

### 405. Hans Kleinfeller und Hermuth Trommsdorff: Die „beiden Formen“ des symmetrischen Tetrabenzoyl-äthans.

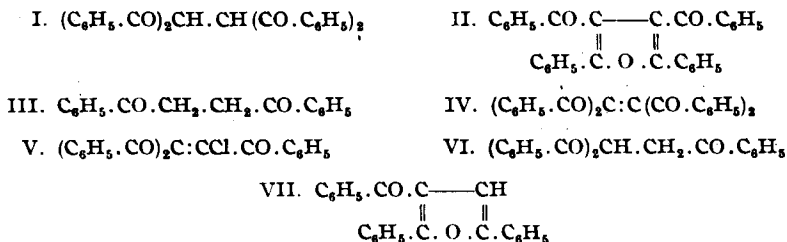
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1938.)

Nach den Angaben der Literatur führen modifizierte Verfahren zu zwei voneinander verschiedenen Präparaten, denen die Konstitution des 1.1.2.2-Tetrabenzoyl-äthans (I) zuzuordnen ist<sup>1)</sup>. Die „hochschmelzende“ Form (Schmp. 205°) wird nach R. D. Abell<sup>2)</sup> auf dem für die Synthese solcher Tetracarbonyl-Verbindungen üblichen Wege, Umsetzung von Dibenzoylmethan-natrium mit Jod in ätherischer Lösung, gewonnen. Die „niedrigschmelzende“ Form (Schmp. 155°) soll nach J. W. Wesenberg<sup>3)</sup> aus einer mit Natriumäthylat versetzten alkoholischen Dibenzoylmethan-Lösung nach Zugabe von Jod entstehen. Nicht in der Handbuchliteratur aufgeführt ist ein Verfahren von A. Andres<sup>4)</sup>, nach dessen ohne Bezugnahme auf die genannten Autoren gemachten Angaben aus Dibenzoylmethan-natrium und Jod-dibenzoylmethan in Aceton-Lösung das Tetrabenzoyl-äthan vom Schmp. 212° entsteht. Wir haben festgestellt, daß die Stoffe von Abell und Andres tatsächlich identisch sind, jedoch der Vorschrift von Andres der Vorzug zu geben ist, da, abgesehen von höherer Ausbeute, die im anderen Falle beobachtete gleichzeitige Entstehung von Tetrabenzoyl-äthylen unterbleibt.

Läßt sich auch die Existenz zweier Tetrabenzoyl-äthane durch das Auftreten tautomerer Formen deuten, so gibt es weder eine strukturelle noch eine sterische Erklärungsmöglichkeit für die Verschiedenheit der Furan-Derivate, die wir aus dem Abell-Andresschen Körper bzw. der Wesenbergschen Substanz erhalten haben. Das von der „höher schmelzenden“ Form sich ableitende Furan ist bereits von Andres als  $\beta$ . $\beta'$ -Dibenzoyl- $\alpha$ . $\alpha'$ -diphenylfuran (II), Schmp. 140°, beschrieben worden, ohne jedoch in die Handbuchliteratur eingegangen zu sein. Die analytischen Daten des aus dem Wesenbergschen Keton glatt hervorgehenden Furans (Schmp. 78°) passen allerdings nicht sehr gut auf ein Dibenzoyl-diphenylfuran.

Beide „Tetrabenzoyl-äthane“ lassen sich hydrolytisch spalten in Benzoesäure und Diphenacyl (III). Bei der höher schmelzenden Form fanden wir erwartungsgemäß zwei Mol. Benzoesäure, während die beim niedriger schmelzenden Präparat unter der Annahme einer dem Tetrabenzoyl-äthan entsprechenden Molekulargröße ermittelte Menge 1.34 Mol. Benzoesäure betrug.



<sup>1)</sup> Auch in H. Meyer, „Synthese der Kohlenstoffverbindungen“, 1938, haben beide Vorschriften Aufnahme gefunden.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **101**, 997 [1912].

<sup>3)</sup> Dissertat. Leipzig, 1898.

<sup>4)</sup> Dissertat. Straßburg, 1911.

Wie schon Andres gefunden hat, wird das Tetrabenzoyl-äthan vom Schmp. 212° durch Chlor zum Tetrabenzoyl-äthylen (IV) oxydiert. Verfährt man analog mit der Wesenbergschen Substanz, so erhält man den chlorhaltigen Körper  $C_{23}H_{15}O_3Cl$ , der als 1.1.2-Tribenzoyl-2-chlor-äthylen (V) angesprochen werden muß und damit zur Klärung der Natur „beider Tetrabenzoyl-äthan-Präparate“ führt. Das sogenannte „niedrig schmelzende“ Präparat von Wesenberg ist nichts anderes als das bisher nicht als solches bekannte 1.1.2-Tribenzoyl-äthan (VI), dessen prozentische Zusammensetzung freilich derjenigen der Tetrabenzoyl-Verbindung so nahe liegt<sup>5)</sup>, daß der Irrtum begreiflich ist. Bei der Darstellung nach Wesenberg wird also durch die hinzugefügte Äthylat-Lösung in leicht verständlicher Weise eine Benzoylgruppe der primär gebildeten Tetrabenzoyl-Verbindung sogleich abgespalten.

Die oben angeführte Verseifung des „niedrig schmelzenden“ Präparates ist nunmehr richtig auszuwerten dahingehend, daß die Bildung des Diphenacyls unter Abspaltung von genau einem Mol. Benzoesäure vor sich geht. Abgesehen von der Molekulargewichts-Bestimmung wird der eindeutige Beweis für die ermittelte Tatsache durch die Synthese des Tribenzoyl-äthans aus Dibenzoylmethan-natrium und Jodacetophenon erbracht.

Das vermeintliche „niedrig schmelzende Isomere“ des Tetrabenzoyl-äthans ist somit aus der Literatur zu streichen. Die Konstitution des aus ihm hervorgehenden Furans ergibt sich als die des  $\beta$ -Mono-benzoyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenylfurans (VII), welches früher von E. P. Kohler und W. N. Jones<sup>6)</sup> aus 1.2-Dibenzoyl-3-phenyl-cyclopropan erhalten worden ist. Wenn die amerikanischen Autoren auch keine Angaben über Schmelzpunkt und andere Eigenschaften der Substanz machen, so scheint sich doch aus den Oximen die Identität ihrer Substanz mit unserem Furan und damit der Beweis für die Richtigkeit ihrer Auffassung zu ergeben.

Im Gegensatz zu den zugrunde liegenden benzoilierten Äthanen erweisen sich die in  $\beta$ -Stellung benzoilierten Furan-Derivate II und VII hydrolysisierenden Agenzien gegenüber als völlig stabile Ketone. Bemerkenswert ist die außerordentlich starke hellgrüne Fluorescenz des Monobenzoyl-diphenylfurans VII im Licht der Quarzlampe, während das symmetrisch gebaute Dibenzoyl-diphenylfuran II nicht fluoresciert.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1.1.2.2-Tetrabenzoyl-äthan (I).

Zur Darstellung nach Abell ist folgendes zu bemerken. Ist die Reaktion des Dibenzoylmethan-natriums mit Jod beendet, erkennbar am Absitzen der festen Produkte in der gelbbraunen Ätherlösung, so befindet sich die gesamte Menge des Tetraketons im Niederschlag; dieser wird vom Jodnatrium durch Waschen mit Wasser befreit und der Rückstand aus Aceton oder Eisessig umkristallisiert. Das Tetrabenzoyl-äthan wird auf diese Weise sogleich mit dem von Andres angegebenen Schmp. von 212° erhalten.

Aus der mit Schwefliger Säure gewaschenen ätherischen Reaktionslösung gewinnt man neben öligen Beimengungen und etwas unverändertem Ausgangsmaterial das nach Umlösen aus Alkohol bei 182° schmelzende Tetrabenzoyl-

<sup>5)</sup> Tribenzoyl-äthan: C 80.7, H 5.3; Tetrabenzoyl-äthan: C 80.7, H 4.9.

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1249 [1919].

äthylen (IV), das durch sein photochemisches Verhalten<sup>7)</sup> und seine Überführung in Tribenzoyl-acetyl-äthan<sup>8)</sup> charakterisiert ist.

Zur Verseifung wird die Aceton-Lösung des Tetrabenzoyl-äthans nach Zugabe von  $n_{10}$ -Natronlauge  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht und die überschüssige Lauge zurücktitriert. Aus der stark eingedickten Flüssigkeit kristallisiert beim Erkalten Diphenacyl (III) aus.

0.1758 g Sbst.: 7.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Ber. f. 2 Mol. Benzoesäure: 8.0 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

### 1.1.2-Tribenzoyl-äthan (VI).

Die Ausbeuten nach der von Wesenberg für „niedrigschmelzendes Tetrabenzoyläthan“ angegebenen Vorschrift lassen sich leicht auf das 12-fache steigern, wenn man dafür Sorge trägt, Äthylat- und Jod-Lösung so rasch wie möglich zur alkoholischen Dibenzoylmethan-Lösung zu gießen. Weit ergiebiger und glatter gelingt die Darstellung, wenn Lösungen von 5 g Jodacetophenon und 5 g Dibenzoylmethan-natrium in je 20 ccm Aceton zusammengegeben werden und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen bleibt. Die Ausbeute des unmittelbar abgeschiedenen Triketons beträgt in diesem Falle über 80% d. Th.; Schmp. 155°.

5.214 mg Sbst. (aus Eisessig umkristallisiert): 15.380 mg CO<sub>2</sub>, 2.420 mg H<sub>2</sub>O.

0.0162 g Sbst. in 0.2403 g Campher:  $\Delta = 8.0^\circ$ .

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.7, H 5.3, Mol.-Gew. 342. Gef. C 80.5, H 5.2, Mol.-Gew. 338.

Verseifung (analog derjenigen des Tetrabenzoyl-äthans): 0.1837 g Sbst.: 5.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Ber. f. 1 Mol. Benzoesäure: 5.4 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

### 1.1.2-Tribenzoyl-2-chlor-äthylen (V).

Man leitet in eine im Sieden gehaltene Suspension von 3 g Tribenzoyl-äthan in wenig Eisessig etwa 1 Stde. lang Chlor ein. Unter Gelbfärbung der Flüssigkeit geht die Substanz ziemlich rasch in Lösung. Das Lösungsmittel wird im Vak. abdestilliert, seine letzten Reste über Ätzkali entfernt und das zurückbleibende Öl durch Anreiben mit Äther zur Krystallisation gebracht. Durch 2-maliges Umlösen aus Methanol wird das farblose Tribenzoyl-chlor-äthylen mit einem Schmp. von 90—91° erhalten.

4.675 mg Sbst.: 12.610 mg CO<sub>2</sub>, 1.720 mg H<sub>2</sub>O. — 10.805 mg Sbst.: 4.150 mg AgCl.

0.0136 g Sbst. in 0.2381 g Campher:  $\Delta = 6.0^\circ$ .

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 73.7, H 4.0, Cl 9.5, Mol.-Gew. 375.

Gef. „ 73.6, „ 4.1, „ 9.5, „ 380.

### $\beta$ -Benzoyl- $\alpha,\alpha'$ -diphenylfuran (VII).

Die Wasserabspaltung aus Tribenzoyl-äthan erfolgt in analoger Weise wie beim Übergang von Tetrabenzoyl-äthan in Dibenzoyl-diphenylfuran. Durch eine Suspension des Triketons in wenig Eisessig schickt man in der Siedehitze einen getrockneten Strom Chlorwasserstoff. Nach 1 Stde. ist alles in Lösung gegangen; man entfernt das Lösungsmittel, löst den Rückstand aus Alkohol um und erhält in einer Ausbeute von rund 80% d. Th. das Furan-Derivat VII in feinen, gelblichen Nadeln. Schmp. 77—78° (Oxim: Schmp. 170—172°).

5.843 mg Sbst.: 18.240 mg CO<sub>2</sub>, 2.670 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.2, H 4.9. Gef. C 85.1, H 5.1.

<sup>7)</sup> H. v. Halban, Ztschr. physik. Chem. **96**, 233 [1920]. <sup>8)</sup> Andres, Dissertat., S. 22.