

α -Methyl-*d*-fucosid (XI)¹).

0,15 g Natrium in 2 cm³ Methanol gelöst, auf 0° abgekühlt, 0,6 cm³ (2 Mol ber. auf Na) Methylmercaptan eingetragen und Überschuss durch Erwärmen auf 20° entfernt. 0,45 g 2-Tosyl-3,4-isopropyliden- α -methyl-*d*-fucosid-(1,5) (X), Smp. 186—188°, eingetragen, im Einschlussrohr 20 Std. auf 100° erhitzt. Na-Tosylat scheidet sich beim Erkalten ab. Übliche Aufarbeitung mit CHCl₃ gab 0,27 g gelblichen Sirup, im Hochvakuum bei 0,01 mm und 50° Badtemperatur fast vollständig destillierbar. Farbloses leichtbewegliches Destillat (247 mg = 93%, falls (IX) vorlag), S-frei.

240 mg dieses Destillats wurden in 10 cm³ Methanol mit Raney-Nickel aus 0,5 g Ni-Al-Legierung 3 Std. bei 80° und 170 Atm. Wasserstoff hydriert. Nach Filtration wurde im Vakuum eingedampft. Teilweise kryst. Produkt mit Äther digeriert; gelöst 72 mg Sirup (destilliert im Hochvakuum wie (IX)). Gut mit Äther gewaschene Krystalle (137 mg) im Molekularkolben bei 0,04 mm und 100° Badtemperatur sublimiert. Aus Aceton-Äther 116 mg dreieckige Blättchen, Smp. 158—159°; $[\alpha]_D^{21} = +207,8^\circ \pm 2,5^\circ$ ($c = 0,972$ in Methanol).

9,815 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +2,02^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse über P₂O₅ getrocknet, im Schweinchen eingewogen.

3,744 mg Subst. gaben 6,461 mg CO₂ und 2,667 mg H₂O

C₇H₁₄O₅ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92%

Gef. „ 47,09 „ 7,97%

Die Substanz war leicht löslich in Wasser und Methanol, mässig in Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Äther. *Fehling'sche* Lösung wurde nicht reduziert. *Minsas*²) fand für die *l*-Form Smp. 157,5—158,5°; $[\alpha]_D^{20} = -197,45^\circ$ (in Wasser).

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule (Leitung W. Manser), Zürich, ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

73. Über die stereoisomeren Dibenzoyl-äthylene und ihre Dihydroverbindungen

von H. Keller, R. Pasternak und H. v. Halban.

(1. III. 46.)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens³) war es von Interesse, das optische und polarographische Verhalten der stereoisomeren Dibenzoyl-äthylene kennen zu lernen.

Bekanntlich wird das trans-Dibenzoyl-äthylen bei der Einwirkung von Licht in das cis-Dibenzoyl-äthylen verwandelt. Paal und Schulze⁴) haben auf präparativer Basis gezeigt, dass diese Um-

¹) Dieser Versuch wurde ausgeführt, um die TsO-Gruppe durch CH₃S— zu ersetzen. Die Acetonabspaltung trat wahrscheinlich bei der Druckhydrierung ein.

²) J. Minsas, R. 51, 475 (1932).

³) Keller, H., und v. Halban, H., Helv. 28, 542 (1945) und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen.

⁴) Paal, C., und Schulze, H., B. 35, 174 (1902).

lagerung quantitativ verläuft. Wir konnten auch auf spektrographischem Wege diese Beobachtung voll bestätigen.

Die Spektren der beiden stereoisomeren Dibenzoyl-äthylene (Kurve 1 und 2) unterscheiden sich ihrer Form nach nur wenig. Der räumlich verschiedene Bau der beiden Äthylene kommt in der Lichtabsorption durch eine Verschiebung des ganzen Spektrums nach längeren Wellen zum Ausdruck; es verschiebt sich das Spektrum der trans-Verbindung um ca. 45×10^{12} Frequenzeinheiten ins längerwellige Spektralgebiet gegenüber dem der cis-Verbindung.

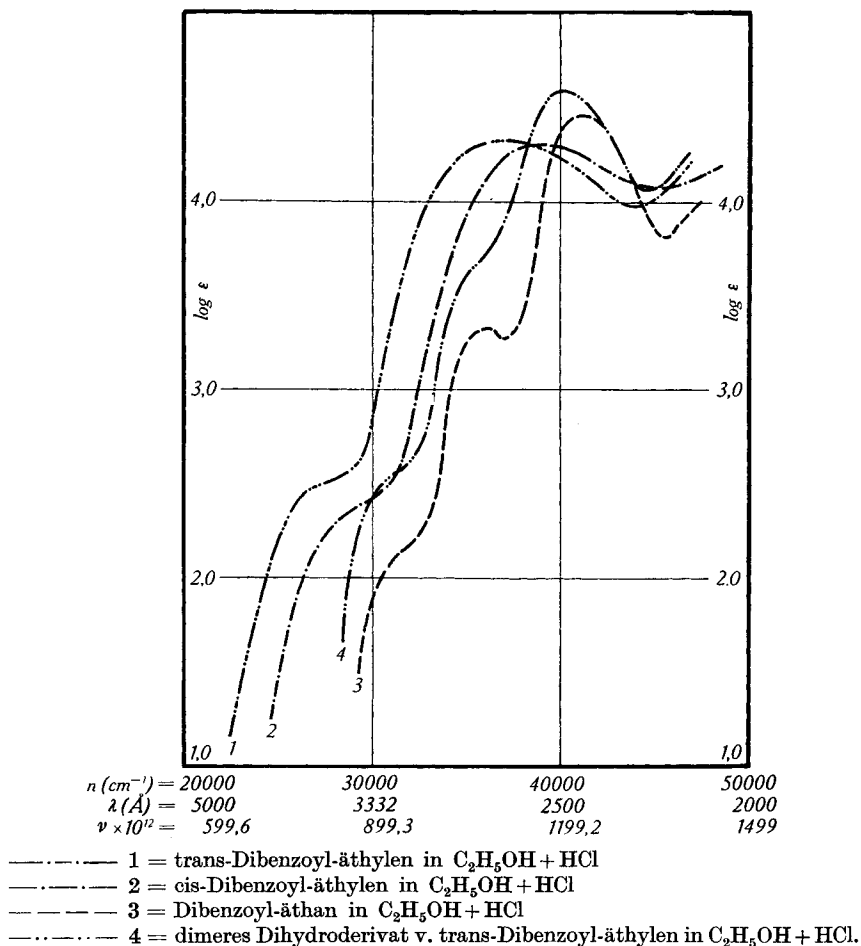


Fig. 1.

Cis- und trans-Dibenzoyl-äthylene lassen sich wechselseitig ineinander überführen; bemerkenswert ist dabei, dass die trans-Verbindung nur durch Licht in die cis-Verbindung verwandelt

werden kann, während umgekehrt die *cis*-Verbindung nur mit chemischen Reagenzien (welche bei der *trans*-Verbindung keinen Einfluss auszuüben vermögen) eine Umwandlung erleidet¹⁾. Wir haben auch diese Umwandlung von *cis*-Dibenzoyl-äthylen in die *trans*-Verbindung spektrographisch verfolgt. Dabei konnten wir feststellen, dass die Reaktion quantitativ verläuft.

Die polarographischen Untersuchungen der beiden stereoisomeren Dibenzoyl-äthylene ergaben ebenfalls einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Verbindungen.

Die beiden Dibenzoyl-äthylene zeigen bei der Reduktion an der tropfenden H_2 -Hg-Elektrode zwei Stufen. *Pasternak* und *v. Halban*²⁾ haben gezeigt, dass bei mehrstufigen Polarogrammen eine Zuordnung einzelner Stufen zu bestimmten reduzierbaren Bindungen möglich ist.

Wir haben hier einen analogen Fall: die in den Dibenzoyl-äthylenen auftretenden Stufen konnten wir ebenfalls durch Vergleich mit dem Polarogramm von Dibenzoyl-äthan in der Weise festlegen, dass die bei positiveren Potentialwerten gelegenen Stufen der Äthylene der Reduktion der C=C-Bindung zugewiesen werden konnten. Die zweiten, bei hohen negativen Werten auftretenden Stufen der Äthylene sind der Reduktion der CO-Gruppen zuzuschreiben, da beim Dibenzoyl-äthan, welches nur noch reduzierbare CO-Gruppen enthält, nur eine Stufe auftritt. Die Halbstufenpotentiale der zweiten Stufe der Äthylene und das Halbstufenpotential von Dibenzoyl-äthan zeigen annähernd die gleichen Werte.

Bemerkenswert ist, dass die räumliche Verschiedenheit der beiden Äthylene auch in den Halbstufenpotentialen zum Ausdruck kommt, so erfolgt sowohl die Reduktion der C=C-Bindung als auch die Reduktion der CO-Gruppen bei *trans*-Dibenzoyl-äthylen bei niedrigeren negativen Werten als beim *cis*-Derivat.

Wie *Herold*³⁾ gezeigt hat, wird bei Verbindungen, die Keto-gruppen enthalten, durch bestimmte Substituenten eine Verschiebung des Absorptionsspektrums nach längeren Wellen bewirkt, während andere eine Verschiebung des Spektrums nach kürzeren Wellen hervorrufen. Er schliesst daraus auf eine Erhöhung bzw. Verringerung der Reaktionsfähigkeit.

Wenn wir unsere polarographischen Messergebnisse mit den Absorptionsspektren vergleichen, so können wir feststellen, dass die *trans*-Verbindung bei niedrigeren negativen Potentialen reduziert wird und im längerwelligen Spektralgebiet absorbiert als die *cis*-Verbindung, d. h. also, dass die reduzierbaren Gruppen (C=C- und CO-Bindungen) in der *trans*-Konfiguration gegenüber der H_2 -Hg-

¹⁾ *Paal, C.*, und *Schulze, H.*, B. **35**, 174 (1902).

²⁾ *Pasternak, R.*, und *v. Halban, H.*, Helv. **29**, 190 (1946).

³⁾ *Herold, W.*, Z. physikal. Ch. [B] **18**, 265 (1932).

Elektrode reaktionsfähiger sind als in der *cis*-Anordnung. Wir haben hier also eine Bestätigung der Ansichten von *Herold*, da die spektrographischen und polarographischen Messergebnisse zum gleichen Resultate führen.

Neben den Unterschieden in den Halbstufenpotentialen zwischen *cis*- und *trans*-Dibenzoyl-äthylen ist der Unterschied in den Stufenhöhen¹⁾ der untersuchten Verbindungen höchst bemerkenswert. Die erste Stufe, welche der Reduktion der C=C-Bindung zugeschrieben werden kann, ist bei beiden Äthylenen gleich, während die CO-Stufe bei *trans*-Äthylen nur halb so gross ist wie bei *cis*-Äthylen. Wir sind vorderhand nicht in der Lage, diese Versuchsergebnisse zu deuten, denn eine Verringerung der Stufenhöhe bei *trans*-Äthylen würde auf eine partielle Reduktion der Ketogruppen hinweisen, etwa in der Weise, dass nur eine CO-Gruppe reduziert würde. Wir beabsichtigen, weitere Versuche zur Abklärung dieser Frage durchzuführen.

Weiter haben wir die beiden stereoisomeren Äthylene katalytisch (mit Pt als Katalysator) reduziert, wobei wir verschiedene Hydroprodukte isolieren konnten. Bei der Reduktion der *cis*-Verbindung erhielten wir Dibenzoyl-äthan, während bei der Reduktion von *trans*-Dibenzoyl-äthylen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Reduktionsprodukte isoliert wurden. Unsere Versuche decken sich hier mit den von *Weygand* und Mitarbeitern²⁾ gemachten Erfahrungen.

Unter diesen Hydrierungsprodukten des *trans*-Dibenzoyl-äthylens existiert eine Verbindung, die die gleiche Bruttozusammensetzung aufweist wie das Dibenzoyl-äthan, aber doppeltes Molekulargewicht besitzt, also offensichtlich ein dimeres Derivat darstellt. Diese Verbindung entsteht bei der Reduktion unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff. Von *Weygand* und *Meusel*²⁾ wurde die Vermutung geäussert, dass es sich um 1,2-Dioxy-1,2-diphenyl-4,5-dibenzoyl-cyclohexan handeln könnte.

Die Spektren der beiden Dihydroderivate unterscheiden sich voneinander in derselben Art wie die zugehörigen *cis*- und *trans*-Äthylene, d. h. ihre Form ist im wesentlichen gleich, nur ihre Lage ist verschieden. Es ist auch das Spektrum des Dihydroproduktes, welches aus *trans*-Dibenzoyl-äthylen hergestellt wurde, gegenüber demjenigen von *cis*-Äthylen, dem Dibenzoyl-äthan, ins langwellige Spektralgebiet verschoben, und zwar um ungefähr gleichviel Frequenzeinheiten wie bei den *cis*- und *trans*-Äthylenen.

¹⁾ Unter Stufenhöhen sind hier die ungefähren relativen Werte der Stufenhöhen der einzelnen Verbindungen zu verstehen, und zwar bei gleichen Versuchsbedingungen und gleicher Konzentration der Lösungen. Es handelt sich für uns nur um einen qualitativen Vergleich.

²⁾ *Weygand, C.*, und *Lanzendorf, W.*, J. pr. [2] **151**, 213 (1938); *Weygand, C.*, und *Meusel, W.*, B. **76**, 498 (1943).

Bemerkenswert ist, dass das ϵ des Dihydroproduktes (im Maximum) von trans-Äthylen ($\epsilon = 3,99 \times 10^4$) doppelt so gross ist wie das ϵ des trans-Dibenzoyl-äthylens ($\epsilon = 2,14 \times 10^4$); dieser Befund spricht ebenfalls für eine Dimerisierung.

Die polarographischen Aufnahmen von Dibenzoyl-äthan und dem dimeren Dihydroprodukt weisen je eine Stufe auf, welche der Reduktion der CO-Gruppe zugeschrieben werden kann. Die Stufenhöhe von Dibenzoyl-äthan und dem Dihydroderivat von trans-Äthylen ist gleich, d. h. es sind in beiden Verbindungen je zwei CO-Gruppen reduziert worden. Auch diese Tatsache kann als Stütze für die von Weygand und Mitarbeitern¹⁾ vorgeschlagene Formulierung gelten, denn nach der genannten Formulierung können nur zwei CO-Gruppen reduziert werden. Weiter konnten wir aktiven Wasserstoff nachweisen, allerdings sind unsere Werte zu niedrig. Wir werden versuchen, diese Unstimmigkeiten aufzuklären; erfahrungsgemäss liefern tertiär gebundene OH-Gruppen öfters zu niedrige Werte. Es sei noch erwähnt, dass die Acetylierung der Verbindung negativ verlief.

Die Halbstufenpotentiale beider Dihydroprodukte unterscheiden sich voneinander und zeigen ungefähr Übereinstimmung mit denjenigen der CO-Bindungen der entsprechenden cis-trans-Äthylene, wie folgende Übersicht zeigt.

Substanz	Halbstufenpotentiale		Stufenhöhe	
	CO-Bindg.	C=C-Bindg.	C=C-Bindg.	CO-Bindg.
Dibenzoyl-äthylen				
cis . . .	-1,90 Volt	-0,75 Volt	1	2
trans . .	-1,54 Volt	-0,46 Volt	1	1
Dihydroderivat von Dibenzoyl-äthylen				
trans . .	-1,54 Volt			2
Dibenzoyl-äthan . . .	-1,70 Volt			2

Bruni²⁾ führt aus, dass bei Äthylenisomeren nur die stabilere Form instande ist, mit der entsprechenden gesättigten Verbindung Mischkrystalle zu bilden. Wir haben Dibenzoyl-äthan mit trans-Dibenzoyl-äthylen innig vermischt und erwärmt. Dabei ergab sich keine Schmelzpunktserniedrigung, sondern an der homogenen Schmelze konnten wir eindeutig die Bildung von Mischkrystallen beobachten. Das genau gleiche Verhalten zeigt eine Schmelze von trans-Dibenzoyl-äthylen mit dem dimeren Dihydroderivat, wie die im polarisierten Licht aufgenommenen Mikrophotos zeigen (Fig. 2-5).

¹⁾ Weygand, C. und Lanzendorf, W., J. pr. [2] **151**, 213 (1938); Weygand, C., und Meusel, W., B. **76**, 498 (1943).

²⁾ Bruni, G., siehe Ahrens, F. B., Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, VI, 461 (1900).



Fig. 2.
Dibenzoyl-äthan.



Fig. 3.
Mischkrystall, trans-Dibenzoyl-äthylen
und dimeres Dihydroderivat.



Fig. 4.
trans-Dibenzoyl-äthylen.



Fig. 5.
Mischkrystall, trans-Dibenzoyl-äthylen
und Dibenzoyl-äthan.

Cis-Dibenzoyl-äthylen mit Dibenzoyl-äthan oder mit dem dimeren Dihydroderivat erwärmt, ergibt deutlich wahrnehmbare Schmelzpunktserniedrigungen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von trans-Dibenzoyl-äthylen.

Die Darstellung von trans-Dibenzoyl-äthylen wurde nach einer Vorschrift von Weygand und Lanzendorf¹⁾ vorgenommen. Aus Alkohol umkrystallisiert erhielten wir in guter Ausbeute gelbe Nadeln vom Smp. 111°.

$C_{16}H_{12}O_2$	Ber. C 81,33	H 5,12	akt. H 0,00%	Mol.-Gew. 236,26
	Gef. „ 81,25	„ 5,06	„ „ 0,04%	„ 235 ± 2%

Sämtliche Molekulargewichte wurden nach der von uns etwas modifizierten²⁾ kryoskopischen Molekulargewichts-Bestimmungsmethode von Rast³⁾ ausgeführt. Wo andere Methoden herangezogen werden mussten, sind diese speziell vermerkt.

Darstellung von cis-Dibenzoyl-äthylen.

2 g trans-Dibenzoyl-äthylen wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst und in einer Krystallierschale so lange unter einer Hg-Dampflampe (Philora 5000 Lumen) belichtet, bis die Lösung nicht mehr gelb war. Die alkoholische Lösung wurde eingeeengt, die ausfallenden Krystalle abgenußt und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 135°.

$C_{16}H_{12}O_2$	Ber. C 81,33	H 5,12%	Mol.-Gew. 236,26
	Gef. „ 81,28	„ 5,18%	„ 236 ± 1%

Zur weiteren Identifizierung wurde die cis-Verbindung mit Hydrazinhydrat in Eisessig umgesetzt, das entstandene Produkt konnte als 3,6-Diphenyl-pyridazin identifiziert werden. Smp. 221°.

$C_{16}H_{12}N_2$	Ber. C 82,73	H 5,21	N 12,06%	Mol.-Gew. 232,27
	Gef. „ 82,51	„ 5,10	„ 11,98%	„ 231 ± 2%

Darstellung vom Dihydroderivat von trans-Dibenzoyl-äthylen.

995 mg trans-Dibenzoyl-äthylen wurden in Eisessig mit Pt als Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme gef. 95 cm³, ber. 93,55 cm³. Aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle, Smp. 163°. Mischschmelzpunkt mit trans-Dibenzoyl-äthylen gibt keine Schmelzpunktserniedrigung, sondern Mischkrystallbildung. Mischschmelzpunkt mit cis-Dibenzoyl-äthylen: Smp. 112° (Schmelzpunktserniedrigung).

$C_{32}H_{28}O_4$	Ber. C 80,65	H 5,92	akt. H 0,42%	Mol.-Gew. 476,54
	Gef. „ 80,45	„ 5,73	„ „ 0,19; 0,23%	„ 460 (Barger-Rast) ⁴⁾

Darstellung von Dibenzoyl-äthan.

1,2 g cis-Dibenzoyl-äthylen wurden in Essigäther mit Pt als Katalysator hydriert. Wasserstoffaufnahme gef. 110 cm³, ber. 112,8 cm³. Das hydrierte Produkt gab aus Alkohol farblose Krystalle, Smp. 145—46°. Mischschmelzpunkt mit trans-Dibenzoyl-äthylen gibt keine Schmelzpunktserniedrigung, sondern Mischkrystallbildung. Mischschmelzpunkt mit cis-Dibenzoyl-äthylen: Smp. 101° (Schmelzpunktserniedrigung).

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber. C 80,65	H 5,92	akt. H 0,00%	Mol.-Gew. 238,27
	Gef. „ 80,64	„ 5,90	„ „ 0,05%	„ 240 ± 1%

¹⁾ Weygand, C., und Lanzendorf, W., J. pr. [2] **151**, 204 (1938).

²⁾ Keller, H., und v. Halban, H., Helv. **27**, 1439 (1944).

³⁾ Rast, K., B. **55**, 1051, 3727 (1922).

⁴⁾ Nur zwei Messungen.

Das entstandene Produkt ist identisch mit dem aus Tetrabenzoyl-äthylen hergestellten Präparat¹⁾, Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung. Es wurden noch zwei weitere Präparate zur Identifizierung hergestellt. Dibenzoyl-äthan gibt, mit rauchender Salzsäure erwärmt, 2,5-Diphenyl-furan, Smp. 91°. Mit Schwefelsäure gibt das Furan eine grüne Lösung, welche beim Erwärmen nach rotbraun umschlägt und blaugrün fluoresziert. Mit Hydrazinhydrat wurde das 3,6-Diphenyl-pyridazin-dihydrid hergestellt. Smp. 202°.

$C_{16}H_{14}N_2$	Ber. C 82,02	H 6,023	N 11,96%	Mol.-Gew. 234,29
	Gef. „ 81,95	„ 6,10	„ 12,02%	„ 235 ± 1%

Dieses Derivat erweist sich als identisch mit dem Dihydroderivat des aus cis-Dibenzoyl-äthylen hergestellten 3,6-Diphenyl-pyridazin. Die Reduktion des 3,6-Diphenyl-pyridazins zum Dihydroderivat erfolgte mit Natrium und Alkohol.

Zur Aufnahme der Polarogramme.

Sämtliche polarographischen Aufnahmen wurden mit einem in unserem Institut von Hrn. Mechanikermeister *Gerber* hergestellten Polarographen, zum Teil in direkter subjektiver Auswertung der Stromspannungsdiagramme (*Pasternak*), zum Teil vollautomatisch objektiv mit Hilfe der photographischen Registriermethode aufgenommen. Wir verzichten auf eine nähere Beschreibung der Aufnahmetechnik, da unsere Anordnung im wesentlichen nach den Methoden von *Heyrovsky*²⁾ arbeitet. Die nach den beiden Methoden erhaltenen Werte der Halbstufenpotentiale unterscheiden sich zum Teil (siehe Diss. *Pasternak*). Die Unterschiede sind aber in keinem Falle so gross, dass sie in der oben gegebenen Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden müssten. (Die in der Arbeit aufgeführten Werte sind mit der objekt. photographischen Registriermethode erhalten worden.)

Konzentration der Lösungen:

Zusatzelektrolyt	0,01-n. $(CH_3)_4NBr$
Substanz	1×10^{-3} molar
Lösungsmittel	80-proz. Alkohol

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren.

Sämtliche Absorptionsspektren wurden mit einer Anordnung, die in den Arbeiten von *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*; *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*³⁾ beschrieben worden ist (vgl. auch Diss. von *B. Szigeti*⁴⁾), aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde absoluter, spektralreiner Alkohol verwendet.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der E.T.H. (Hr. *W. Manser*) ausgeführt.

Den Frl. *U. Lauchenaue*r und *C. Ebnölth*er sind wir für ihre experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Das für die Mikroaufnahmen verwendete Polarisationsmikroskop verdanken wir einer Zuwendung der Jubiläumsspende für die Universität Zürich.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vgl. *Keller, H.*, und *v. Halban, H.*, *Helv.* **27**, 1266 (1944).

²⁾ Vgl. *Heyrovsky, J.*, Polarographie (1941).

³⁾ *v. Halban, H.*, *Kortüm, G.*, und *Szigeti, B.*, *Z. El. Ch.* **42**, 628 (1936); *v. Halban, H.*, und *Litmanowitsch, M.*, *Helv.* **24**, 44 (1940).

⁴⁾ *Szigeti, B.*, Diss. Univ. Zürich (1937).