

On s'est servi du procédé de calcul, partiellement empirique, fondé sur l'équation approchée de *Nernst* et de la méthode, rigoureuse au degré d'exactitude des données numériques, utilisée en faisant emploi des entropies. Ces applications ont montré que si les valeurs calculées pour la pression de décomposition diffèrent quelque peu des valeurs expérimentales, c'est bien, dans ces équilibres, — et pour les raisons qui ont été indiquées — le gain réalisé sur la tonalité thermique de la réaction par l'addition de silice qui joue le rôle principal dans l'amélioration de l'équilibre, dans le sens d'une augmentation des pressions de décomposition.

Genève, Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université, Novembre 1944.

8. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens IV¹⁾

von H. Keller und H. v. Halban,

(24. XI. 44.)

A. *Andres*²⁾ hatte festgestellt, dass das farblose, bei 185° schmelzende Tetrabenzoyl-äthylen sich im Licht gelb bis orange färbt, und dass diese Färbung auch beim Auflösen erhalten bleibt; auch beim Belichten der Lösungen selbst werden diese gelb gefärbt. Bei der Lösung in Eisessig verschwindet die Färbung im Dunkeln allmählich, rascher beim Erwärmen und tritt beim Belichten wieder auf.

Andres schloss daraus auf eine umkehrbare Lichtreaktion. Im folgenden wird der Kürze halber Tetrabenzoyl-äthylen mit A, die im Lichte entstehende gelbe Verbindung mit B bezeichnet.



Es gelang ihm nicht, die gelbe Verbindung zu isolieren.

Die Weiterführung dieser Untersuchung durch H. v. Halban und H. *Geigel*³⁾ ergab, dass hier wesentlich kompliziertere Verhältnisse vorliegen. Sie konnten die Verbindung B isolieren und zeigen, dass beim Entfärben der Lösung in Eisessig nicht die Ausgangsverbindung, sondern eine neue Verbindung (im folgenden als C bezeichnet) entsteht. Sie fanden ferner, dass auch Lösungen von B in indifferenten Lösungsmitteln sich im Dunkeln entfärben, wobei die Frage offen blieb, ob dabei die gleiche Verbindung entsteht, wie in essigsaurer Lösung. H. v. Halban und K. *Rast*⁴⁾ konnten zeigen, dass aus B je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Verbindungen entstehen, so wurde bei der Einwir-

¹⁾ III, *Helv.* **27**, 1253 (1944).

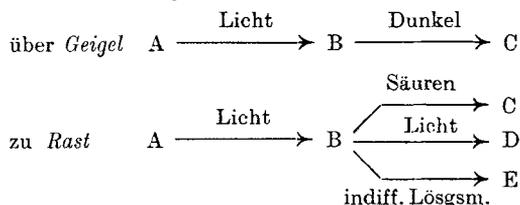
²⁾ *Andres*, A., Diss. Strassburg (1911).

³⁾ v. Halban, H. und Geigel, H., *Z. physikal. Ch.* **96**, 233 (1920); Geigel, H., Diss. Würzburg (1920).

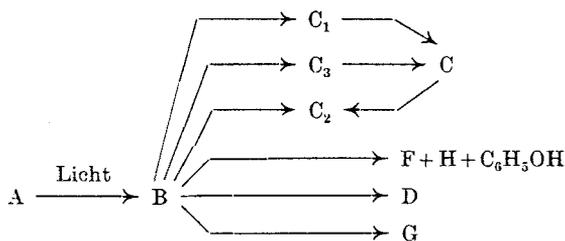
⁴⁾ v. Halban, H. und Rast, K., *Z. physikal. Ch. (Bodenstein-Festband)* **107**, 303 (1931); Rast, K., Diss. Würzburg (1922).

kung von Säuren und Natrium-alkoholat auf B die von *Geigel* als C bezeichnete Verbindung isoliert, für die *Rast* die Formulierung als Monohydrat von B vorschlägt.

Durch Belichten von B in sauerstofffreier Lösung entsteht nach *Rast* eine andere Verbindung (D) vom Smp. 300°, die sich durch ihre blaue Fluoreszenz von C leicht unterscheiden lässt. In indifferenten Lösungsmitteln endlich bildet sich im Dunkeln ein dritter Stoff (E), der schwach gelb gefärbt ist und nach *Rast* mit C isomer zu sein scheint, es wurde somit das Reaktionsschema ständig erweitert von der *Andres'schen* Formulierung, s. o.



Unsere Weiterführung dieser Untersuchungen ergab eine weitere Differenzierung des obigen Schemas; B ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung. Im folgenden Schema sind nur die als Substanz isolierten Reaktionsprodukte von B aufgeführt. Eine Reihe von weiteren Reaktionen von B stehen wohl fest, sie sind aber noch nicht weiter untersucht worden.



Aus B: mit CCl_4	:	G
„ C_2H_5OH	:	$F + H + C_6H_5OH$
„ Alkoholat	:	C_2
„ Fettsäuren (wasserfrei)	:	C_1
„ $NaOH + H_2O$, resp. $H_2SO_4 + H_2O$:	C
„ Licht	:	D (<i>Rast</i>)
„ $CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$:	C_3

Es schien uns deshalb vorteilhafter, aus der grossen Mannigfaltigkeit der Reaktionen einige herauszugreifen und einzeln zu bearbeiten.

Vorerst sei noch einiges über die Darstellung von B erwähnt. Wie *Rast*¹⁾ gefunden hat, ist neben einer Anordnung, die es ermöglicht, eine Lösung von Tetrabenzoyl-äthylen in möglichst grosser Oberfläche dem Sonnenlicht auszusetzen, das verwendete Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung. Weitaus die besten Resultate wurden von *Rast* mit einem Gemisch aus Ligroin und Amylbutyrat oder Amylvalerianat erreicht. So gelang es, bis zu 40% des Ausgangsmaterials in B umzuwandeln. Durch Verwendung von starken Hg-

¹⁾ loc. cit.

Dampf lampen konnten wir die Belichtung des Tetrabenzoyl-äthylens so intensiv gestalten, dass eine weitere Steigerung der Ausbeute an B erreicht wurde.

B besitzt anscheinend die gleiche Bruttozusammensetzung wie Tetrabenzoyl-äthylen¹⁾, auch das Molekulargewicht ist innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe, wie *Geigel* und *Rast* schon feststellen. Auch unsere Molekulargewichtsbestimmungen ergaben das gleiche Resultat. Bemerkenswert ist dabei, dass sämtliche Werte (auch die von *Geigel*) etwas zu klein ausfallen ($M = 413, 419, 420, 436$, ber. 444), es kann dies an Versuchsfehlern liegen, da es schwer fällt, für eine so reaktionsfähige Verbindung wie B ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. In diesem Zusammenhang sei noch ein direkter Vergleich der Molekulargewichte von A und B nach der Methode der isotonischen Lösungen (*Barger-Signer-Methode*²⁾) erwähnt, der ein Molekulargewicht von 413 für B ergab unter der Annahme von 444 für A.

Das Absorptionsspektrum von B wurde von *Geigel*³⁾ nach der *Hartley-Baly*-Methode aufgenommen, später wurde von ihm mit der wesentlich genaueren photoelektrischen Messanordnung⁴⁾ das Spektrum von B in dem ihm zur Verfügung stehenden Spektralgebiet ausgemessen.

Fig. 1 zeigt das von uns spektrographisch aufgenommene Absorptionsspektrum von B. Vergleicht man das Spektrum von B mit demjenigen von Tetrabenzoyl-äthylen, so erkennt man, dass offenbar die Einwirkung von Licht eine tiefgreifende konstitutionelle Änderung in der Molekel hervorgerufen hat. Während A nur im Ultraviolett ein Maximum aufweist ($n = 38500$, $\lambda = 2600 \text{ \AA}$), ist das Absorptionsspektrum von B weit ins Sichtbare verschoben. Das erste Maximum liegt bei $n = 22500$ ($\lambda = 4450 \text{ \AA}$).

Weiter sind auch in der Form und der Anzahl der Banden Änderungen gegenüber dem Spektrum von A festzustellen. Bemerkenswert ist ferner das grosse ϵ ($\log \epsilon = 4,375$, $\epsilon = 23600$) der ersten Bande von B. Obschon gegenüber dem ϵ von A ($\log \epsilon = 4,625$, $\epsilon = 42100$) eine Erniedrigung von ca. 50% festgestellt werden kann, ist doch zu sagen, dass B eine aussergewöhnlich intensiv gelb gefärbte Verbindung darstellt, es ist dies umso auffallender, als die Ausgangssubstanz, das A, weit im Ultraviolett ihr Maximum hat, also zu den ausgesprochen farblosen Verbindungen zu zählen ist.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass die B-Krystalle in der Farbe etwa mit den Azobenzolkristallen verglichen werden können. Das ϵ von Azobenzol bei $Hg\ 405$ ist $287,5^5)$, während das ϵ von B bei

¹⁾ Es kann ein etwa auftretender Mindergehalt an 2 Wasserstoffatomen (z. B. bei Eintritt eines Ringschlusses) experimentell nicht festgestellt werden.

²⁾ A. 478, 246 (1930). ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ v. Halban, H. und *Geigel*, H., Z. physikal. Ch. 96, 214 (1920).

⁵⁾ v. Halban, H. und *Siedentopf*, K., Z. physikal. Ch. 100, 208 (1922).

Hg 405 20000 beträgt, d. h. die Absorption von B ist ca. 70 mal stärker als diejenige von Azobenzol.

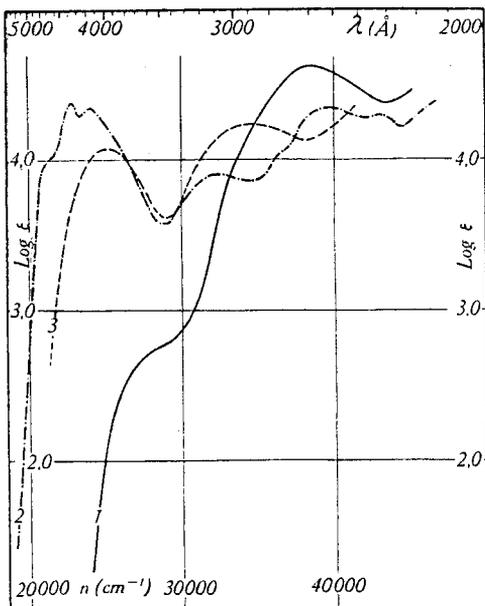


Fig. 1.

- 1 Tetrabenzoyl-äthylen in Dioxan.
- 2 B in Hexan.
- 3 Hydrazinderivat von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl-furan in C_2H_5OH .

Da nach der Lage des Absorptionsspektrums von B die Möglichkeit besteht, dass B eine wesentlich ungesättigtere Verbindung ist als Tetrabenzoyl-äthylen, wurde versucht, durch katalytische Hydrierung eventuell neu gebildete Doppelbindungen nachzuweisen. Auffallenderweise lässt sich nun B überhaupt nicht mit Pt als Katalysator hydrieren, sogar die in Tetrabenzoyl-äthylen durch katalytische Hydrierung nachgewiesene Doppelbindung kann nicht mehr gefunden werden.

Die Möglichkeit, dass die Einwirkung von Licht auf Tetrabenzoyl-äthylen einen Ringschluss zur Folge haben kann, ist somit nicht von der Hand zu weisen. Wie Fig. 1 zeigt, besteht auch eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum des Pyridazinderivates von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoylfuran und dem Spektrum von B.

Andres¹⁾ schlägt für B eine Formel von Tetrabenzoyl-äthylen mit vier Carbonylgruppen vor, während er das reine farblose Tetrabenzoyl-äthylen als Superoxyd schreibt.

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

Da in B keine Doppelbindung nachgewiesen werden konnte, und die Ähnlichkeit des Spektrums von B mit demjenigen des Pyridazinderivates von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoylfuran eher eine ringförmig geschlossene Konstitutionsformel für B als wahrscheinlich erscheinen lässt, so wäre die Formulierung als Superoxyd eher für B in Erwägung zu ziehen.

Wir sind der Ansicht, dass nach dem jetzigen Stand der Untersuchungen eine Stellungnahme zur Konstitutionsfrage noch verfrüht wäre. Es sei immerhin erwähnt, dass B innerhalb der Genauigkeit der CH-Bestimmung¹⁾ gleiche Bruttozusammensetzung wie Flavon und Phenyleumarin aufweist, so dass vermutet werden kann, dass B diesen Ringtypen nahestehen könnte (*Rast*²⁾).

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Einwirkung von Licht auf Tetrabenzoyl-äthylen einen solchen Ringschluss zur Folge haben kann, denn derartige Chromon- resp. Flavon-derivate können durch Kondensation der entsprechenden 1,3-Diketone dargestellt werden. Ferner spricht auch die gelbe Farbe von B für ein derartiges Ringsystem, da eine Reihe gelber Pflanzenfarbstoffe aus verschiedenen Oxyflavonen und Oxyflavonolen besteht, auch gelbe Beizenfarbstoffe aus dieser Verbindungsklasse sind bekannt.

Die bis jetzt beobachtete Mannigfaltigkeit der Reaktionen, die B eingeht, kann etwa folgendermassen unterteilt werden:

1. Einwirkung von Licht;
2. Einwirkung von indifferenten Lösungsmitteln;
3. Einwirkung von Säuren und Basen.

Es ist dabei selbstverständlich, dass es sich bei dieser Einteilung nur um einen unvollständigen Rahmen handeln kann.

Es sei zuerst einiges über die Einwirkung von Säuren und Basen auf B erwähnt. *Rast*²⁾ konnte als erster ein Produkt der Reaktion von B mit Eisessig isolieren; er nennt es C. Bemerkenswert ist dabei, dass dieses C, wie ebenfalls *Rast* gefunden hat, auch bei der Einwirkung von Chloressigsäure, Phenylessigsäure, Toluolsulfonsäuren, Schwefelsäure und Natriummethylat entsteht. Durch Messungen der Lichtabsorption (mit der photoelektrischen Zwei-Zellenanordnung³⁾ von C bei längerer Belichtung, konnten wir zeigen, dass im Gegensatz zu A und B, C durch die Einwirkung von Licht nicht mehr verändert wird.

Wir haben nun die von *Rast* gemachten Angaben nachgeprüft, da aus verschiedenen Gründen eine breitere experimentelle Grundlage erwünscht war.

¹⁾ Es kann ein etwa auftretender Mindergehalt an 2 Wasserstoffatomen (z. B. bei Eintritt eines Ringschlusses) experimentell nicht festgestellt werden.

²⁾ v. Halban, H. und *Rast*, K., Z. physikal. Ch. (*Bodenstein-Festband*) **107**, 303 (1931); *Rast*, K., Diss. Würzburg (1922).

³⁾ v. Halban, H. und *Siedentopf*, K., Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922); *Kortüm*, G. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934); *Keller*, H. und v. Halban, H., Helv. **27**, 702 (1944).

(*Rast* stellt sein C einfach durch Kochen von B in Eisessig dar, wird aber die Einwirkung von Eisessig auf B schonender, d. h. in der Kälte durchgeführt, so kann, wie wir gefunden haben, eine neue Verbindung isoliert werden.)

Das C von *Rast* unterscheidet sich von B durch eine Molekel H_2O , resp. ein Atom O, weshalb *Rast* die Formulierung als Monohydrat von B vorschlägt.

Wir haben systematische Versuche über die Einwirkung von Fettsäuren (von der Ameisensäure bis zur Valeriansäure) auf B nach der von *Rast* und der von uns gefundenen Darstellungsmethode ausgeführt. Wir konnten zeigen, dass nach der *Rast*'schen Methode, d. h. Behandlung von B mit Säuren in der Wärme, sämtliche angewandten Fettsäuren in wechselnder Ausbeute direkt C ergeben, wobei die Reaktion bei den höheren Fettsäuren träger verläuft als bei den niedrigsten Gliedern; am raschesten verläuft sie mit Ameisensäure.

Wird dagegen fein pulverisiertes B mit Fettsäuren bei 25° 1—2 Tage lang geschüttelt, so entsteht zur Hauptsache nicht C, sondern eine Verbindung, die der Zusammensetzung nach als B + 1 Molekel Fettsäure zu bezeichnen ist; es konnten Verbindungen dieses Typs mit Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure isoliert werden. Diese im folgenden als $C_{1,II}-C_{1,V}$ (Indices II—V entsprechen den in der Molekel enthaltenen Fettsäuren, II = Essigsäure, III = Propionsäure etc.) bezeichneten Verbindungen besitzen eine schöne blaue Fluoreszenz und können so leicht von C unterschieden werden.

Die Darstellung der C_1 -Verbindungen kann auch in einem Gemisch von Fettsäure/Fettsäure-anhydrid (2 : 1) erfolgen, wobei die Ausbeuten wesentlich besser werden; es scheint somit, dass die Bildung von C_1 -Verbindungen durch vollkommen wasserfreie Fettsäuren begünstigt wird. Bei der Einwirkung von Fettsäure-anhydriden auf B findet die Bildung von C_1 -Verbindungen kaum statt, es wird wohl B zerstört unter Bildung einer weiteren gelben Verbindung, die im Gegensatz zu B nicht mehr fluoresziert. (Diese Verbindung wurde noch nicht weiter untersucht.)

Erwähnt sei, dass es uns nicht gelang, auch ein $C_{1,I}$, d. h. eine Verbindung mit einer Molekel Ameisensäure darzustellen. Ob die Reaktion von B mit Ameisensäure so rasch erfolgt, dass eine Isolierung dieser Reaktionskomponente nicht möglich ist, oder ob eine Fettsäure mit mindestens zwei C-Atomen zur Bildung der C_1 -Verbindungen notwendig ist, konnte noch nicht entschieden werden. Diese sämtlichen C_1 -Arten können durch Kochen mit einer entsprechenden oder mit einer andern Fettsäure oder mit anorganischen Säuren, z. B. mit HCl sowie mit NaOH, in das gleiche, aus der *Rast*'schen Darstellung bekannte C verwandelt werden.

Wir konnten auf spektrographischem Wege zeigen, dass die Umwandlung der $C_{1,II}$ -Arten in ein und dasselbe C quantitativ verläuft. Es sei dies am Beispiel $C_{1,II}$, d. h. am Reaktionsprodukt aus B + Essigsäure etwas näher ausgeführt. Wir haben die Absorptionsspektren von C in alkoholisch saurer und alkoholisch alkalischer Lösung und von $C_{1,II}$ in alkoholisch neutraler Lösung aufgenommen (Fig. 2).

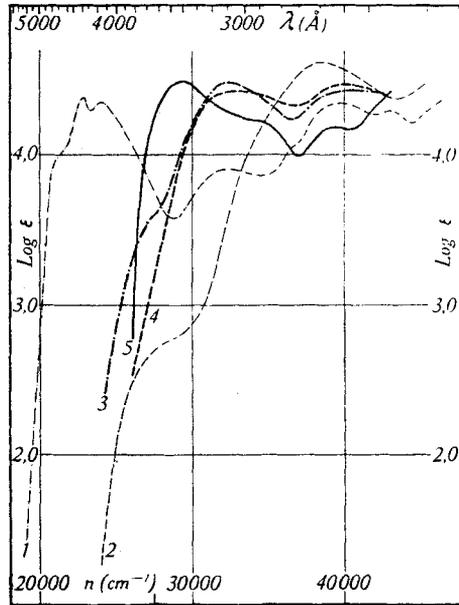


Fig. 2.

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------|
| 1 B in Hexan. | 3 C in $C_2H_5OH + NaOH$. |
| 2 Tetrabenzoyl-äthylen in Dioxan. | 4 C in $C_2H_5OH + HCl$. |
| 5 $C_{1,II}$ in C_2H_5OH . | |

Wir konnten ferner feststellen, dass die sauren und alkalischen Lösungen sich reproduzierbar ineinander umwandeln lassen. (Durch Ansäuern der alkalischen Lösung von C erhält man das Spektrum der sauren Lösung und umgekehrt.) Da die Spektren von C verschieden sind von dem Spektrum von $C_{1,II}$, konnte in einfacher Weise gezeigt werden, dass die Umwandlung von $C_{1,II}$ in C quantitativ verläuft, unabhängig von der Art der verwendeten Säure, auch die Zerstörung von $C_{1,II}$ mit NaOH verläuft quantitativ. Es wurde z. B. eine entsprechend eingewogene Menge $C_{1,II}$ in Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen HCl versetzt und aufgeköcht, bis die Lösung nicht mehr fluoreszierte, dann die so behandelte Lösung spektrographiert; das erhaltene Spektrum erwies sich als identisch mit dem in saurer Lösung aufgenommenen Spektrum von C (siehe Fig. 2a).

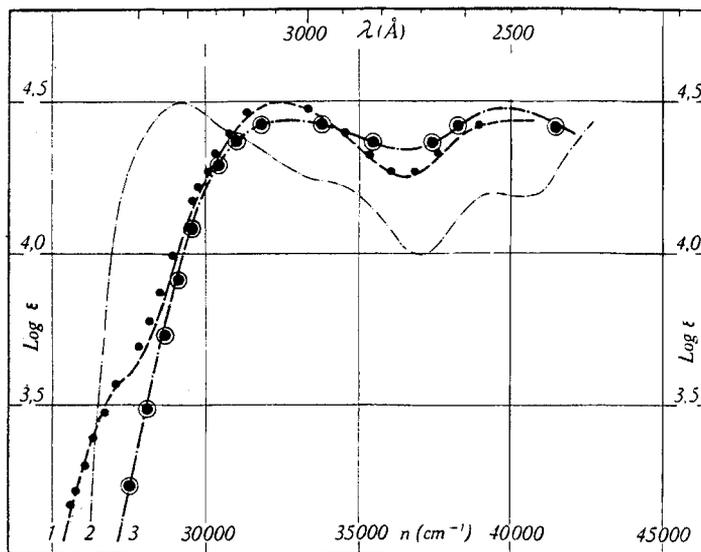


Fig. 2a.

- | | |
|------------------------------|---|
| 1 C in $C_2H_5OH + NaOH$. | ● $C_{1,II}$ in $C_2H_5OH + NaOH$ aufgeköcht. |
| 2 $C_{1,II}$ in C_2H_5OH . | ○ $C_{1,II}$ in $C_2H_5OH + HCl$ aufgeköcht. |
| 3 C in $C_2H_5OH + HCl$. | |

Auch eine $C_{1,II}$ -Lösung, die mit einigen Tropfen NaOH (1-n.) versetzt wurde, ergab nach dem Aufkochen (bis zum Verschwinden der Fluoreszenz) das aus der alkalischen Lösung von C bekannte Spektrum; weitere Kontrollversuche von $C_{1,II}$ — $C_{1,V}$ mittels der photoelektrischen Messanordnung bestätigten die oben gemachten Erfahrungen, so dass gesagt werden darf, dass sämtliche von uns dargestellten C_1 -Verbindungen bei der Einwirkung von Säure und NaOH quantitativ in C verwandelt wurden. Bemerkenswert ist ferner, dass bei den C_1 -Verbindungen mit Hydrazin keine CO-Gruppen nachgewiesen werden konnten. Die Verbindungen verhalten sich inaktiv gegen Hydrazin.

Besonderes Interesse verdient die Tatsache, dass sämtliche C_1 -Verbindungen neutral reagieren, während C stark sauer reagiert und sogar mit Hydrogencarbonat aus der ätherischen Lösung ausgeschüttelt werden kann. Die C_1 -Verbindungen dagegen treten weder mit Hydrogencarbonat noch mit Carbonat oder Lauge in Reaktion. Erst beim Kochen mit Lauge oder Säuren werden die C_1 -Arten angegriffen, wobei unter Abspaltung der Säuremolekel C, resp. das Natriumsalz von C entsteht. Besonders deutlich lässt sich die Abspaltung der Fettsäuremolekel bei $C_{1,V}$ nachweisen. Wird die vollkommen geruchlose $C_{1,V}$ -Verbindung mit Ameisensäure kurz aufgeköcht (bis zum Verschwinden der Fluoreszenz), so ist das Freiwerden der Valeriansäure am charakteristischen Geruch sofort festzustellen.

Quantitativ bestimmt wurde die abgespaltene Fettsäure bei $C_{1, II}$; es wurde eine Probe $C_{1, II}$ mit einer abgemessenen Menge alkoholisch-wässriger Essigsäure ca. 2—3 Stunden gekocht und nachher das Reaktionsgemisch titriert. Es konnten so zwei Äquivalente neu entstandener Säure nachgewiesen werden. Auch durch Kochen von $C_{1, II}$ in einer alkoholisch-alkalischen Lösung und durch nachheriges Zurücktitrieren des verbrauchten Alkalis konnte quantitativ die Abspaltung der Fettsäuremolekel aus $C_{1, II}$ sichergestellt werden.

Weiter kann gesagt werden, dass die C_1 -Arten relativ stabile Verbindungen darstellen, so kann $C_{1, II}$ in neutraler Lösung in Alkohol oder Dioxan längere Zeit gekocht werden, ohne dass ein Abbau eintritt; es sei auch erwähnt, dass $C_{1, II}$ in Pyridin mit p-Nitrobenzoylchlorid kein Umwandlungsprodukt liefert.

Auffallend ist die Auslöschung der Fluoreszenz von $C_{1, II}$ durch C. Gibt man zur farblosen, intensiv blau fluoreszierenden Lösung von $C_{1, II}$ in Alkohol einige Tropfen einer ebenfalls farblosen Lösung von C, so verschwindet die Fluoreszenz.

Weiter wurden Versuche unternommen, B mit chlorierten Fettsäuren umzusetzen, um auf diesem Wege zu C_1 -Verbindungen mit Chlor in der Molekel zu gelangen. Es wurden Versuche mit Mono-, und Trichloressigsäure gemacht. Dabei zeigte es sich, dass die Reaktion viel rascher verläuft als mit Essigsäure. Es konnte wohl nachgewiesen werden, dass ein fluoreszierendes Zwischenprodukt entsteht, seine Isolierung gelang jedoch nicht, da innert weniger Minuten C entstand. Die Reaktion $B \rightarrow (C_1) \rightarrow C$ verläuft am raschesten mit Trichloressigsäure. Die mit den chlorierten Essigsäuren dargestellten C sind untereinander identisch und unterscheiden sich auch nicht von den aus den Fettsäuren dargestellten Präparaten. Auch die aufgenommenen Kontrollspektren bestätigen obigen Befund.

Auch die von Rast¹⁾ gemachten Versuche mit $B + H_2SO_4$ und $B + NaOCH_3$ wurden nachgeprüft. Die aufgenommenen Spektren dieser beiden Reaktionsprodukte zeigen ebenfalls, dass auf beiden Reaktionswegen wieder C entsteht.

Rast¹⁾ bezeichnet sein C als Monohydrat von B, weiter formuliert er die Verbindung als einbasische Carbonsäure. Es erschien uns wünschenswert, hier weitere Versuche anzufügen. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode *Barger-Rast* in Aceton ergab für die verschiedenen C (aus CH_3COOH , CCl_3COOH , H_2SO_4 , $NaOCH_3$ dargestellt) übereinstimmend den Wert von $465 \pm 2\%$.

Da nach der CH-Bestimmung C sich durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff oder einer Molekel Wasser von B unterscheidet, dürfte die Reaktion von B nach C entweder eine Oxydation oder eine Wasseranlagerung darstellen.

Gegen die Formulierung als Oxydation spricht die Tatsache, dass aus B mit Eisessig oder NaOH in C_2H_5OH ebenfalls unter Sauerstoffausschluss C hergestellt werden kann, auch der Versuch, etwa gebildeten Acetaldehyd nachzuweisen, blieb ohne Erfolg.

¹⁾ v. Halban, H. und Rast, K., Z. physikal. Ch. (Bodenstein-Festband) **107**, 303 (1931); Rast, K., Diss. Würzburg (1922).

Weiter wurde eine Probe B in konz. H_2SO_4 (kalt) gelöst und die Lösung mit Eiswasser versetzt. Die wässrige Lösung wurde auf schweflige Säure geprüft, ebenfalls mit negativem Ergebnis. Wie weiter unten noch gezeigt wird, verläuft obige Reaktion von B nach C in H_2SO_4 quantitativ, so dass beim Vorliegen einer Oxydation H_2SO_4 als Oxydationsmittel dienen müsste.

Da bei den bis jetzt beschriebenen Darstellungsmethoden für C immer mit der Möglichkeit der H_2O -Anlagerung gerechnet werden musste, wurde die C-Darstellung in absolut wasserfreier Essigsäure wiederholt. Dabei zeigte es sich, dass B wohl beim Kochen in wasserfreier Essigsäure zerstört wird, dass aber nur äusserst wenig C entsteht. Zur Hauptsache kann neben Phenol und anderen, noch nicht untersuchten Verbindungen eine neue Verbindung (im folgenden C_3 genannt) isoliert werden. Wird nun diese neue Verbindung C_3 in Eisessig, dem 10 % Wasser zugesetzt wurden, kurz aufgeköcht und mit Wasser gefällt, so erhält man nicht mehr C_3 , sondern C. Auch beim Lösen von C_3 in konz. H_2SO_4 und nachherigem Fällen mit H_2O erhält man C. Weiter wurde versucht, die Umwandlung von C_3 in C quantitativ auf spektrographischem Wege nachzuweisen. Es zeigte sich dabei, dass im C_3 -Präparat noch Verunreinigungen vorhanden

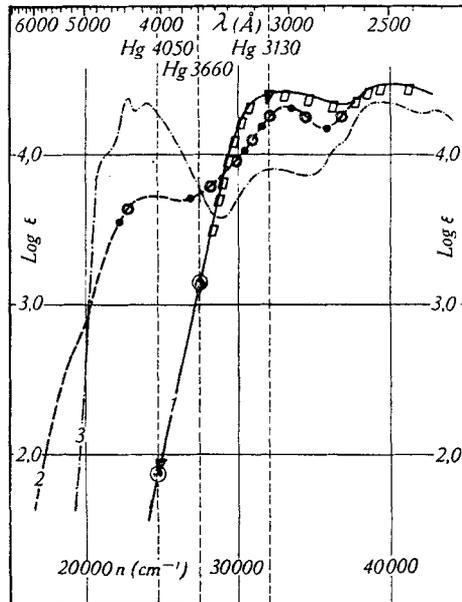


Fig. 2b.

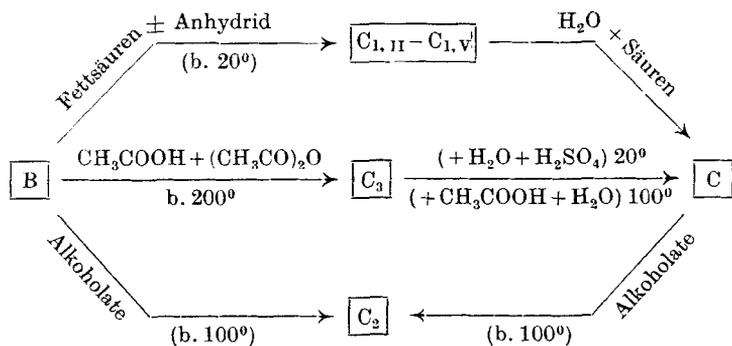
- | | | | |
|---|--|---|---|
| 1 | C in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$. | ● | C in H_2SO_4 konz. |
| 2 | B in H_2SO_4 konz. | 3 | B in Hexan. |
| ⊙ | C_3 " " " | ◻ | B in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. |
| ▼ | $\text{B} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH}$ | } | Umwandlung von B → C |
| ⊙ | $\text{B} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ | | |

waren, denn das erhaltene Spektrum konnte nur stellenweise mit dem C-Spektrum zur Deckung gebracht werden, während im Maximum Abweichungen von über 10% auftreten. Trotz mehrfachem Umkrystallisieren gelang es uns nicht, die Substanz C₃ in spektralreinem Zustande zu isolieren, so dass wir auf die Wiedergabe des C₃-Spektrums vorläufig verzichten.

Die C₃-Verbindung löst sich in konz. H₂SO₄ mit intensiv roter Farbe, ebenso B und C. Wir konnten nun zeigen, dass das Halochromiespektrum von B mit demjenigen von C in H₂SO₄ identisch ist, auch die C₃-Verbindung gab in H₂SO₄, nach Lage und Form, dasselbe Halochromiespektrum wie B resp. C. Unter der Annahme von 444 als Molekulargewicht für C₃ konnte das C₃-Spektrum vollständig mit demjenigen von B resp. C in H₂SO₄ zur Deckung gebracht werden (siehe Fig. 2b).

Es scheint somit wahrscheinlich, dass wir mit der Auffindung dieser C₃-Verbindung ein neues Isomeres zu B resp. A aufgefunden haben, es sind weitere Versuche zur Abklärung dieser Frage beabsichtigt.

Es dürfte somit die von *Rast* vertretene Ansicht, dass C ein Monohydrat von B darstelle, insofern zutreffen, als die Wasseraufnahme bei der Reaktion von B nach C feststeht, wobei wir jedoch über die Art des Einbaues dieser H₂O-Molekel in die C-Molekel vorläufig keine Aussagen machen können. Berücksichtigt man ferner noch die weiter von uns isolierten Verbindungen C_{1, II}—C_{1, V} und C₃, sowie die von *Rast* bereits angeführten C₂-Verbindungen (siehe später), so scheint es äusserst wahrscheinlich, dass B unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen in der Lage ist, gewisse Molekeln als Ganzes zu addieren, so z. B. in den C₁-Verbindungen die Fettsäuren oder in konz. H₂SO₄ die H₂SO₄, es dürfte sich hier um Additionsverbindungen, im weitesten Sinne aufgefasst, handeln, wobei C offenbar die stabilste Verbindung dieses Typus darstellt.



Wie aus obigem Schema zu entnehmen ist, können bei sonst gleichen Reaktionskomponenten (B + CH₃COOH + (CH₃CO)₂O) allein

durch die Variation der Versuchstemperatur zwei verschiedene Reaktionsprodukte erhalten werden (C_3 und $C_{1,II}$).

Nach der Lage der Absorptionsspektren von C in saurer und alkalischer alkoholischer Lösung ist eine photoelektrische Titration zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes von C möglich. Die Bestimmung ergab eindeutig, dass pro Mol C ein Mol NaOH verbraucht wird.

Besonders auffallend ist ebenfalls der kleine Unterschied in den Spektren von C in saurer und alkalischer Lösung. Es tritt bei der Einwirkung von Alkali auf C im wesentlichen nur eine kleine Erhöhung des Maximums auf, weiter wird eine im Spektrum von C in saurer Lösung nicht erkennbare verdeckte Bande sichtbar, während in der Lage des Maximums keine Veränderung eintritt.

Vergleicht man etwa die beiden C-Spektren mit den Spektren von F (Fig. 3) (siehe später), so sieht man deutlich den Unterschied in der Einwirkung von Alkali auf die beiden isomeren Derivate von C und F¹⁾. Während für F nachgewiesen werden konnte, dass die sauren Eigenschaften der Molekel durch OH-Gruppen verursacht werden, kann aus den beiden C-Spektren eher auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe geschlossen werden.

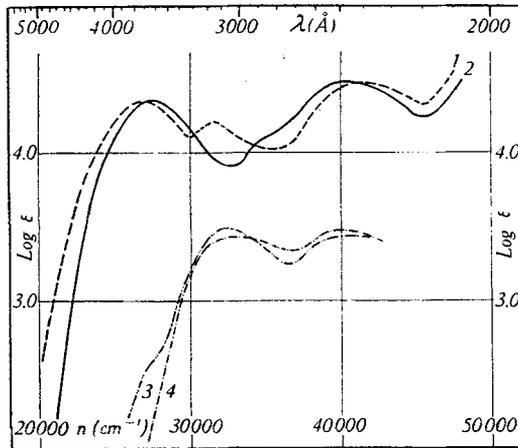


Fig. 3.

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1 F in $C_2H_5OH + HCl$. | 3 * C in $C_2H_5OH + NaOH$. |
| 2 F in $C_2H_5OH + NaOH$. | 4 * C in $C_2H_5OH + HCl$. |

* um 1,0 im Log ϵ verschoben.

Für die Formulierung als Carbonsäure spricht weiter die Tatsache, dass schwer lösliche Schwermetallsalze herstellbar sind, so

¹⁾ Die Spektren von Phenol-Phenolaten resp. Enol-Enolaten unterscheiden sich im allgemeinen wesentlich mehr voneinander als die analogen Spektren der Carbonsäuren. Vgl. auch Eisenbrand, J. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **146**, 101 (1930); Z. physikal. Ch. [A] **146**, 35 (1930).

wurde ein Ba-, ein Cu-, ein Fe- und ein Ag-Salz hergestellt¹⁾. Vom Silbersalz wurde der Ag-Gehalt bestimmt, er betrug 19,6%, was einem Äquivalentgewicht von 549,9 (theor. 569,35) entspricht.

Um die Frage zu entscheiden, ob eine stark saure Hydroxylgruppe oder eine Carbonylgruppe in C vorliegt, wurde eine Probe C in Pyridin mit p-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt. Es konnte kein Reaktionsprodukt isoliert werden, dagegen zeigt die Einwirkung von Pyridin allein, dass C offenbar eine Carbonsäure ist, da ein leicht lösliches Pyridinsalz gebildet wird. Wird dieses Pyridinsalz in H₂O gelöst und mit HCl versetzt, so fällt C aus.

Mit Diazomethan reagiert C ebenfalls stürmisch, doch ergibt eine Methoxylbestimmung einen zu hohen Wert. Es wurden 8,59%²⁾ und 8,39%³⁾ Methoxyl gefunden statt der berechneten 6,5%.

Beim Vergleich des Absorptionsspektrums von C in saurer Lösung mit demjenigen des durch Einwirkung von Diazomethan entstehenden Stoffes (Fig. 5) fällt der geringe Unterschied beider Spektren auf. Es kann dies in gewissem Sinne ebenfalls als Stütze für die Formulierung von C als Carbonsäure angesprochen werden, da sich bekanntlich die Spektren von undissoziierten Säuren und dazugehörigen Methylestern nur wenig voneinander unterscheiden.

Wie bereits gesagt wurde, verläuft die Reaktion von C₁ nach C quantitativ. Es war wünschenswert, auch über den Reaktionsverlauf von B nach C quantitative Aussagen machen zu können. Aus den Absorptionsspektren ist zu entnehmen, dass bei den Wellenlängen 4050 Å und 3660 Å und 3130 Å (Hg-Linien) sich die ε beider Verbindungen wesentlich unterscheiden (siehe Fig. 2b), so dass der quantitative Verlauf der Umwandlung von B nach C durch die Messung der Lichtabsorption bestimmt werden kann. Die Reaktionen B + H₂SO₄ und B + NaOH wurden durch photoelektrische Messungen⁴⁾ verfolgt, wobei festgestellt werden konnte, dass offenbar beide Reaktionen quantitativ verlaufen, da die aus den Reaktionsprodukten erhaltenen ε innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten der Spektren von C übereinstimmen (Fig. 2b).

Zur restlosen Sicherstellung obiger Resultate wurde die Umwandlung von B nach C weiter spektrographisch verfolgt. Am besten geeignet für diesen Versuch war die Reaktion von B + H₂SO₄, (bei der Einwirkung von CH₃COOH auf B entsteht zuerst C_{1, II}, die quantitative Umwandlung von C_{1, II} in C lässt sich nicht ohne weiteres feststellen, da C und C_{1, II} Fluoreszenzauslöschung zeigen (siehe

¹⁾ Das Ag-Salz löst sich nur in rauchender HNO₃, auch diese Tatsache spricht dafür, dass C eine recht starke Säure und kein Enol ist.

²⁾ Mit ätherischer Diazomethanolösung hergestellt.

³⁾ Mit Diazomethan in Cyclohexan hergestellt.

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

oben), so dass das Verschwinden der Fluoreszenz keine näheren Anhaltspunkte über das Ende der Reaktionsfolge von B nach C ergibt).

Wie das aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt, ist der quantitative Verlauf der Reaktion $B + H_2SO_4$ eindeutig sichergestellt, denn auch die Fehlergrenzen von 5—12% sind noch derart, dass gesagt werden kann, dass aus einer Molekel B auch eine Molekel C entsteht (Fig. 2b).

Ein Vergleich der Spektren von $C_{1, II}$ und C mit den Spektren von B und Tetrabenzoyl-äthylen zeigt (Fig. 2), dass die beiden ersten zwischen den Spektren von B und Tetrabenzoyl-äthylen liegen. Bemerkenswert ist ferner der Übergang von den relativ bandenreichen Spektren von B über $C_{1, II}$ zu den einfachen Spektren von C.

Um einen weiteren Einblick in die C-Molekel zu erlangen, wurde versucht, durch katalytische Hydrierung etwa vorhandene Doppelbindungen nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg, d. h. C verhält sich katalytisch angeregtem Wasserstoff gegenüber ebenso passiv wie B.

Wird C in sodaalkalischer Lösung mit $KMnO_4$ geschüttelt, so wird die Molekel abgebaut, es konnten vier Benzoylgruppen als Benzoesäure nachgewiesen werden. Die Oxydationszahl wurde in Übereinstimmung mit *Rast* zu 8 gefunden, eine Deutung ist zur Zeit noch nicht möglich, da nach der Bruttoformel nur 6 O zur Oxydation benötigt werden. *Rast* vermutete die Aufspaltung eines Benzolkerns, diese Deutung fällt jedoch dahin, da wir vier Benzoylgruppen nachweisen konnten. Weiter wurde festgestellt, dass beim Abbau nur Benzoesäure entsteht, also keine etwa mögliche Oxy-benzoesäure. Wir beabsichtigen, weitere Abbauprobe mit Bleitetraacetat, Selendioxyd und Perjodsäure vorzunehmen.

Wie schon erwähnt¹⁾, führt die Einwirkung von Alkali auf Tetrabenzoyl-äthan und Tetrabenzoyl-äthylen unter Abspaltung von Benzoesäure zu einer Molekelverkleinerung. Wird C mit Alkali umgesetzt, so gelangt man nicht zu einem Abbauprodukt, sondern zu einem weiteren Isomeren von C, wie bereits *Rast* gefunden hat. Diese neue, von *Rast* als C_2 bezeichnete Verbindung zeichnet sich durch eine Halochromieerscheinung von intensiv blauvioletter Farbe aus. Dargestellt wird C_2 nach *Rast* durch mehrtägiges Erwärmen von C mit Natriumalkoholat im Bombenrohr auf 100°.

Wie wir gefunden haben, erhält man verschiedene C_2 , wenn im Alkoholat die Alkoholkomponente variiert wird. So konnten wir Präparate darstellen mit Natrium-Butylat, -Methylat, -Isopropylat und -Äthylat, wobei sich die Verbindungen durch den Schmelzpunkt, weiter durch die Farbe der Fluoreszenz und sodann durch ihre Halochromie in H_2SO_4 voneinander unterscheiden. Besonders auffallend ist der Unterschied zwischen den Verbindungen aus Na-Butylat und Na-Isopropylat einerseits, welche mit H_2SO_4 versetzt

¹⁾ Helv. 27, 1253 (1944).

Bemerkenswert ist die blaue Fluoreszenz sowohl der Lösung als auch der festen Substanz. Wird die alkoholische Lösung, welche intensiv blau fluoresziert, alkalisch oder sauer gemacht, so schlägt die Fluoreszenzfarbe in gelb-grün um. Beim Neutralisieren der sauren resp. alkalischen Lösung kommt die blaue Fluoreszenzfarbe wieder zum Vorschein.

Fig. 4 zeigt die Absorptionsspektren des Hydrazinderivates von C resp. B in alkoholisch neutraler, salzsaurer und alkalischer Lösung. Die Spektren in neutraler und in saurer alkoholischer Lösung weisen bei der gleichen Wellenlänge ihr erstes Maximum auf. Es ist dies umso auffallender, als die beiden Lösungen verschiedene Fluoreszenzfarben zeigen (blau und gelb).

Wie eingangs erwähnt wurde, reagiert B auch mit einer Reihe von Lösungsmitteln. So wurde von *Rast* ein Reaktionsprodukt von B mit Benzol beschrieben. Weitere Versuche ergaben, dass B auch mit Xylol, CS_2 , CCl_4 , Aceton, Acetylen-tetrachlorid, Äthylalkohol und Essigäther in Reaktion tritt, wobei noch erwähnt sei, dass unsere Versuche unter weit mildereren Bedingungen (Lösen von B in der Kälte in dem betreffenden Lösungsmittel und Stehenlassen im Dunkeln) ausgeführt wurden als diejenigen von *Rast*.

Von den oben angeführten Reaktionen sind zur Zeit nur die Einwirkung von Äthylalkohol auf B und die dabei entstehenden Verbindungen etwas näher untersucht worden.

Wird B mit Äthylalkohol bei 25° mehrere Tage geschüttelt, so wird es vollständig umgewandelt. Es konnten bis jetzt drei Reaktionskomponenten isoliert werden, nämlich Phenol (identifiziert durch den Schmelzpunkt und den Mischschmelzpunkt mit Phenol sowie durch Überführung in Tribromphenol) und eine Verbindung, die der Bruttuzusammensetzung nach mit C isomer ist ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_5$), im folgenden als F bezeichnet. F lässt sich in Lauge lösen und mit HCl oder H_2SO_4 wieder ausfällen, eine F-Lösung, die in Lauge gelöst und mit HCl wieder zurücktitriert wurde, ergab ein Äquivalentgewicht von 227,5. F ist somit im Gegensatz zum isomeren C zweibasisch, auch eine Bestimmung der aktiven H-Atome nach *Zerewitinoff* bestätigt diesen Befund. Weiter lässt sich mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin nachweisen, dass F zwei OH-Gruppen besitzt.

Wird F mit Diazomethan umgesetzt, so entstehen zwei verschiedene Verbindungen (gelbe Nadeln und farblose, anscheinend kubische Krystalle), die beide die gleiche Bruttuzusammensetzung und gleichen Gehalt an Methoxyl aufweisen, weiter sind diese Derivate von F offensichtlich mit dem Produkt aus C mit Diazomethan isomer.

Die bei der Reaktion mit Diazomethan gefundenen Werte stimmen aber weder mit den für Methoxyl noch mit den für Äthylenoxyd berechneten überein. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.

Aus den Absorptionsspektren von F (Fig. 5) (in saurer alkoholischer Lösung) und der Methoxyderivate von F geht hervor, dass offenbar die gelbe Methoxyverbindung mit F konstitutionell äusserst nahe verwandt ist, während sich das Absorptionsspektrum des farblosen Derivates deutlich vom Spektrum von F unterscheidet. Auffallend ist die Ähnlichkeit des Spektrums des zweiten Derivats aus F und Diazomethan mit dem Spektrum von α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoylfuran.

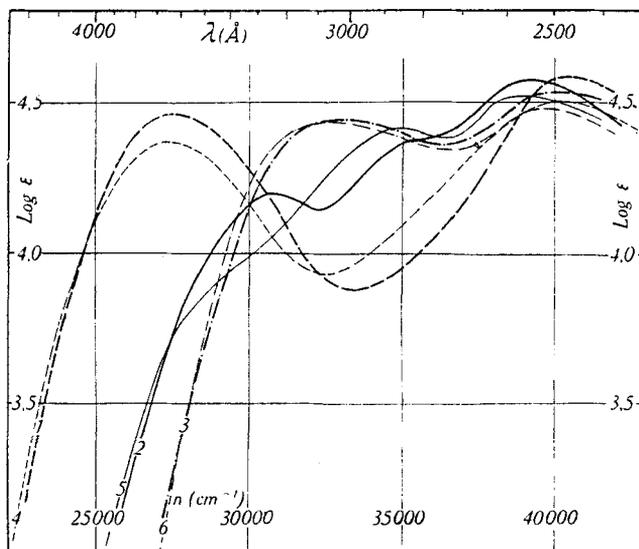


Fig. 5.

- | | |
|--------------------------------------|--|
| Methoxyderivate von | 4 F in $C_2H_5OH + HCl$. |
| 1 F (gelbe Verb.) in C_2H_5OH . | 5 α, α' -Diphenyl- β, β' -dibenzoyl- |
| 2 F (farblose Verb.) in C_2H_5OH . | furan in C_2H_5OH . |
| 3 C in C_2H_5OH . | 6 C in $C_2H_5OH + HCl$. |

Über die dritte Reaktionskomponente (H) bei der Einwirkung von Äthylalkohol auf B kann zur Zeit nur mitgeteilt werden, dass es sich um eine neutral reagierende Verbindung vom Smp. $120-121^{\circ}$ und einem Molekulargewicht von 397 handelt, da die weitere Untersuchung der Verbindung eben erst in Angriff genommen wurde.

Weiter sei hier noch kurz eine Verbindung angeführt, die wir mit G bezeichnen. Wird B in CCl_4 gelöst, so verändert sich die Lösung bei längerem Stehen sowohl im Dunkeln als auch am Licht. Die gelbe, intensiv gelb-grün fluoreszierende B-Lösung wird mit der Zeit immer heller und unter der Analysenlampe fluoresziert die Lösung intensiv blau. Es kann aus dieser Lösung eine neue Verbindung (G) isoliert werden, Molekulargewicht und CH-Bestimmung deuten darauf hin, dass die Verbindung G ein neues Isomeres von B resp. A darstellt.

Experimenteller Teil.

1) Darstellung von B.

Die von *Rast* nur in seiner Dissertation beschriebenen Darstellungsmethoden wurden mit geringen Änderungen verwendet.

72 g Tetrabenzoyl-äthylen wurden mit 72 g Magnesiumcarbonat innig vermengt. Je 6 g dieses Gemenges wurden in dünnwandige Röhren von ca. 200 cm³ Inhalt (die die Form von grossen Reagensgläsern haben) eingefüllt. Weiter wurden in jede Röhre je 10 cm³ einer Mischung von Petroläther (Sdp. 100—120°) und buttersaurem Amyl (2:1) und je 85 cm³ Wasser eingefüllt. Die gut verschlossenen Röhren, auf ein Velorad montiert, wurden, durch langsames Rotieren des Rades, ständig bewegt.

Die Belichtung des so vorbehandelten Tetrabenzoyl-äthylens erfolgte entweder durch Sonnenlicht (im Sommer) oder mittels Hg-Dampflampen.

Bei der Belichtung mit künstlichem Licht (2 Philoralampen HP 500, E = 10000 Lu-men) färbte sich der Inhalt der Röhren in zwei bis drei Wochen intensiv gelb bis orange, bei der Belichtung an der Sonne waren drei bis fünf Wochen zur Erzeugung des gleichen Effekts erforderlich.

Nun wurden die Röhren geöffnet, zur Entfernung des Magnesiumcarbonats wurde verdünnte Salzsäure zugesetzt, hierauf abgenutscht und der Rückstand mit Wasser gewaschen.

In der Lösung wurden buttersaures Amyl und Petroläther vom Wasser getrennt, neutral gewaschen und für den nächsten Ansatz wieder verwendet.

Der Niederschlag auf der Nutsche, bestehend aus B und unverändertem Tetrabenzoyl-äthylen, wurde im Vakuumexsikkator getrocknet und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst. Tetrabenzoyl-äthylen krystallisiert zuerst aus und kann so von B getrennt werden. Aus der Mutterlauge krystallisiert neben wenig Tetrabenzoyl-äthylen B in grossen, klaren, triklinen Krystallen aus. Aus einem Ansatz von 72 g Tetrabenzoyl-äthylen konnte je nach Dauer und Intensität der Belichtung 15—20 g B gewonnen werden, während der Rest als unverändertes Tetrabenzoyl-äthylen zur weiteren Belichtung von neuem verwendet werden konnte. Smp. 153—154°.

C ₃₀ H ₂₀ O ₄	Ber. C	81,06	H	4,54%	Mol.-Gew.	444,46
	Gef. „	81,18	„	4,55%	„	436 ± 5%; 413 (<i>Barger-Signer</i>) ¹⁾
			„		„	419 ± 6%
			„		„	420 ± 5% (<i>Barger-Rast</i>) ²⁾

Sämtliche Molekulargewichte wurden nach der von uns etwas modifizierten³⁾ kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethode von *K. Rast*⁴⁾ ausgeführt, wo andere Methoden herangezogen werden mussten sind solche speziell vermerkt.

2) Darstellung von C.

a) Mit Eisessig.

2 g B wurden mit ca. 50 cm³ Eisessig gekocht, bis die Lösung nicht mehr gelb war und unter der Analysenlampe nicht mehr fluoreszierte. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei C als flockiger Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser etwas gewaschen und getrocknet. In Schwefelkohlenstoff gelöst krystallisierte durch Zugabe von Petroläther C in langen Nadeln aus. Auch aus Essigester/Petroläther wurde C umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g. Smp. 141—142°.

C ₃₀ H ₂₂ O ₅	Ber. C	77,91	H	4,79%	Mol.-Gew.	462,48
	Gef. „	78,28	„	4,45%	„	468 ± 2% (<i>Barger-Rast</i>) ²⁾

¹⁾ A. 478, 246 (1930). ²⁾ B. 54, 1979 (1921).

³⁾ *Keller, H. und v. Halban, H.*, Helv. 27, 1439 (1944). Korrektur: Die dort angeführte Veröffentlichung von *G. Jung* findet sich nicht auf S. 180, sondern auf S. 189 des betreffenden Bandes der „Chemie“.

⁴⁾ *Rast, K.*, B. 55, 1051, 3727 (1922).

b) Mit weiteren Fettsäuren.

Beim Kochen von B mit Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure oder Valeriansäure entstand immer dasselbe C.

C dargestellt mit	Smp.	CH-Best.		Mol.-Gew. <i>Barger-Rast</i> ¹⁾
Ameisensäure . . .	142—143 ⁰	C 78,10%	H 4,68%	465 ± 2%
Propionsäure . . .	141—142 ⁰	„ 77,98%	„ 4,71%	459 ± 2%
Buttersäure . . .	140—141 ⁰	„ 78,01%	„ 4,57%	462 ± 1%
Valeriansäure . . .	141—142 ⁰	„ 77,99%	„ 4,81%	466 ± 2%

c) Mit Natriumäthylat.

2 g B wurden mit einer ca. 2-proz. Natriumäthylatlösung (100 cm³) gekocht, bis die Lösung nicht mehr gelb gefärbt war, dann die alkoholische Lösung eingengt (auf ca. 20 cm³) und in Wasser gegossen. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion konnte C ausgefällt werden. (Weitere Aufarbeitung siehe unter a.) Ausbeute 1,9 g. Smp. 143—144⁰. Mischsmp. mit C nach a) dargestellt 142⁰.

$C_{30}H_{22}O_5$ Ber. C 77,91 H 4,79% Mol.-Gew. 462,48
Gef. „ 78,34 „ 4,40% „ 459 ± 2% (*Barger-Rast*)¹⁾

d) Mit H₂SO₄.

1 g fein pulv. B wurde in ca. 50 cm³ konz. kalter H₂SO₄ gelöst. Die intensiv rot gefärbte Lösung wurde in Eiswasser gegossen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Aufarbeitung analog a). Smp. 142—143⁰. Mischschmelzpunkt mit a) und c) zeigen kein Erniedrigung.

$C_{30}H_{22}O_5$ Ber. C 77,91 H 4,79% Mol.-Gew. 462,48
Gef. „ 77,72 „ 4,55% „ 463 ± 1% (*Barger-Rast*)¹⁾

e) Mit Chloressigsäuren.

Wird B mit chlorierten Essigsäuren (in Petroläther) bei Zimmertemperatur geschüttelt, so entsteht ebenfalls C.

C dargestellt aus	Smp.	CH-Best.		Mol.-Gew. <i>(Barger-Rast)</i> ¹⁾
Trichloressigsäure .	142—143 ⁰	C 78,25%	H 4,59%	462 ± 2%
Monochloressigsäure	142—143 ⁰	„ 78,18%	„ 4,27%	464 ± 2%

f) Darstellung von C aus B unter Sauerstoffausschluss.

500 mg B wurden in ein aus zwei miteinander verbundenen Ampullen bestehendes Gefäß so eingefüllt, dass sämtliches B in eine Ampulle kam. In die zweite Ampulle wurde im Stickstoffstrom ausgekochte Essigsäure eingefüllt, welcher ca. 10% Essigsäureanhydrid zugesetzt worden war. Das Gefäß wurde in eine Kältemischung gebracht, dann evakuiert und zugeschmolzen. Nun wurde die Essigsäure mit den B-Krystallen zusammengebracht und das Ganze im Thermostat auf 70⁰ erwärmt, bis die Lösung nicht mehr gelb war (ca. 3—4 Tage). Die Aufarbeitung ergab C vom Smp. 142—143⁰.

$C_{30}H_{22}O_5$ Ber. C 77,91 H 4,79%
Gef. „ 78,30 „ 4,29%

¹⁾ B. 54, 1979 (1921).

Weiter wurde eine Probe der Essigsäurelösung auf eventuell gebildeten Acetaldehyd geprüft, es konnte jedoch kein Acetaldehyd nachgewiesen werden.

Eine weitere Probe B wurde in einem Gemisch von Essigsäure mit 10% Essigsäureanhydrid im Stickstoffstrom gekocht, bis alles B in C umgewandelt war. Nachher wurde die Eisessiglösung mit Wasser verdünnt, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Aus dem Rückstand konnte C isoliert werden. Smp. 140—142°. Mischschmelzpunkt mit C gibt keine Erniedrigung.

$C_{30}H_{22}O_5$	Ber. C 77,91	H 4,79%
	Gef. „ 78,41	„ 4,46%

Eine weitere Probe B wurde in 2-proz. Natriumalkoholatlösung im Stickstoffstrom gekocht. Auch aus dieser Probe wurde C isoliert. Smp. 142—143°. Mischschmelzpunkt mit C gibt keine Erniedrigung. Kontrollspektrum.

$C_{30}H_{22}O_5$	Ber. C 77,91	H 4,79%
	Gef. „ 78,05	„ 4,60%

Darstellung von C_3 .

2 g B werden mit 100 cm³ eines Gemisches von Eisessig und 10% Essigsäureanhydrid (das vor der Reaktion ca. 10 Minuten gekocht wurde) ca. 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Der Eisessig wurde nachher im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Vakuum solange getrocknet, bis kein Geruch nach Eisessig mehr wahrnehmbar war. Aus diesem Rückstand, der neben C_3 und C noch andere Verbindungen enthält, lässt sich durch frakt. Krystallisation mit Essigäther/Ligroin und Schwefelkohlenstoff/Ligroin (sämtliche Lösungsmittel müssen wasserfrei sein, da sich sonst C aus C_3 bildet) C_3 isolieren. Smp. 114—116°. Mischschmelzpunkt mit C 108—110°. Ausbeute 650 mg.

Gef. C 74,71	H 4,54%	Mol.-Gew. 451 ± 1%
--------------	---------	--------------------

(Es ist uns bis jetzt nicht gelungen C_3 genügend rein darzustellen um aus der CH-Bestimmung oder aus den Spektren irgendwelche Schlüsse zu ziehen.)

Überführung von C_3 in C.

Eine Probe C_3 wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Eiswasser versetzt. Es konnte neben einer geringen Menge eines anderen Stoffes C isoliert werden. Smp. 142—143°. Mischschmelzpunkt mit C keine Erniedrigung. Ausbeute ca. 90%.

Eine weitere Probe C_3 wurde in einem Gemisch von Eisessig und 25% Wasser kurz aufgekocht. Die Aufarbeitung ergab wieder zur Hauptsache reines C. Ausbeute ca. 90%.

Darstellung des Silbersalzes von C.

450 mg C wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst und mit wässriger 2-proz. Silbernitratlösung (im Überschuss) versetzt. Nach ca. 2 Stunden wurde der flockige, weisse Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Eine Probe Silbersalz wurde im Bombenrohr bei 100—150° mit rauchender Salpetersäure zerstört und das freigewordene $AgNO_3$ mit KCNS titriert.

10,063 mg Subst. verbrauchten 1,83 cm³ 0,01-n. KCNS-Lösung

$C_{30}H_{21}O_5Ag$	Ber. Ag 18,95%	Äquiv.-Gew. 569,35
	Gef. „ 19,6%	„ 549,9

Darstellung des Hydrazinderivates von B resp. C.

200 mg C wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 2 cm³ 50-proz. Hydrazinhydratlösung versetzt und dann ca. 5 Minuten gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde in H_2O gegossen, der Niederschlag abgenutscht und mit H_2O gewaschen. Aus Schwefelkohlenstoff/Ligroin umkrystallisiert erhält man Nadeln von gelblicher Farbe. Smp. 253—254°.

500 mg B wurden in Pyridin mit 5 cm³ 50-proz. Hydrazinhydratlösung versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in H₂O gegossen, mit etwas verdünnter HCl das Pyridin gebunden und der Niederschlag abgenutscht. Der Niederschlag besteht aus mehreren Reaktionskomponenten, es konnte durch frakt. Krystallisation mit Alkohol eine Verbindung abgetrennt werden, die mit dem Hydrazinderivat von C identisch ist. Smp. 254—255°. Mischschmelzpunkt mit Derivat von C zeigt keine Erniedrigung.

C ₃₀ H ₂₂ O ₃ N ₂	Ber. C	78,58	H	4,84	N	6,11%	Mol.-Gew.	458,49
C ₃₀ H ₂₀ O ₃ N ₂	Ber. „	78,93	„	4,42	„	6,14%	„	456,48
Aus B dargestellt	Gef. „	78,85	„	4,66	„	6,55%	„	451 ± 1%
Aus C dargestellt	Gef. „	78,63	„	4,35	„	6,23%	„	457 ± 1%

Darstellung des Methoxyderivats von C.

Eine Probe C wurde in Äther gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung (im Überschuss) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden lang stehen gelassen, worauf das überschüssige Diazomethan sowie das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wurden. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert ergab farblose Nadeln vom Smp. 142°, Mischschmelzpunkt mit C 114—116°.

C ₃₁ H ₂₄ O ₅	Ber. C	78,13	H	5,08	OCH ₃	6,51%	Mol.-Gew.	476,50
C ₃₂ H ₂₆ O ₅	Ber. „	78,35	„	5,34	„	6,33%	„	490,53
	Gef. „	78,48	„	4,95	OC ₂ H ₅	9,19%		
					OAlk.	8,39%	„	488 ± 2%

Eine weitere Probe C wurde in Cyclohexan mit einer Diazomethanlösung in Cyclohexan umgesetzt und analog aufgearbeitet, wobei festgestellt wurde, dass dasselbe Derivat entsteht wie beim Arbeiten in ätherischer Lösung. Methoxybestimmung 8,59%.

3) Darstellung von C_{1, II}.

3 g fein pulverisiertes B wurden in 50 cm³ Eisessig suspendiert und im Thermostaten bei 25° 3 Tage lang in einem verschlossenen Gefäß geschüttelt. Die Lösung blieb gelb, während sich der grösste Teil von B in einen weissen Niederschlag verwandelt hatte. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit etwas Eisessig nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Aus Essigäther/Petroläther umkrystallisiert, farblose, blau fluoreszierende Krystalle vom Smp. 212—214°. Ausbeute 2,9 g.

C ₃₂ H ₂₄ O ₆	Ber. C	76,18	H	4,79%	Mol.-Gew.	504,51
	Gef. „	76,16	„	4,58%	„	503 ± 2%

4) Darstellung von C_{1, III}.

1 g fein pulverisiertes B wurde in 25 cm³ eines Gemisches von Propionsäure und Propionsäure-anhydrid (2:1) 8 Tage lang bei 25° im Thermostaten geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Schwefelkohlenstoff/Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 0,99 g. Smp. 193—194°. Mischschmelzpunkt mit C_{1, II} 188—190°.

C ₃₃ H ₂₆ O ₆	Ber. C	76,43	H	5,05%	Mol.-Gew.	518,54
	Gef. „	76,43	„	4,67%	„	520 ± 1%

5) Darstellung von C_{1, IV}.

Darstellung aus B + Buttersäure analog C_{1, III}. Smp. 170—172°. Mischschmelzpunkt mit C_{1, II} 168—170°.

C ₃₄ H ₂₈ O ₆	Ber. C	76,67	H	5,30%	Mol.-Gew.	532,56
	Gef. „	76,77	„	5,25%	„	537,5 ± 1%

6) Darstellung von C_{I, V}.

Darstellung aus B + Valeriansäure analog C_{I, II}. Smp. 174—175°. Mischschmelzpunkt mit C_{I, II} 170—172°.

C ₂₅ H ₃₀ O ₆	Ber. C 76,90	H 5,53%	Mol.-Gew. 546,59
	Gef. „ 76,74	„ 5,27%	„ 546 ± 1%

7) Darstellung von F.

5 g B wurden mit ca. 35 cm³ Alkohol versetzt und im Thermostaten bei 25° geschüttelt, bis sämtliches B zersetzt war (ca. 2 Wochen).

Aus dem Reaktionsgemisch konnten 3,6 g F als gelber Niederschlag direkt abgetrennt werden. Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand einer Sublimation im Hochvakuum unterzogen. Es konnten ca. 850 mg Phenol in kristallisierter Form abgetrennt werden. (Identifiziert durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt mit Phenol, sowie Überführung in Tribromphenol).

Der nach der Sublimation noch verbliebene Rückstand wurde in Äther gelöst, mit verdünnter NaOH ausgeschüttelt und mit H₂O gewaschen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung konnte eine weitere Substanz H vom Smp. 120—121° gewonnen werden.

C ₂₆ H ₂₁ O ₄	Ber. C 78,57	H 5,33%	Mol.-Gew. 397,43
	Gef. „ 78,30	„ 5,39%	„ 397,4 ± 2%

F aus Alkohol umkristallisiert gibt gelbe Kryställchen vom Smp. 140—141°.

C ₃₀ H ₂₂ O ₅	Ber. C 77,91	H 4,79%	akt. H 0,436	Mol.-Gew. 462,48
	Gef. „ 78,09	„ 4,37%	„ „ 0,425	„ 465 ± 1%

Bestimmung des Äquivalentgewichtes von F.

11,508 mg Subst. verbrauchten 2,53 cm³ 0,1-n. NaOH

C ₃₀ H ₂₂ O ₅	Ber. Äquiv.-Gew. 231,24	Gef. Äquiv.-Gew. 227,5
--	-------------------------	------------------------

8) Darstellung des Methoxylderivates von F.

F wurde in Äther gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung (im Überschuss) versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch kurz aufgeköcht und dann vom Äther befreit. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkristallisiert, es konnten zwei verschiedene Derivate isoliert werden, nämlich farblose Plättchen vom Smp. 176 bis 177° und aus der Mutterlauge dunkelgelbe Nadeln vom Smp. 180—181°, beide Derivate haben gleiche Bruttozusammensetzung. Mischschmelzpunkt von gelber und farbloser Verbindung 157°.

C ₃₂ H ₂₆ O ₅	Ber. C 78,35	H 5,34	OCH ₃ 6,33%	Mol.-Gew. 490,53
			OC ₂ H ₅ 9,19%	„
Gelbe Verb.	Gef. „ 78,52	„ 5,02	Alkoxyl 8,36%	„ 489 ± 1%
Farblose Verb.	Gef. „ 78,68	„ 5,04	„ 8,37%	„ 487 ± 2%

9) Darstellung des p-Nitrobenzoyl-esters von F.

100 mg F wurden mit 100 mg frisch destilliertem (im Vakuum) p-Nitrobenzoylchlorid in absolutem Pyridin versetzt und über Nacht stehen gelassen, nachträglich noch ca. eine halbe Stunde auf 50—55° erwärmt.

Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, gewaschen mit H₂O, verd. H₂SO₄, verd. NaHCO₃-Lösung und H₂O, dann getrocknet mit NaSO₄ und vom Äther befreit.

Der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert gibt gelbe Krystalle vom Smp. 160 bis 161°. Mischschmelzpunkt mit F 118—120°.

C ₄₁ H ₃₀ N ₂ O ₁₁	Ber. C 69,28	H 3,96	N 3,67%
	Gef. „ 70,03	„ 3,91	„ 3,55%

Bestimmung von G.

500 mg B wurden in 200 cm³ CCl₄ gelöst. Diese Lösung wurde bis zur Entfärbung im Dunkeln stehen gelassen (ca. 2 Monate). Die nahezu farblose (schwach gelbliche) Lösung fluoresziert unter der Analysenlampe intensiv blau. Das Lösungsmittel wurde abgedunstet (im Vakuum) und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält gelbliche Krystalle vom Smp. 180°.

C ₃₀ H ₂₀ O ₄	Ber. C 81,06	H 4,54%	Mol.-Gew. 444,46
	Gef. „ 80,60	„ 4,55%	„ 436 ± 2%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes 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 in Basel*, die uns durch Überlassung einer grösseren Menge der Ausgangsmaterialien unterstützte, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

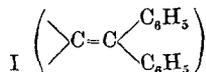
Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

9. Einwirkung von Lithium-phenyl auf Diphenylmethylen-campher

von *Hans Rupe* und *Rudolf Hagenbach*.

(7. XII. 44.)

In mehreren früheren Arbeiten aus unserem Laboratorium¹⁾ konnte gezeigt werden, dass Verbindungen mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung und einer Phenylgruppe am einen Kohlenstoffatom mit Organomagnesiumsalzen reagierten entweder durch 1:2-Anlagerung an die Kohlenstoff-Doppelbindung oder durch 1:4-Addition. Es waren dies Kondensationsprodukte von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit verschiedenen Ketoverbindungen. In einer späteren Arbeit zeigten *Rupe* und *Kehlstadt*²⁾, dass bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf eine Verbindung mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung mit zwei Phenylgruppen am einen Kohlenstoffatom (Formel I)



keine Anlagerung erfolgt, dass bei der Einwirkung von Lithium-phenyl aber die Belastung durch Eintritt einer dritten Phenylgruppe vermutlich zu gross wird und der Körper an der Doppelbindung teilweise gespalten wird. Es handelte sich dort um das Kondensationsprodukt von Chinaldin mit *Michler's Keton* (Formel II), *Rupe* und *Kehlstadt* erhielten bei der Spaltung Malachitgrün.

¹⁾ *Rupe, Collin* und *Schmiderer*, *Helv.* **14**, 1340 (1931); *Rupe, Collin* und *Sigg*, *Helv.* **14**, 1355 (1931); *Rupe* und *H. Hagenbach*, *Helv.* **18**, 1395 (1935).

²⁾ *Helv.* **27**, 685 (1944).