

**251. Über die zwei Formen und die Hydrierung des  
Tetrabenzoyläthylen.**

**(Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylen IX)**

von **H. Schmid, M. Hochweber und H. von Halban †.**

(14. IX. 48.)

Tetrabenzoyläthylen (I) lässt sich, wie *H. v. Halban* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> gefunden haben, durch Umkristallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln in zwei verschiedenen, kristallisierten Formen erhalten. Die  $\alpha$ -Form (früher als A bezeichnet) färbt sich bei Belichtung intensiv gelb-orange, während sich die feste  $\beta$ -Form (A') photochemisch inaktiv verhält.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, die sich auch in ihren Röntgen-Spektren<sup>2)</sup> stark voneinander unterscheiden, lassen sich durch Umlösen wechselseitig ineinander überführen. Die  $\beta$ -Form wird auch durch Erwärmen auf 45° langsam in die lichtempfindliche Form umgelagert, die beim Abkühlen auf Zimmertemperatur aber unverändert bleibt. Rascher erfolgt die erwähnte Umwandlung bei höheren Temperaturen und es ist deshalb verständlich, dass beide Formen den gleichen Schmelzpunkt (184°) zeigen. Beide Verbindungen besitzen die gleiche Bruttoformel, so dass eine Solvatisierung als Ursache des verschiedenen Verhaltens gegenüber Licht auszuschliessen ist.

Es gelingt dagegen nur schwer, an den Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen einen Unterschied nachzuweisen. Beide Lösungen liefern bei Bestrahlung dasselbe orange gefärbte Produkt, dem, wie wir vor kurzem zeigen konnten<sup>3)</sup>, die Struktur des Lactons des 1,4-Diphenyl-1-phenoxy-2-carboxy-3-benzoyl-4-oxybutadiens (III) zukommt.

Kristalle von III fluoreszieren im U.V.-Licht intensiv gelb-orange, also in ihrer eigenen Körperfarbe. Die gleiche Fluoreszenz wird auch an einem vorher belichteten  $\alpha$ -Tetrabenzoyläthylenkrystall beobachtet. Die in diesem Fall an der Krystalloberfläche gebildete gefärbte Verbindung ist daher sehr wahrscheinlich mit III identisch. Die Einwirkung chemischer Agentien (katalytisch erregter Wasserstoff, Natriumamalgam, Natriummethylat) auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen führte zu identischen Reaktionsprodukten. Diese Versuche werden später näher beschrieben.

<sup>1)</sup> *H. v. Halban und K. Rast, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, S. 303 (1931); H. Keller und H. v. Halban, Helv. **28**, 542 (1945).*

<sup>2)</sup> *H. Keller, E. Brandenberger und H. v. Halban, Helv. **29**, 1466 (1946).*

<sup>3)</sup> *Helv. **30**, 423, 1135 (1947).*

Hingegen besaßen gleich konzentrierte Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen in Tetrachlorkohlenstoff, die unmittelbar nach erfolgter Lösung mit Hilfe der photoelektrischen Zweizellenanordnung<sup>1)</sup> bei der Hg-Linie 4050 Å untersucht wurden, deutlich (bis zu 9 %) verschiedene Extinktionswerte. Ließ man diese Lösungen mehrere Stunden bei 20° stehen, so verschwanden die Extinktionsunterschiede. Mit derselben Versuchsanordnung konnten wir nachweisen, dass frisch bereitete  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylenlösungen Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit zeigen, die nach dem längeren Aufbewahren der Lösungen nicht mehr nachweisbar waren. Die geschilderten Experimente sind z. T. schon von *H. Keller* und *H. v. Halban*<sup>1)</sup> angegeben worden. Wir selbst konnten sie bestätigen und erweitern (siehe experimenteller Teil).

Es folgt aus den erwähnten Versuchen, dass sich in Lösung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form ein Gleichgewicht einstellt, wobei über die Lage und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung keine näheren Angaben gemacht werden können. Sicher ist nur, dass die Einstellung nicht momentan erfolgt. Die Ausbildung eines Gleichgewichtes lässt verstehen, weshalb die mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden chemischen Reaktionen gleiche Endprodukte liefern.

Charakteristisch ist die Verschiedenheit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen in den in Fig. 1 wiedergegebenen Infrarotspektren manifestiert. Für die Aufnahmen und ihre Interpretation danken wir Herrn Dr. *H. W. Thompson*, The Physical Chemistry Laboratory, Oxford, bestens.

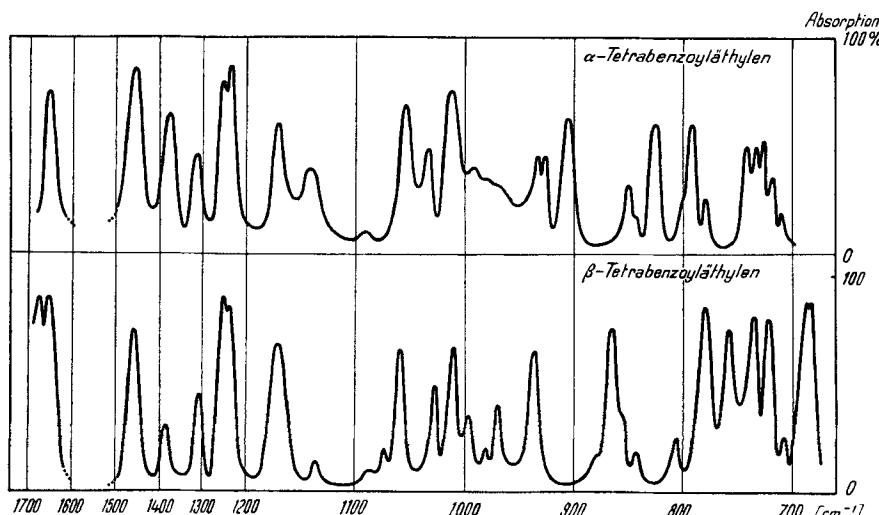


Fig. 1.

<sup>1)</sup> *Helv.* **28**, 542 (1945).

Die beiden Substanzen wurden in Paraffinöl, in dem sie vollständig unlöslich sind<sup>1)</sup>, verrieben und dann spektroskopiert. Es handelt sich also um die Spektren der festen Substanzen. Da die Schichtdicken nicht bekannt sind, können die auf den Ordinaten in Prozent angegebenen Absorptiōnen nicht miteinander verglichen werden. Auf den Abszissen sind die Frequenzen in Wellenzahlen angegeben. Zwischen 1500—1600  $\text{cm}^{-1}$  sind wegen des interferierenden Wasserspektrums keine Absorptionsbanden angeführt.

Der ausgeprägte Unterschied in den Infrarotspektren, das unterschiedliche Verhalten gegenüber Licht, die beobachteten Extinktionsdifferenzen von frisch hergestellten Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoylähthylen lassen mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit auf strukturelle Isomerie als Ursache des verschiedenen Verhaltens schliessen.

Schwieriger ist die Frage nach der Konstitution der beiden Stoffe zu beantworten. Die Möglichkeit, dass die eine Form monomeres, die andere di-(poly)meres Tetrabenzoylähthylen darstellt, halten wir für sehr gering. Die von *H. Keller* und *H. v. Halban*<sup>2)</sup> qualitativ ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen an beiden Stoffen geben dafür jedenfalls keinen Hinweis. Zudem sind z. B. von Dibenzoylähthylen und seinen Abkömmlingen bisher keine Dimeren<sup>3)</sup> beschrieben. Auch Chalthräte<sup>4)</sup> und andere mehr oder weniger stabile Molekülverbindungen sind wegen des Fehlens der Möglichkeit, H-Brücken zu bilden, nicht anzunehmen.

Unter der somit sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form Monomere des Tetrabenzoylähthylen darstellen, ist es möglich, der photoaktiven  $\alpha$ -Modifikation die Struktur I zuzuweisen. Ihr Infrarotspektrum lässt nämlich nur eine (C=O) Frequenz bei 1658  $\text{cm}^{-1}$  erkennen, während die  $\beta$ -Form zwei durch die C=O Gruppen bedingte Banden bei 1660 und 1680  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Im ersten Fall müssen daher alle in der  $\alpha$ -Tetrabenzoylähthylen-Molekel vorhandenen Carbonylgruppen symmetrisch zueinander angeordnet sein. Nur Formel I genügt dieser Forderung. Die Formel I ist auch diejenige, welche sich auf Grund der Synthese und von Abbaureaktionen ableiten lässt<sup>5)</sup>.

Eine dem Ultrarotspektrum genügende Struktur für das  $\beta$ -Isomere ist II, in der die beiden Ketogruppen verschiedenartig gebunden sind.

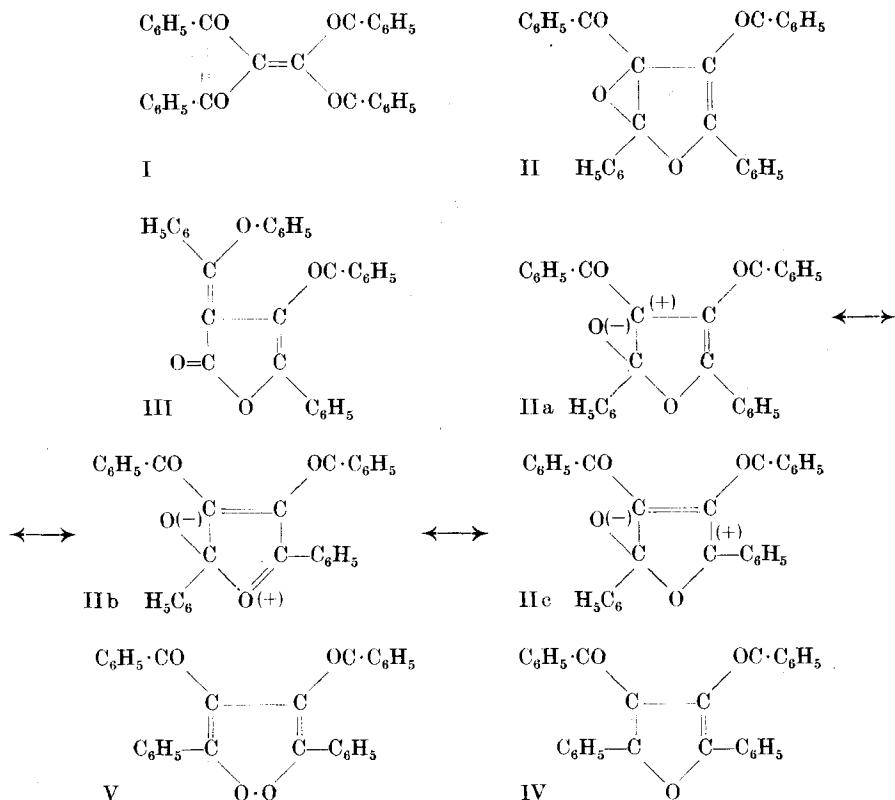
<sup>1)</sup> Frisch bereitete Pasten aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoylähthylen und Paraffinöl wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Paste aus der  $\alpha$ -Form färbte sich in kurzer Zeit intensiv gelb-orange, während diejenige aus der  $\beta$ -Form farblos blieb. Fügte man zu letzterer einige Tropfen Benzol zu, so trat ebenfalls Gelbfärbung auf.

<sup>2)</sup> *Helv.* **28**, 542 (1945).

<sup>3)</sup> „Dimeres Dibenzoylähthylen“, welches aus 2 Mol. Dibenzoylähthylen mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  unter Wasserabspaltung entsteht, ist ein Fulvenabkömmling  $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (*J. A. Gardner* und *H. N. Rydon*, *Soc.* **1938**, 45; *R. C. Fuson*, *C. L. Fleming*, *P. F. Warfield* und *D. E. Wolf*, *J. Org. Chem.* **10**, 121 (1945)).

<sup>4)</sup> *H. M. Powell*, *Nature* **161**, 52 (1948).

<sup>5)</sup> *H. Keller* und *H. v. Halban*, *Helv.* **27**, 1253 (1944).



Die Furaneoxyd-Struktur II entsteht aus I (und umgekehrt I aus II) durch Verschiebung von Bindungselektronen, wobei — im Gegensatz zur eigentlichen Tautomerie — keine Wanderung irgend-eines Atomes auftritt. Diese Umlagerung entspricht der Oxocyclo-tautomerie („Ring-Ketten-Tautomerie“) eines Anions:



In unserem Fall bleibt die Elektroneutralität durch die Bildung eines 1,2-Epoxyds (in II) unter gleichzeitiger Verschiebung der Äthylendoppelbindung gewahrt. Nach neueren Anschauungen über die Konstitution gewisser Epoxyde<sup>1)</sup> sind für  $\beta$ -Tetrabenzoylthiophen auch die polaren, mesomeren Formeln II a, b, c in Betracht zu ziehen. Wie die polaren Oxydoverbindungen  $\alpha, \beta$  ungesättigter Ketone, scheidet nämlich auch in Eisessig gelöstes  $\beta$ - (und natürlich auch  $\alpha$ )-Tetrabenzoylthiophen aus Jodwasserstoffsäure in der Wärme Jod aus.

<sup>1)</sup> P. Karrer, Helv. **30**, 1780 (1947).

Selbst Bromwasserstoff-Eisessig wird oxydiert, wobei das  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\beta, \beta'$ -dibenzoylfuran (IV) entsteht<sup>1)</sup>. Der letzte Befund stellt u. E. einen wichtigen chemischen Beweis für die Gültigkeit der Formel II bzw. IIa dar; einzig aus solchen Strukturen ist die leichte Bildung des Furanabkömmlings IV erklärlich<sup>2)</sup>.

Erwähnt sei noch, dass man sich aus I noch andere „valenztautomere“ Formeln konstruieren kann. Diese enthalten aber alle einen ungesättigten 1,3-Oxydring und sind deshalb aus sterischen Gründen abzulehnen. Auch die früher vorgeschlagene peroxydische Konstitutionsformel V<sup>3)</sup> ist auszuschliessen; eine solche Verbindung müsste als naher Verwandter des gelben Dienols VII gefärbt sein.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen sind beide farblos.

Die hier gegebene Deutung der Isomerie von Tetrabenzoyläthylen lässt sich mit dem bisher gewonnenen Tatsachenmaterial gut vereinen. Insbesondere ist der ausserordentlich leichte Übergang I  $\rightleftharpoons$  II (a, b, c) gut verständlich, handelt es sich ja hier um eine Umlagerung, die eine Zwischenstellung zwischen tautomeren und elektromeren Verschiebungen einnimmt. Soweit wir unterrichtet sind, dürfte dies der erste Fall sein, wo es gelang, solche in theoretischer Hinsicht interessante „valenztautomere“ Isomere in Substanz zu isolieren.

Die Hydrierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen<sup>4)</sup> führte, wie wir oben schon erwähnt haben, zu identischen Stoffen. Bei der katalytischen Wasserstoffanlagerung entstand aus beiden Formen unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff entweder das farblose Tetrabenzoyläthan (VI) (Smp. 213°) oder das gelbe Dienol, das 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-1,4-dioxy-butadien (VII) (Smp. 190—193°). Ersteres bildete sich, wenn eine Lösung einer der beiden Formen in Benzol-Eisessig, letzteres, wenn eine Suspension der betreffenden Verbindungen in diesem Lösungsmittelgemisch hydriert wurde. Dass es sich bei letzterer Verbindung um ein Dienol handelt, folgte, abgesehen von seiner gelben Farbe, aus der Bestimmung des Äquivalentgewichtes und der Bildung eines Di-p-nitrobenzoates<sup>4)</sup>. Keto- und Enolform liessen sich wechselseitig ineinander überführen. Durch

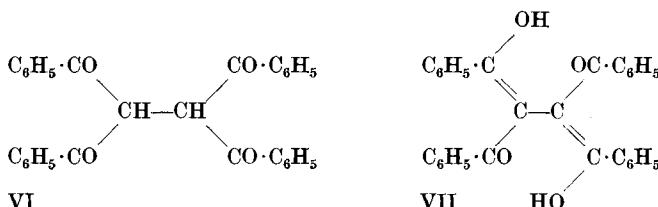
<sup>1)</sup> A. Andres, Diss. Strassburg (1911).

<sup>2)</sup> In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass R. E. Lutz und C. E. McGinn, Am. Soc. **64**, 2585 (1942), und R. E. Lutz und P. S. Bailey, Am. Soc. **67**, 2229 (1945), für cis-Dibenzoylmethyl-äthylen wegen seiner leichten Furanisierung und seiner Entstehung aus dem trans-Isomeren durch Einwirkung von Triäthylamin polare, cyclische Formeln vorschlagen.

<sup>3)</sup> H. Keller, E. Brandenberger und H. v. Halban, Helv. **29**, 1466 (1946).

<sup>4)</sup> Die Deutung der von H. Keller (Helv. **29**, 1466 (1946)) aufgeföhrten Versuche ist durch die vorliegende zu ersetzen. Das dort beschriebene „gelbe Tetrahydroprodukt“ ist identisch mit unserem Dienol.

Behandeln von VI mit Natriumalkoholat entstand VII, das durch Kochen mit wässrigem Methanol, welches einige Tropfen Eisessig enthielt, in VI überging. Die ausschliessliche Bildung von VI bei der Hydrierung der in Eisessig-Benzol gelösten Isomeren ist daher verständlich.



Die Reduktion von  $\alpha$ -oder  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen mit Natriumamalgam in feuchtem Äther lieferte zur Hauptsache VII. Anhand eines Blindversuches überzeugten wir uns, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen die Ketoform VI nicht in das Dienol VII umgelagert wird. Die Enolform stellt also auch in diesem Fall das primäre Reduktionsprodukt dar.

Die Hydrierung ungesättigter  $\alpha, \delta$ -Diketone, vornehmlich von Dibenzoyläthylen und seinen Abkömmlingen, mit nascierendem oder katalytisch angeregtem Wasserstoff zu den entsprechenden Diphenylacylen ist in neuerer Zeit ausführlich untersucht worden. *R. E. Lutz* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> konnten wahrscheinlich machen, dass dabei die Addition in 1,6-Stellung erfolgt, unter primärer Bildung eines Dienols, das aber rasch ketonisiert oder unter Wasserabspaltung in ein Furan-derivat übergeht. Es gelang bisher aber nicht, das zu erwartende intermediäre Hydrierungsprodukt in Substanz zu isolieren<sup>2)</sup>.

Die Isolierung des Dienols VII als primäres Reduktionsprodukt von Tetrabenzoyläthylen schliesst nun diese Lücke und beweist endgültig, dass aromatische, ungesättigte  $\alpha, \delta$ -Diketone Wasserstoff primär nicht an die zentrale Äthylendoppelbindung, sondern an die Enden des konjuguierten Systems anlagern. Die relativ grosse Beständigkeit von VII ist vermutlich auf die Stabilisierung durch intramolekulare Wasserstoffbindungen zurückzuführen. Jedenfalls zeigt unser Dienol keine Enolfarbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

<sup>1)</sup> *J. B. Conant* und *R. E. Lutz*, Am. Soc. **45**, 1047 (1923); *R. E. Lutz*, Am. Soc. **51**, 3008 (1929); *R. E. Lutz* und Mitarbeiter, Am. Soc. **57**, 1947, 1953, 1957 (1935); *R. E. Lutz* und *W. G. Reveley*, Am. Soc. **61**, 1854 (1939); vgl. *N. Campbell* und *N. Khanna*, Nature **161**, 54 (1948).

<sup>2)</sup> Aus trans-Dibenzoyläthylen liess sich bei der Hydrierung unter allerdings nicht typischen Bedingungen (Platin, Wasserstoff, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid) das Diacetat des zu erwartenden Dienols isolieren. *R. E. Lutz*, *W. G. Reveley* und *V. R. Mattox*, Am. Soc. **63**, 3171 (1941).

## Experimenteller Teil.

### Katalytische Reduktion des $\alpha$ -Tetrabenzoylähylens.

1,95 g fein gepulvertes  $\alpha$ -Tetrabenzoylählyen wurden mit 100 mg Platinoxyd (Adams) in 44 cm<sup>3</sup> Eisessig-Benzol 1:1 mit Wasserstoff geschüttelt. Wegen der Lichtempfindlichkeit der angewandten Substanz haben wir den Versuch bei rotem Licht ausgeführt. Nach 8-stündigem Schütteln bei 25° und 721 mm Druck war die Hydrierung beendet. Die Aufnahme betrug 115 cm<sup>3</sup> Wasserstoff, was 1,02 Molen entspricht. Von den ausgeschiedenen, gelben Krystallchen wurde abfiltriert (1,31 g); weitere Anteile (0,35 g) liessen sich aus der eingegangten Mutterlauge gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug demnach 1,66 g, was 85% der Theorie entspricht. Nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff-Hexan erhielt man gelbe, prismatische Nadeln, die beim Erwärmen bei etwa 170° leicht zu sintern begannen und schliesslich bei 190—193° unter Zersetzung schmolzen. Das 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-1,4-dioxybutadien zeigte in konz. Schwefelsäure eine tief orangefarbene Halochromie. In alkoholisch-wässriger Lösung trat mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion ein.

$C_{30}H_{22}O_4$  (446,48) Ber. C 80,70 H 5,08%  
Gef. „, 80,50 „, 5,18%

Das 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-1,4-dioxybutadien aus  $\alpha$ -Tetrabenzoylählyen erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem gelb gefärbten Hydrierungsprodukt, welches H. Keller, E. Brandenberger und H. v. Halban<sup>1)</sup> unter gleichen Bedingungen aus  $\beta$ -Tetrabenzoylählyen erhielten. Der letztere Stoff schmolz nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff-Hexan bei 190—193° (Sintern 170°) und gab mit dem Dihydroprodukt aus der  $\alpha$ -Form keine Schmelzpunktterniedrigung. Auch in der Halochromiereaktion mit konz. Schwefelsäure war kein Unterschied zu erkennen.

### Umwandlung des Tetrabenzoylähthans in 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-1,4-dioxybutadien.

Man suspendierte 1 g fein zerriebenes Tetrabenzoylähthan in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol und versetzte vorsichtig mit einer Lösung von 0,1 g Natrium in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Alkohol. Nach 10 Minuten Schütteln bei 20° goss man in verdünnte Salzsäure und ätherte aus. Die gelb gefärbte Ätherlösung hinterliess nach dem Eindampfen 60 mg gelb gefärbte Krystalle, die nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff-Hexan bei 190—193° (Sinternbeginn 170°) unter Zersetzung schmolzen und mit dem Dihydroprodukt aus  $\alpha$ -( $\beta$ )-Tetrabenzoylählyen vom gleichen Schmelzpunkt keine Erniedrigung zeigten. Die Farbreaktion in konz. Schwefelsäure war orangefarben.

$C_{30}H_{22}O_4$  (446,48) Ber. C 80,70 H 5,08%  
Gef. „, 80,01 „, 5,00%

### Umwandlung des 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-1,4-dioxybutadiens in Tetrabenzoylähthan.

0,230 g der gelben Dioxyverbindung wurden mit 12 cm<sup>3</sup> Methanol, 2 cm<sup>3</sup> Wasser und 3 Tropfen Essigsäure 3/4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit waren der Bodensatz und die Lösung weitgehend entfärbt. Nach der Zugabe von Wasser hat man die ausgeschiedenen farblosen Krystalle (0,203 g vom Smp. 208—210°) abgesaugt und aus Eisessig umgelöst. Smp. 213° unter Gelbfärbung. Das Gemisch mit authentischem Tetrabenzoylähthan schmolz bei der gleichen Temperatur. Beide Stoffe geben mit konz. Schwefelsäure die gleiche tiefrote, etwas blauästhetische Halochromiebreaktion.

### Reduktion von $\alpha$ - und $\beta$ -Tetrabenzoylählyen mit Natriumamalgam.

Man löste 300 mg  $\alpha$ -Tetrabenzoylählyen in 40 cm<sup>3</sup> feuchtem Äther und liess diese Lösung unter Lichtausschluss mit 15 g 2-proz. Natriumamalgam 15 Stunden bei Raum-

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 1466 (1946).

temperatur stehen. Nach dieser Zeit hatte sich die Lösung gelb-braun gefärbt und es hatte sich ein gelb-brauner, krustiger Bodensatz abgeschieden. Nach der Zugabe von  $20 \text{ cm}^3$  Salzsäure (1:2) wurde durchgeschüttelt und die Ätherlösung abgetrennt. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Eindunsten drei Komponenten. In Spuren waren lange, farblose Nadeln vorhanden, die bei  $120^\circ$  schmolzen und sich als Benzoësäure erwiesen. Daneben hatte sich eine gelbe, etwas klebrige Masse ausgeschieden. In der Hauptmenge waren jedoch gelbe prismatische Nadeln vorhanden, die nach Umlösen bei  $190^\circ$  (Zersetzung; Sinterbeginn  $170^\circ$ ) schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit 1,4-Diphenyl-2,3-dibenzoyl-1,4-dioxybutadien lag bei derselben Temperatur.

In genau gleicher Weise führte man die Reduktion mit dem  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen aus. Im Verlauf und in den gebildeten Endprodukten ergaben sich gegenüber dem Versuch mit der  $\alpha$ -Form keine erkennbaren Unterschiede.

In einem analog ausgeführten Blindversuch mit Tetrabenzoyläthan (Ketoform) konnte die Bildung der gelben Enolform höchstens in Spuren beobachtet werden.

Tabelle 1.

| Konz. der Lösungen von $\alpha$ - und $\beta$ -Tetrabenzoyl-äthylen | Zeitdiff. zwischen erfolgter Lösung und Messung | E der Lösung von $\alpha$ -Tetrabenzoyl-äthylen | Extinktionsdifferenz der $\alpha$ - und $\beta$ -Tetrabenzoyl-äthylen-Lösungen<br>+ : $E_\alpha > E_\beta$ - : $E_\alpha < E_\beta$ |
|---|---|---|---|
| $1,000 \cdot 10^{-3}$   | 15 Minuten                                      | 0,0468  | + 0,00517<br>0,00318 } $E_\alpha$ im Mittel um 9,3% grösser<br>0,00446 } als $E_\beta$<br>0,00318                                   |
|   | 17 Stunden                                      |   | - 0,00132   |
|   | 24 Stunden                                      |   | + 0,00088<br>0,00100<br>0,00078 } Unterschiede nicht mehr sicher<br>0,00090   feststellbar  |
|   | 42 Stunden                                      |   | - 0,00096<br>0,00086<br>0,00070   |
| $1,169 \cdot 10^{-3}$   | 25 Minuten                                      | 0,0806  | + 0,00422<br>0,00422 } $E_\alpha$ um 5,6% grösser als $E_\beta$   |
| $1,169 \cdot 10^{-3}$   | 30 Minuten<br>dann<br>26 Minuten<br>belichtet   | 0,9607  | - 0,07146<br>- 0,07092 } $E_\beta$ um 7,4% grösser als $E_\alpha$   |
|   | 30 Minuten<br>dann<br>41 Minuten<br>belichtet   | 1,2904  | - 0,05136<br>- 0,05542 } $E_\beta$ um 4,2% grösser als $E_\alpha$<br>- 0,05434  |
|   | 24 Stunden<br>dann<br>20 Minuten<br>belichtet   | 0,7030  | - 0,00694<br>- 0,00612 } $E_\beta$ noch um 0,96% grösser als $E_\alpha$<br>- 0,00720  |

Bestimmung der Extinktionsunterschiede von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyl-  
äthylenlösungen.

Die Messungen wurden mit der von *H. v. Halban* entwickelten photoelektrischen Zweizellenanordnung<sup>1)</sup> mit der Quecksilberlinie 4050 Å ausgeführt. Zur Bestimmung der Extinktionsunterschiede hat man Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen in genau gleicher Konzentration in gereinigtem<sup>2)</sup> Tetrachlorkohlenstoff bereitet. Eine Lösung wurde in eine Quarz-Cuvette von 1 cm Schichtdicke, die andere in ein *Baly*-Rohr eingefüllt, die auf einem Schlitten sofort nacheinander in den Strahlengang gebracht werden konnten. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanzen hat man sämtliche Operationen im roten oder Natrium-D-Licht ausgeführt. Die zur Belichtung gelangenden Lösungen wurden in Ampullen eingeschmolzen und nebeneinander im Freien dem diffusen Tageslicht ausgesetzt. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die verwendeten Ampullen aus demselben Glasrohr gefertigt. Die Messresultate, die mit unbelichteten und belichteten Proben der beiden Isomeren in bestimmten Zeitabständen nach erfolgter Lösung erhalten wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angeführt.

Einwirkung von Natriummethylat auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen.

Je 100 mg  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen wurden bei  $-10^\circ$  in 3 cm<sup>3</sup> Natriummethylatlösung, die 5 g Natrium in 100 cm<sup>3</sup> Methanol enthielt, suspendiert und anschliessend bei  $0^\circ$  über Nacht stehen gelassen. Das gelbe Natriumsalz (Additionsprodukt von Natriummethylat an Tribenzoyläthylen<sup>3)</sup>) saugte man dann ab. Aus beiden Formen entstand die gleiche Menge (72 mg).

Bei einem zweiten Versuch löste man je 2,42 mg  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen innerhalb 12 Minuten in 1 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff von  $20^\circ$ . Beim Versetzen mit 1,2 cm<sup>3</sup> Natriummethylatlösung zeigten beide Lösungen die gleiche intensive Gelbfärbung. Die Versuche wurden unter Ausschluss des Tageslichtes ausgeführt.

Es lässt sich also in der Reaktion von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen mit Natriummethylat kein Unterschied feststellen.

## Zusammenfassung.

Anhand von Extinktionsmessungen und von Infrarotspektren wird gezeigt, dass die zwei Formen von Tetrabenzoyläthylen Strukturisomere darstellen. Der lichtempfindlichen  $\alpha$ -Form kommt die symmetrische Formel I zu, für die lichtstabile  $\beta$ -Form ist die Formel II (a, b, c) die wahrscheinlichste.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetrabenzoyläthylen stellen in theoretischer Beziehung interessante „valenztautomere“ Isomere dar.

Die Hydrierung von Tetrabenzoyläthylen führt primär zum Dienol VII. Damit ist bewiesen, dass die Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte  $\alpha$ ,  $\delta$ -Diketone vom Typ des Dibenzoyläthylens primär in 1,6-Stellung erfolgt.

Zürich, Physikalisch-chemisches und  
Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> *H. v. Halban* und *K. Siedentopf*, Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922); *G. Kortüm* und *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934).

<sup>2)</sup> *W. Schmitz-Dumont*, Ch. Ztg. **21**, 511 (1897).

<sup>3)</sup> *Diss. A. Andres*, Strassburg (1911).