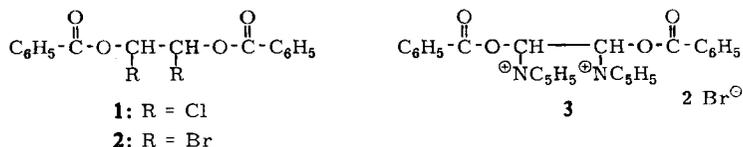


Richard Kuhn und Erich Teller

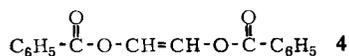
## Notiz über 1.2-Dibenzoyloxy-äthylen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 22. Dezember 1966)

Aldehyde addieren Carbonsäurehalogenide unter Bildung von Carbonsäure- $\alpha$ -halogenestern<sup>1-3</sup>), die sich mit Pyridin zu Pyridiniumsalzen umsetzen. Am Glyoxal konnten wir diese Reaktionsfolge doppelt durchführen. Aus monomerem Glyoxal<sup>4</sup>) (17 mMol) und Benzoylchlorid bzw. Benzoylbromid (34 mMol) erhielten wir ohne Lösungsmittel mit wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> als Katalysator die Diester **1** und **2** (Gemische der Meso- und Racemformen).



Im IR-Spektrum von **2** tritt die Esterbande bei 1746/cm auf, das NMR-Spektrum zeigt für die aliphatischen Protonen ein Singulett bei 7.18 ppm. Aus einer Lösung von 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyloxy-äthan (**2**) in Pyridin kristallisiert das Doppelsalz **3** aus. Mit angeätztem Zinkpulver in Dioxan entsteht aus **2** 1.2-Dibenzoyloxy-äthylen (**4**) als *cis-trans*-Gemisch.



Durch Anlagerung von Brom an die Doppelbindung von **4** erhält man den Diester **2** zurück. Beweisend für die Konstitution **4** ist die katalytische Hydrierung über Pd/BaSO<sub>4</sub>. Nach Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> isolierten wir Äthylenglykoldibenzoat in 86-proz. Ausbeute (IR-Spektrum und Mischprobe).

Im NMR-Spektrum von **4** (*cis-trans*-Gemisch) traten zwei Singulettts bei 7.90 und 7.16 ppm im Verhältnis 5 : 8 auf, die den olefinischen Protonen der *trans*- und der *cis*-Form des Endiol-esters zuzuordnen sind. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol ergab das relativ hoch schmelzende *trans*-Isomere, dessen Spektrum nur noch das Singulett bei 7.90 ppm und in Benzol ein Dipolmoment von 1.44 D aufweist. Für das *cis*-Isomere errechnet sich ein Dipolmoment von ca. 4.7 D aus dem Dipolmoment eines *cis-trans*-Gemisches, dessen Zusammensetzung aus dem NMR-Spektrum bekannt war.

1) R. Adams und E. H. Vollweiler, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1732 (1918).

2) H. E. French und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **43**, 651 (1921).

3) L. H. Ulich und R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **43**, 660 (1921).

4) E. W. R. Steacie, W. H. Hatcher und J. F. Horword, J. chem. Physics **3**, 291 (1935).

## Beschreibung der Versuche

*1.2-Dichlor-1.2-dibenzoyloxy-äthan (1)*: Aus *Glyoxal*<sup>4)</sup> und *Benzoylchlorid* und einer Spatelspitze wasserfreiem Zinkchlorid erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 112–120° (Cyclohexan), Ausb. 59%.

$C_{16}H_{12}Cl_2O_4$  (339.2) Ber. C 56.65 H 3.57 Cl 20.91  
Gef. C 56.76 H 3.38 Cl 20.64

*1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyloxy-äthan (2)*: Analog **1** mit *Benzoylbromid*. Schmp. 124–132° (Cyclohexan), Ausb. 59%.

$C_{16}H_{12}Br_2O_4$  (428.1) Ber. C 44.89 H 2.83 Br 37.33  
Gef. C 45.04 H 2.96 Br 36.93

*Bispyridiniumsalz von 2 (3)*: Eine Lösung von **2** in Pyridin scheidet Kristalle von **3** aus, die, aus Methanol mit Äther gefällt, bis 300° nicht schmelzen und in Wasser schwer löslich sind. Ausb. 58%.

$C_{26}H_{22}N_2O_4]Br_2$  (586.3) Ber. C 53.26 H 3.78 N 4.77 Br 27.26  
Gef. C 53.30 H 3.95 N 4.66 Br 27.31

*cis- und trans-1.2-Dibenzoyloxy-äthylen (4)*: Aus **2** erhält man mit angeätztem *Zinkstaub* in Dioxan nach 4 Stdn. Kochen unter Rückfluß aus der filtrierten Lösung farblose Kristalle vom Schmp. 115–125° (Petroläther bei –60°). Ausb. 60%.

$C_{16}H_{12}O_4$  (268.3) Ber. C 71.63 H 4.15  
Gef. C 71.34 H 3.90

2.0 g **4** lieferten nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 0.65 g des reinen *trans*-Isomeren vom Schmp. 176–177°.