenden Spektren festgestellt werden können.

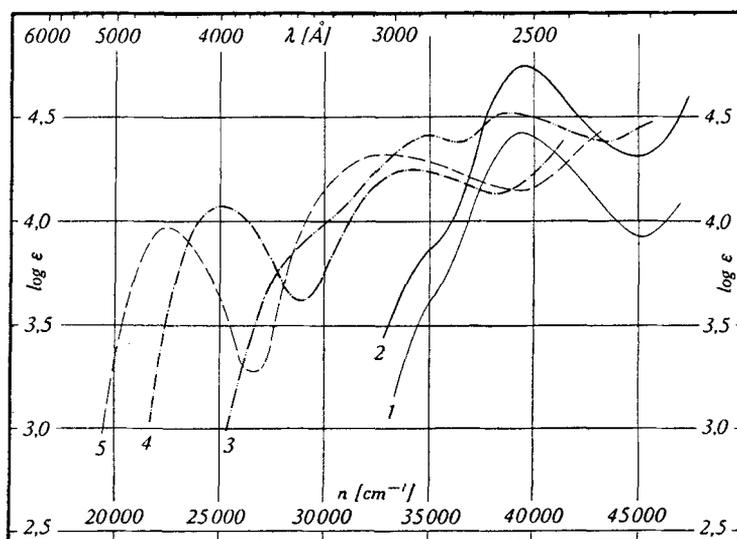


Fig. 4.

- 1 Dibenzoyl-methan-monobromid
- 2 Tetrabenzoyl-äthan
- 3 α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan
- 4 Hydrazinderivat von: in $C_2H_5OH + NaOH$
- 5 Tetrabenzoyl-äthan und in $C_2H_5OH + HCl$
 α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan 1—3 in C_2H_5OH

Weiter versuchte *Andres*¹⁾ mit Phenylhydrazin Pyrazol- oder Pyridazinderivate herzustellen, jedoch ohne Erfolg; es war nicht einmal möglich, ein einfaches Phenylhydrazon zu erhalten.

Da uns jedoch der Nachweis der Ketogruppen als wünschenswert erschien, haben wir weitere Versuche zur Abklärung dieser Frage unternommen. Wir haben Tetrabenzoyl-äthan mit Hydrazinhydrat in Eisessig umgesetzt und konnten dabei eine Verbindung isolieren mit der Bruttoformel $C_{30}H_{22}ON_2$ und einem Molekulargewicht von 428.

Die gleiche Verbindung erhielten wir auch aus α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan und Hydrazin. Beide Derivate haben den glei-

¹⁾ A. Andres, Diss. Strassburg (1911).

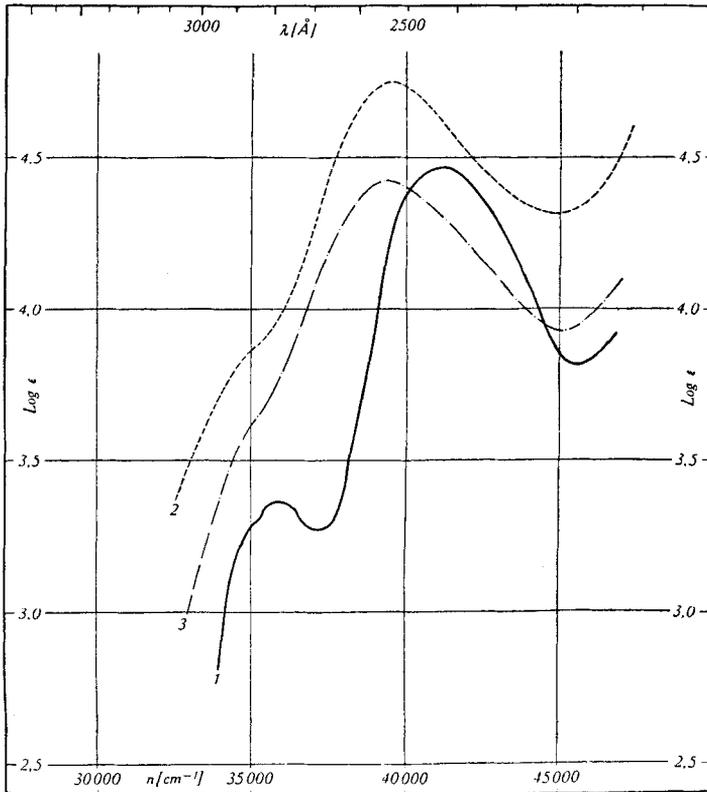
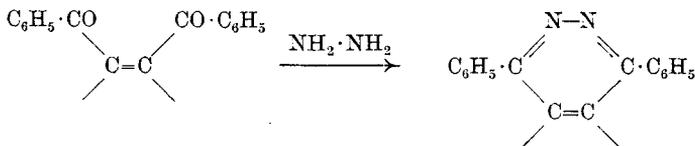


Fig. 5.

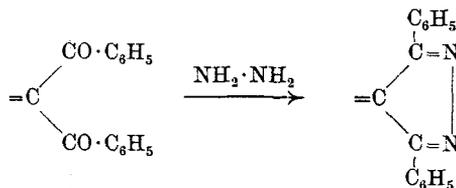
- 1 Dibenzoyl-äthan in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
- 2 Tetrabenzoyl-äthan in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
- 3 Dibenzoyl-methan-monobromid in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$

Tetrabenzoyl-äthylen kann sowohl als 1,4-Diketon als auch als 1,3-Diketon mit Ketoreagenzien in Reaktion treten. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ein γ -Diketon, das zwischen den Carbonylen eine Doppelbindung enthält, bildet sich der Pyridazinring in seiner wenigst gesättigten (aromatischen) Form.



Es kann Tetrabenzoyl-äthylen aber auch als 1,3-Diketon mit Hydrazinhydrat reagieren, wobei ein Pyrazolderivat entsteht. Bei der angenommenen Konstitution des Tetrabenzoyl-äthylens ist ein symmetrisches Pyrazolderivat, dessen Formel weder den benzol-

ähnlichen Eigenschaften noch der Natur des Pyrazols als sekundäres Amin Rechnung trägt, zu erwarten.



Tatsächlich konnten bei der Einwirkung von Hydrazin auf Tetrabenzoyl-äthylen zwei Verbindungen isoliert werden, nämlich $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ und $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$.

Wir haben auch von den Hydrazinderivaten des Tetrabenzoyl-äthylens die Absorptionsspektren in sauren und alkalischen Medien aufgenommen (Fig. 6). Vergleicht man nun das Spektrum der Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$ mit demjenigen von $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, so sieht man aus ihrer Form und Lage, dass die beiden Spektren zwei verschiedenen Verbindungstypen angehören müssen. Besonders auffallend ist die Ähnlichkeit des Spektrums der Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ mit dem Spektrum des 3,5-Diphenyl-pyrazols (Fig. 6, Kurven 5 und 6)

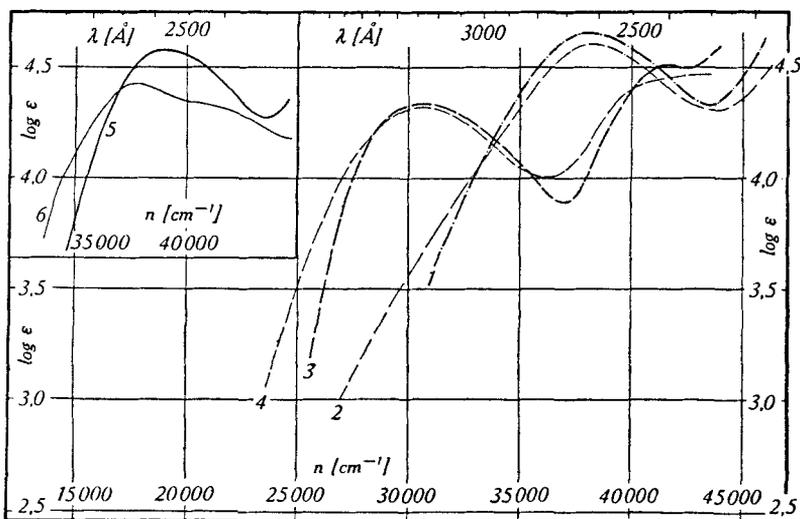
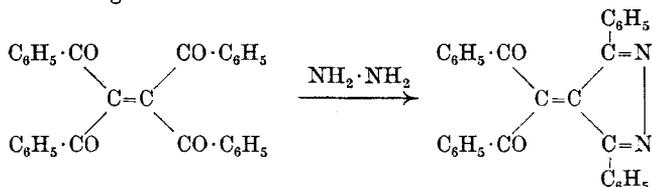


Fig. 6.

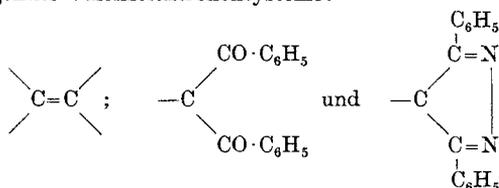
Hydrazinderivate von Tetrabenzoyl-äthan

- 1 Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$
 - 2 Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
 - 3 Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$
 - 4 Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$
- 3,5-Diphenyl-pyrazol
- 5 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$ 6 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$

Unter Verwendung der aus der Schule *Radulescu's* bekannten Arbeitshypothese lässt sich nun aus den bereits experimentell ermittelten Spektren der Ausgangsverbindungen das Spektrum des Hydrazinderivates des Tetrabenzoyl-äthylens berechnen, wobei wir annehmen, dass die Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ ein Pyrazolderivat darstelle. Wird folgende Reaktion angenommen:



so muss sich das Spektrum der Verbindung zusammensetzen lassen aus den ϵ der Resonanzsysteme folgender Valenzelektronensysteme:



Aus den aufgenommenen Spektren von Dibenzoyl-methan-monobromid (auch die Hälfte der ϵ der Tetrabenzoyl-äthankurve kann verwendet werden), 3,5-Diphenyl-pyrazol, und der Verschiebung des Maximums von Tetrabenzoyl-äthylen, bezogen auf Tetrabenzoyl-äthan, sind die hier interessierenden ϵ für jede Wellenlänge bekannt. Die ϵ der so berechneten Kurve ergeben sich einfach durch Addition der ϵ der am Aufbau der Kurve beteiligten Komponenten, also ϵ des Dibenzoyl-methan-monobromids + ϵ des 3,5-Diphenyl-pyrazols und einer Parallelverschiebung ins langwellige Spektralgebiet, um den aus den beiden Spektren von Tetrabenzoyl-äthan und Tetrabenzoyl-äthylen bekannten Wert.

Die dermassen berechnete Kurve (siehe Fig. 7) zeigt eine recht befriedigende Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Kurve der Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$, es kann somit mit grösster Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass in diesem Falle Tetrabenzoyl-äthylen als 1,3-Diketon reagiert hat.

Was nun das zweite Hydrazinderivat von Tetrabenzoyl-äthylen, die Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ betrifft, kann obige Arbeitshypothese aus Mangel an entsprechenden Unterlagen nicht angewendet werden.

Aus der Lage des Spektrums kann jedoch mit Sicherheit geschlossen werden, dass es sich nicht um ein Dipyrazol handeln kann (wir hätten hier sonst analoge Verhältnisse wie beim Dibenzoyl-methan-monobromid/Tetrabenzoyl-äthan, also eine Erhöhung von ϵ auf den doppelten Wert bei gleicher Lage der Bande), da das Spektrum der Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ in bezug auf das Spektrum der Verbindung $C_{30}H_{20}O_2N_2$ um ca. 600 Å (von $n = 30750$ bis $n = 38000$) nach längeren Wellen verschoben ist. Weiter besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Hydrazinderivates von Tetrabenzoyl-äthan bzw. α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan; wenn auch beide Spektren nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden dürfen, so liegt die Wahrscheinlichkeit, dass die Verbindung $C_{30}H_{20}N_4$ ein Dipyridazinderivat ist, doch auf der Hand. Wir halten somit

folgende Reaktionsgleichungen für die Einwirkung von Hydrazin auf Tetrabenzoyl-äthylen für zutreffend:

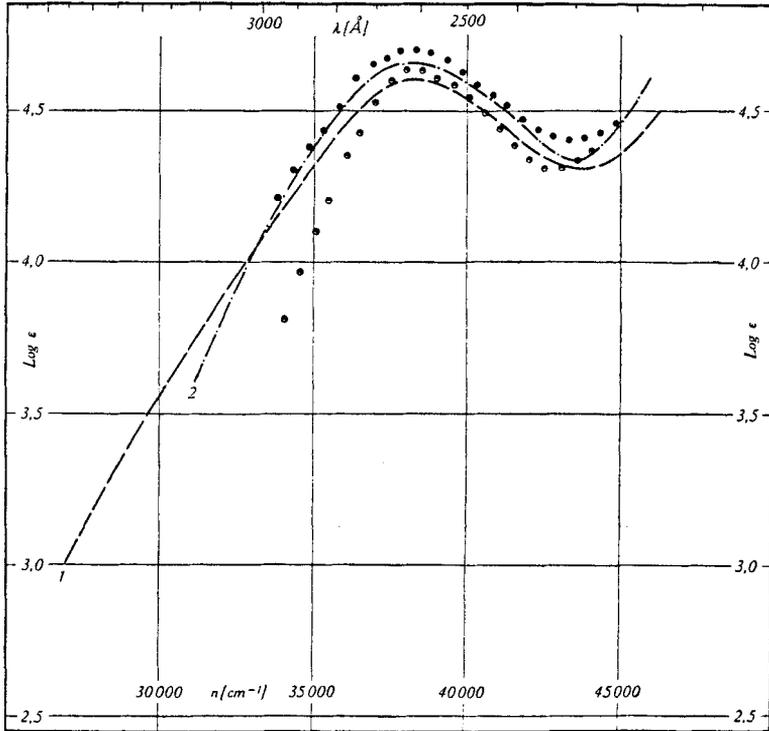
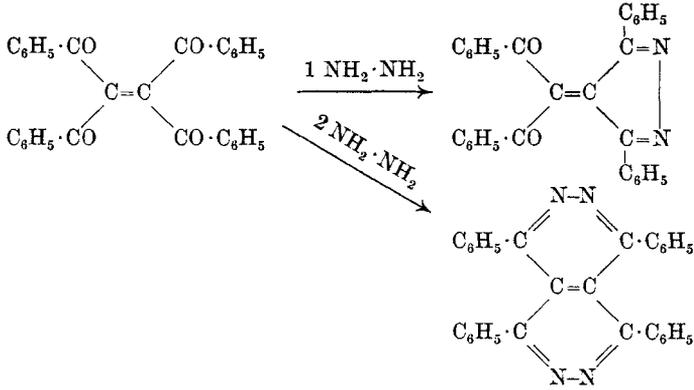


Fig. 7.

Pyrazolderivat von Tetrabenzoyl-äthylen.

1 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ 2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$

Berechnet aus Spektren von 3,5-Diphenyl-pyrazol, Tetrabenzoyl-äthan und -äthylen.

• in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ ◦ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$

d. h. also, Tetrabenzoyl-äthylen reagiert sowohl als 1,3-Diketon als auch als 1,4-Diketon, dabei ist besonders bemerkenswert, dass es nicht gelingt, nur ein Hydrazinderivat herzustellen. Selbst bei 10-fachem Überschuss an Hydrazin sind immer beide Verbindungstypen entstanden. Auch lässt sich $C_{30}H_{20}O_2N_2$ in Eisessig und Hydrazin längere Zeit kochen, ohne dass die Pyrazolverbindung, als leichter lösliche Komponente, restlos in das Pyridazinderivat umgewandelt wird, sondern es wird immer ein Teil umgewandelt, während der grössere Anteil unverändert bleibt. Es scheint aber auch nicht ganz ausgeschlossen, dass für die Existenz zweier verschiedener Hydrazinderivate von Tetrabenzoyl-äthylen das Vorhandensein der beiden Formen von Tetrabenzoyl-äthylen (photochemisch aktive und inaktive Form; siehe später) verantwortlich gemacht werden kann.

Vergleicht man die Spektren der beiden Hydrazinderivate von Tetrabenzoyl-äthylen in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung, so bemerkt man, dass die Einwirkung von Säure in beiden Fällen nur einen ganz geringen Einfluss auf das Absorptionsspektrum ausübt. Es ist dies ein zu erwartendes Ergebnis, da nach der Bildungsgleichung eine symmetrisch fixierte Pyrazolformel angenommen werden muss, die bekanntlich das Pyrazol resp. Pyridazin nicht als sekundäres Amin erscheinen lässt. In diesem Zusammenhang sei noch auf das Beispiel 3,5-Diphenyl-pyrazol hingewiesen, bei dem der Amincharakter des Pyrazols zur Geltung gelangen kann, wie auch die in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung aufgenommenen Spektren zeigen (Fig. 6, Kurve 5, 6).

Abschliessend kann gesagt werden, dass uns der von *Andres* versuchte, ihm aber nicht gelungene Nachweis der Ketogruppen geglückt ist, wobei wirklich vier Ketogruppen nachgewiesen worden sind; ferner sprechen die in bezug auf die Hydrazinderivate gefundenen Ergebnisse für die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln.

Weiter wurde der von *Andres* ausgeführte Nachweis der Doppelbindung im Tetrabenzoyl-äthylen von uns in quantitativer Beziehung ergänzt.

Andres versuchte die Doppelbindung durch Addition von Brom nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. Das Ausbleiben der Addition von Brom an die Äthyldoppelbindung ist bei sehr zahlreichen Fällen bekannt, so beim Tetraphenyl-äthylen; was entweder mit der ungesättigten Natur der Radikale zusammenhängt, denn Tetramethyl-äthylen gibt noch ein Additionsprodukt, oder auf sterischer Hinderung beruht.

Eine Addition von Wasserstoff an Tetrabenzoyl-äthylen gelang *Andres*¹⁾ (Kochen mit Zink in Eisessig), wobei er den Übergang des Tetrabenzoyl-äthylens ins Tetrabenzoyl-äthan auf präparativem Wege feststellte.

Wir haben hier durch eine katalytische Reduktion obige Angaben noch vervollständigen können. Tetrabenzoyl-äthylen lässt sich in Eisessig, Benzol, Cyclohexan und Essigester mit Pt als Katalysator hydrieren, wobei jeweils zwei Atome Wasserstoff pro Molekel Tetrabenzoyl-äthylen aufgenommen wurden; dabei konnte in nahezu

¹⁾ A. *Andres*, Diss. Strassburg (1911).

quantitativer Ausbeute das hydrierte Tetrabenzoyl-äthylen, das Tetrabenzoyl-äthan, isoliert werden.

Immerhin sei hier festgestellt, dass bei längerer Einwirkung von katalytisch angereichertem Wasserstoff die Verbindung offenbar zerlegt wird, denn es kann neben dem Tetrabenzoyl-äthan noch ein öliges Rückstand isoliert werden. Auch beim längeren Kochen von Tetrabenzoyl-äthylen mit Zink in Eisessig entsteht neben wenig Tetrabenzoyl-äthan hauptsächlich ein verharztes Produkt.

Die von *Rast*¹⁾ aufgefundene Tatsache, dass Tetrabenzoyl-äthylen in zwei Formen existiert, von denen die eine lichtempfindlich ist, die andere nicht, wird auf Grund weiterer Beobachtungen in einer späteren Veröffentlichung behandelt.

Experimenteller Teil.

1. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren.

Sämtliche Absorptionsspektren wurden mit einer Anordnung, die in der Arbeit von *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*²⁾ beschrieben worden ist (vgl. auch Diss. von *Szigeti*³⁾), aufgenommen. Wo Spektren in alkoholisch saurer oder alkalischer Lösung aufgenommen wurden, wurde das Lösungsmittel mit den entsprechenden Zusätzen von Säure resp. Lauge versetzt. Als Lösungsmittel wurden absoluter Alkohol und Dioxan verwendet. Während der käufliche Alkohol genügend spektralrein war, musste das Dioxan gereinigt werden (vgl. *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*⁴⁾ und *K. Hess* und *H. Fram*⁵⁾).

2. Zur Bestimmung der Molekulargewichte.

Sämtliche Angaben über bestimmte Molekulargewichte sind Mittelwerte aus einer Reihe von Einzelbestimmungen, die Fehlergrenzen geben die maximalen Abweichungen vom Mittelwert an.

Bzüglich der Methoden ist zu bemerken, dass wir die am meisten verwendete *Rast-Campher-Methode*⁶⁾ etwas modifiziert haben. (Darüber werden wir demnächst gesondert berichten.)

Weiter sei noch erwähnt, dass bei der *Barger-Rast-Methode*⁷⁾ das Ausmessen der Änderungen der Tropfen in den Kapillaren durch ein Okularschraubenmikrometer (*Zeiss*) erfolgte, es bedeutet dies eine wesentliche Erleichterung gegenüber dem etwas mühsamen Ausmessen mit einem gewöhnlichen Okularmikrometer.

Neben den im folgenden mitgeteilten Molekulargewichtsbestimmungen wurden zur Kontrolle noch Molekulargewichte bestimmt bei jenen Präparaten, deren Darstellungsweisen in der Literatur schon erwähnt sind.

So wurden die Molekulargewichte bestimmt von

Dibenzoyl-methan-monobromid:

(nach *Swietoslawski*) $M = 302 \pm 1\%$ ber. $M = 303,15$

Dibenzoyl-methan-dibromid:

(nach *Rast-Campher*) $M = 383 \pm 0,5\%$ ber. $M = 382,06$

¹⁾ *H. v. Halban* und *H. Geigel*, Z. physikal. Ch. **96**, 233—250 (1920). (Auszug aus Diss. von *H. Geigel*, Würzburg 1920). *H. v. Halban* und *K. Rast*, Z. physikal. Ch. **107**, 303—308 (1931, *Bodenstein-Festband*). (Auszug aus Diss. von *K. Rast*, Würzburg 1922).

²⁾ *H. v. Halban*, *G. Kortüm*, *B. Szigeti*, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936).

³⁾ *B. Szigeti*, Diss. Zürich (1937).

⁴⁾ *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*, Helv. **26**, 771 (1943).

⁵⁾ *K. Hess* und *H. Fram*, B. **71**, 2627 (1938).

⁶⁾ *K. Rast*, B. **55**, 1051, 3727 (1922).

⁷⁾ *K. Rast*, B. **54**, 1979 (1921).

Methoxyverbindung von α -Oxybenzal-acetophenon:

(nach *Rasi-Campher*) M = $240 \pm 1\%$ ber. M = 238,27

Tetrabenzoyl-äthylen:

(nach *Barger-Rast*) M = $438 \pm 2\%$ ber. M = 444,46

(nach *Barger-Signer*)¹⁾ M = $451 \pm 2\%$

α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan:

(nach *Barger-Rast*) M = $428 \pm 3\%$ ber. M = 428,46

Darstellung von Dibenzoyl-methan (Diketon).

Die Darstellung von Dibenzoyl-methan (Diketon) wurde nach den Vorschriften von *Wislicenus* und Mitarbeitern²⁾ ausgeführt, hier sei nur erwähnt, dass bei der Aufarbeitung des destillierten Diketons ein anderer Weg eingeschlagen wurde. Nach *Wislicenus* erstarrt das ölige Destillat bei längerem Stehen in der Kälte und kann dann aus Äther oder Petrol-äther umkrystallisiert werden. Löst man nun das frisch destillierte Diketon in der ca. dreifachen Menge Alkohol und bringt diese Lösung in eine Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Aceton, so krystallisiert nach ca. 30 Minuten Dibenzoyl-methan vom Smp. 66° aus. Mit den auf diese Art erhaltenen Krystallen lässt sich auch bei Zimmertemperatur Dibenzoyl-methan aus Petroläther durch Impfen auskrystallisieren.

Die Ausbeute an Diketonen ist bei der Darstellung über das Monobromid ca. 95% der Theorie, während bei der direkten Darstellung aus Dibromid ca. 80—85% Diketon erhalten werden.

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. C 80,33 H 5,40% Mol.-Gew. 224,25
Gef. „ 80,78 „ 5,85% „ „ 224 \pm 1%, 225 \pm 1%

Darstellung von α -Oxybenzal-acetophenon.

Zu 570 cm³ Benzoesäure-methylester und 450 cm³ Acetophenon in 7 Liter absolutem Äther fügt man portionenweise unter beständigem Rühren 300 g feingepulvertes Natriumamid hinzu. Das Reaktionsgemisch lässt man mindestens 24 Stunden ruhen. Dann gibt man ebenfalls unter beständigem, kräftigem Rühren eisgekühlte, verdünnte (1 : 1) HCl zu, um aus dem gebildeten Natriumsalz des α -Oxybenzal-acetophenons die Keto-Enolform zu erhalten.

Ist sämtliches α -Oxybenzal-acetophenon in Äther gelöst, so wird die ätherische Lösung zuerst mit H₂O, dann mit Soda gewaschen, um die bei der Kondensation gebildete Benzoesäure zu entfernen, die man dann durch Ausfällen mit H₂SO₄ wieder zurückgewinnen kann. Die ätherische Lösung wird getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand krystallisiert der grösste Teil des α -Oxybenzal-acetophenons aus, das, direkt aus Methanol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 79 — 80° hat.

Aus den Mutterlaugen werden die letzten Anteile α -Oxybenzal-acetophenon durch Ausfällen als schwerlösliches Kupfersalz (mit alkoholischer Kupferacetatlösung) isoliert. Aus dem mit Alkohol gewaschenen Kupfersalz wird durch Ansäuern und Ausäthern weiteres α -Oxybenzal-acetophenon gewonnen. Gesamtausbeute: ca. 500 g.

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. C 80,33 H 5,40% Mol.-Gew. 224,25
Gef. „ 80,58 „ 5,41% „ „ 220 \pm 2%

Darstellung des p-Nitrobenzoylestere von α -Oxybenzal-acetophenon.

α -Oxybenzal-acetophenon wurde in über BaO getrocknetem und frisch destilliertem Pyridin gelöst und mit der 10-fachen Menge p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch über Nacht (gut verschlossen) stehen, nimmt dann in Äther auf und wäscht mit HCl-haltigem H₂O, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar ist. Die

¹⁾ *R. Signer*, A. 478, 246 (1930).

²⁾ *J. Wislicenus*, A. 308, 219—250 (1899).

ätherische Lösung wird getrocknet (Na_2SO_4) und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus Alkohol umkrystallisiert.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}$	Ber. C 70,58	H 4,31	N 3,74	Mol.-Gew. 374,36
	Gef. „ 70,21	„ 3,87	„ 4,05 \pm 0,3%	„ „ 370 \pm 3%

Darstellung von 3,5-Diphenyl-pyrazol (aus der Keto-Enolform).

α -Oxybenzal-acetophenon wurde in Eisessig gelöst und mit 5-fachem Überschuss an Hydrazinhydrat gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in H_2O gegossen; der Niederschlag, aus Alkohol umkrystallisiert, hat einen Schmelzpunkt von 194° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$	Ber. C 81,78	H 5,49	N 12,72%	Mol.-Gew. 220,26
	Gef. „ 81,95	„ 5,39	„ 12,66%	„ „ 223,2%

Darstellung von 3,5-Diphenyl-pyrazol (aus der Diketoform).

Die Darstellung erfolgt genau gleich wie beim α -Oxybenzal-acetophenon, nur dass die Reaktion in Alkohol erfolgt, da sich in Eisessig die Diketo- in die Keto-Enolform umlagert. Krystalle vom Smp. 194° .

Das Präparat ist vollkommen identisch mit dem aus α -Oxybenzal-acetophenon hergestellten Derivat. (Nachgewiesen durch Spektrum und Mischschmelzpunkt.)

Darstellung von 3,5-Diphenyl-4-brompyrazol.

8 g Dibenzoyl-methan-monobromid in 80 cm^3 Eisessig werden mit 10 cm^3 Hydrazinhydrat versetzt und über Nacht stehen gelassen; dann erhitzt man zum Sieden, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisieren feine, gelbliche Nadeln aus, die man zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Smp. 198 — 199° .

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$	Ber. C 60,22	H 3,71	N 9,36	Br 26,71%	Mol.-Gew. 299,17
	Gef. „ 59,94	„ 3,77	„ 9,55	„ 26,75%	„ „ 298 \pm 2%

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Tetrabenzoyl-äthan.

Tetrabenzoyl-äthan lässt sich mit Hydrazinhydrat in Eisessig umsetzen. Die Aufarbeitung ist jedoch nicht so einfach, da das Reaktionsprodukt schlecht krystallisierbar ist. Der Niederschlag wurde aus Eisessig mit H_2O ausgefällt und mehrmals mit ca. 1-n. NaOH gewaschen, so dass sicher keine Essigsäure mehr vorhanden war. Es entstehen mehrere Produkte, darunter eines vom Smp. 255° , das folgende Analysenzahlen zeigte:

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 81,43	H 5,01	N 6,33%	Mol.-Gew. 442,19
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ON}_2$	Ber. C 84,48	„ 5,20	„ 6,57%	„ „ 426,49
	Gef. „ 83,60	„ 5,99	„ 6,52%	„ „ 424 \pm 1%

Die Verbindung ist sehr schwer rein zu bekommen; eindeutig ist eigentlich nur die Stickstoffbestimmung, die auf Aufnahme von 1 Mol Hydrazin schliessen lässt. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Hydrazinderivat von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan: ein Mischschmelzpunkt zeigte keine wesentliche Erniedrigung (ca. 2°), weiter können die beiden Spektren zur Deckung gebracht werden.

Darstellung vom Hydrazinderivat von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan.

Die Darstellung erfolgt analog derjenigen des Tetrabenzoyl-äthan-Derivats. Die Identität mit dem Hydrazinderivat von Tetrabenzoyl-äthan wurde durch Mischschmelzpunkt und Spektrum nachgewiesen.

Darstellung der Pyridazin- und Pyrazol-Derivate von Tetrabenzoyl-äthylen.

2,2 g Tetrabenzoyl-äthylen werden in Eisessig gelöst und mit 5 cm^3 Hydrazinhydrat versetzt. Beim Erkalten scheiden sich feine, gelbe Blättchen aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Smp. 355 — 360° .

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4$	Ber. C 82,54	H 4,62	N 12,84%	Mol.-Gew. 436,19
	Gef. „ 82,39	„ 4,76	„ 12,74%	„ „ undurchführbar da zu schwerlöslich

Aus der Mutterlauge kann durch Ausfällen mit H₂O ein zweites Produkt isoliert werden. Aus Alkohol umkrystallisiert: feine, gelbe Nadeln vom Smp. 180—181°.

C₃₀H₂₀O₂N₂ Ber. C 81,80 H 4,58 N 6,36% Mol.-Gew. 440,47
 Gef. „ 81,19 „ 4,74 „ 6,95% „ „ 436 ± 3%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität (Frl. Dr. *Bussmann*) ausgeführt.

Den Herren Dr. *H. Salomon* und Prof. Dr. *R. Wizinger* sind wir für wertvolle Diskussionen, Frl. *G. Fleckenstein* und Frl. *U. Lauchenauer* für ihre experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie Basel*, die uns durch Überlassung einer grösseren Menge der Ausgangsmaterialien unterstützte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

147. Über Thiophanverbindungen VI. Reduktionsprodukte von Thiophanon-3-derivaten

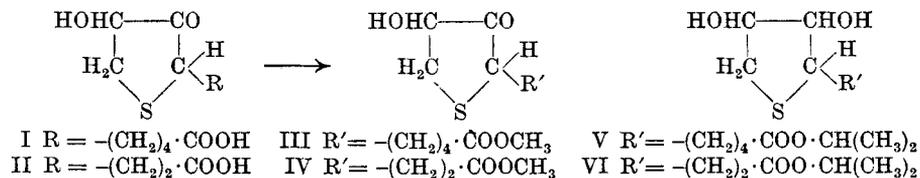
von *P. Karrer* und *H. Schmid*.

(3. VII. 44.)

Vor einiger Zeit beschrieben wir das 2-[δ-Carboxybutyl]-4-oxy-thiophanon-3¹⁾ (Formel I) und das 2-[β-Carboxyäthyl]-4-oxy-thiophanon-3²⁾ (Formel II). Über die Einwirkung von Aluminiumisopropylat und Isopropylalkohol auf die Methylester III und IV dieser beiden Verbindungen berichten wir nachstehend.

Diese beiden Ester lassen sich durch Einwirkung von genau 1 Mol ätherischer Diazomethanlösung auf die in reinstem Dioxan gelösten Säuren I und II gewinnen. Ein Überschuss von Diazomethan ist zu vermeiden, weil sonst z. T. ölige Produkte entstehen. Die Ester III und IV sind relativ beständige Verbindungen, die ammoniakalische Silbernitratlösung stark reduzieren.

Bei der Reduktion der beiden Ester III und IV mit Aluminiumisopropylat in Isopropanol-Benzol-Mischung entstehen neben öligen Stoffen in einer Ausbeute von 30—40% Verbindungen, in denen wir die 3,4-Dioxy-thiophanderivate V und VI vermuteten (durch Umesterung bilden sich aus den Methylestern III und IV die Isopropylester der Reduktionsprodukte).



¹⁾ *P. Karrer, R. Keller, E. Usteri, Helv. 27, 237 (1944).*

²⁾ *P. Karrer, F. Kehrer, Helv. 27, 142 (1944).*