

ABREVIATIONS.

(Adoptées par la «Commission Internationale des Réactifs».)

B: papier filtre	20°: température à laquelle doit être faite la réaction
M: microscope	↓: précipité
II: acide	□: coloration
III: neutre	v: violet
IV: alcalin	

exemple: ↓□v = précipité violet

○: réaction identique

n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)

*: gêne la réaction

n. *: réagit, mais sans amener de perturbation

+++ cat. = un grand nombre de cations

0,3[A]^{0,03} (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm³)

1:100 000 = limite de dilution

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) *A. Martini*, *Mikroch.* **6**, 28 (1928).
- 2) *A. Martini*, *Trabajos 2e Congr. quim. Buenos-Aires 1924*, 67.
- 3) *A. A. Benedetti-Pichler* et *W. F. Spikes*, *Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative analysis*. Douglaston N. Y. 1935, p. 224.
- 4) *A. S. Komarowsky* et *N. S. Poluektoff*, *Mikroch.* **16**, 227 (1934/35).

Genève, Laboratoire de Chimie Analytique et
de Microchimie de l'Université.

72. Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens V¹⁾

von *H. Keller* und *H. v. Halban*.

(28. III. 45.)

Wie *K. Rast*²⁾ gefunden hatte, gibt es zwei feste Formen des Tetrabenzoyl-äthylens, die sich durch ihre Lichtempfindlichkeit unterscheiden. Während die von *Andres*³⁾ dargestellte, von uns als Form A bezeichnete Form sich im Licht rasch gelb färbt (Bildung von B), ist die zweite als A' bezeichnete Form gegen Licht unempfindlich.

Von *Rast* werden A und A' als dimorphe Formen von Tetrabenzoyl-äthylen bezeichnet, wobei die A'-Modifikation als die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form angesprochen wird.

Rast erwähnt, dass Tetrabenzoyl-äthylen aus Alkohol niemals anders als in der A-Form, aus CS₂ niemals anders als in der A'-Form auskristallisiere. Er macht weiter

¹⁾ *Keller, H.* und *v. Halban, H.*, *Helv.* **28**, 59 (1945), und die dort angeführten früheren Veröffentlichungen.

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

³⁾ *Andres, A.*, *Diss. Strassburg* (1911).

auf die ausserordentlich leichte Umwandlung der A'-Form in die A-Form aufmerksam. So konnte er zeigen, dass beim Umkrystallisieren von A' aus einer Reihe von Lösungsmitteln immer A entsteht, beim Erwärmen der festen A'-Form tritt ebenfalls eine Umwandlung in A ein.

Diese von *Rast* gemachten Beobachtungen wurden von uns nachgeprüft und durch eine Reihe weiterer Versuche ergänzt. Dabei zeigte es sich, dass die *Rast*'sche Deutung der beiden Formen als Polymorphie nicht aufrecht erhalten werden kann.

Aus den im folgenden besprochenen Versuchen geht vielmehr hervor, dass es sich um zwei isomere Tetrabenzoyl-äthylene handelt.

Vorerst haben auch wir eindeutig festgestellt, dass A und A' gleiche Bruttozusammensetzung haben, auch die Schmelzen von A' bleiben vollkommen gewichtskonstant, es kann also keine Solvatbildung die photochemische Inaktivität von A' erklären. (*Rast*).

Weiter haben wir Proben von A' geschmolzen, d. h. in A verwandelt und die Lichtabsorption der so vorbehandelten Proben verglichen (mit der photoelektrischen Zweizellenanordnung¹) mit ebenfalls geschmolzenen, sowie auch mit nicht geschmolzenen A-Proben. Wir konnten so eindeutig zeigen, dass die Umwandlung von A' in A quantitativ verläuft (s. exp. Teil).

Rast stellt A' durch Umkrystallisieren von A aus CS₂ dar, wobei er betont, dass A aus CS₂ stets nur als A' ausfalle. Wir konnten nun einwandfrei zeigen, dass die Bildung von A' aus A nicht einer spezifischen Wirkung eines Lösungsmittels auf A bedarf, sondern es lässt sich A' aus A in jedem Lösungsmittel unter Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen darstellen.

Ganz allgemein, und im Gegensatz zu *Rast*, kann gesagt werden, dass es nicht gelingt, aus A in irgendeinem Lösungsmittel nur A' herzustellen.

So haben wir stets auch aus CS₂ beide Formen erhalten, wobei A' den weitaus grösseren Anteil darstellt²).

Wird z. B. A aus CCl₄ umkrystallisiert, so kann man je nach den Versuchsbedingungen praktisch nur A oder A- und A'-Krystalle erhalten. Wird A in CCl₄ gekocht und die klare Lösung sofort abgekühlt, so erhält man A-Krystalle, wird dagegen A in CCl₄ bei 25° bis zur Sättigung gelöst, die Lösung nachher durch Zugabe von Petroläther verdünnt (in Petroläther ist sowohl A als auch A' äusserst schwer löslich), so fallen neben wenig A- auch A'-Krystalle aus.

Auch in Dioxan und Benzol haben wir analoge Verhältnisse wie bei CCl₄. Während die oben beschriebenen Versuche sich alle zur

¹) 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).

²) Die Beobachtung von *Rast*, dass aus CS₂ stets nur A' erhalten werde, ist offensichtlich durch seine Darstellungsmethode bedingt, denn er wäscht das auskrystallisierte Krystallgemenge mehrmals mit CS₂, wobei natürlich die leichter lösliche Komponente, in diesem Falle A, herausgewaschen wird.

präparativen Darstellung von A' eignen (das in Lösung existierende Gleichgewicht zwischen A und A' ist offensichtlich derart, dass neben viel A' wenig A vorhanden ist), beanspruchen die weiteren Versuche mehr theoretisches Interesse.

Da die Umwandlung von A' in A durch Temperaturänderungen hervorgerufen wird, haben wir weitere Versuche bei konstanter Temperatur ausgeführt, um über Bildung und Umwandlung von A in A' und umgekehrt Aussagen machen zu können.

Wir haben kalt gesättigte (20°) Lösungen von A resp. A' hergestellt, dann je einen Tropfen der filtrierten Lösung auf einen Objektträger gebracht, das Lösungsmittel verdunstet und die entstandenen Krystalle nach ihrer Belichtung unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Die A-Krystalle färben sich bei der Belichtung sofort gelb an, während A' farblos bleibt, weiter sind die Krystallformen von A und A' sehr verschieden, so dass auf diese Art die Entscheidung, ob A oder A' vorliegt, mühelos und sicher getroffen werden kann. Wir konnten so nicht nur nachweisen, dass in allen untersuchten Lösungsmitteln immer beide Krystallformen auftreten, unabhängig davon, ob A oder A' als Ausgangslösung verwendet wurde, sondern in vielen Fällen konnte nach der Art und Weise, wie die Krystalle im Tropfen verteilt waren, auf Löslichkeitsunterschiede zwischen A und A' im betreffenden Lösungsmittel geschlossen werden.

Es sind z. B. in CS₂ sämtliche A-Krystalle am Rande des Tropfens zu finden, das deutet darauf hin, dass in CS₂ A die leichter lösliche Form darstellt¹⁾, in Benzol dagegen finden wir A' als letzte Krystalle, die den Tropfen abschliessen, so dass in Benzol offenbar A' als leichter lösliche Komponente angesprochen werden muss (siehe Taf. I, Fig. 1). Diese mehr qualitativen Aussagen über A und A' und deren Löslichkeit konnten durch weitere Versuche bestätigt werden.

Zur Illustration seien aus dieser Versuchsreihe folgende Beispiele erwähnt: Fig. 1a zeigt eine Probe einer A'-Lösung in CH₃COOH, die dunkeln Flecke sind fein verfilzte A'-Nadeln, während der zusammenhängende Krystallhaufen A darstellt. Es sei hier erwähnt, dass Eisessig das beste Lösungsmittel ist, um reinstes A herzustellen (beim Umkrystallisieren aus der heissen Lösung).

Das in Fig. 1b gezeigte Bild entspricht einer A-Lösung in Alkohol, auch hier sind die feinen Nadeln der A'-Krystalle deutlich von den derberen A-Krystallen unterscheidbar (d. h. wieder, dass die Beobachtung von *Rast*, dass Tetrabenzoyl-äthylen aus Alkohol immer nur als A ausfalle, nur zutrifft, wenn die Lösung erwärmt wird, genau wie im Falle des Eisessigs, denn in beiden Lösungsmitteln ist A schwer löslich und offensichtlich ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von A in A' hier kleiner im Vergleich zur Krystallisationsgeschwindigkeit.)

¹⁾ Bei diesen Versuchen begann die Krystallisation stets in der Mitte des Tropfens und endete am Rand.

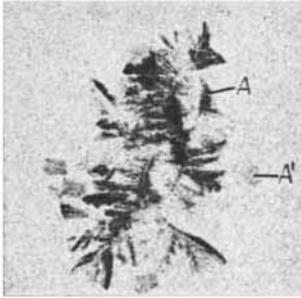


Fig. 1.
A' in CH_3COOH
(im polarisiert. Licht aufgenommen)

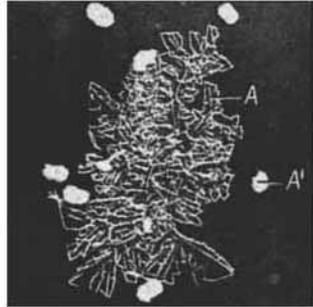


Fig. 1 a.
A' in CH_3COOH

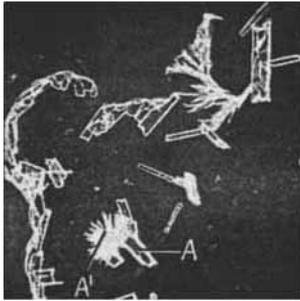


Fig. 1 b.
A in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

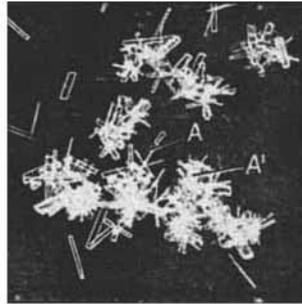


Fig. 1 c.
A in Essigester

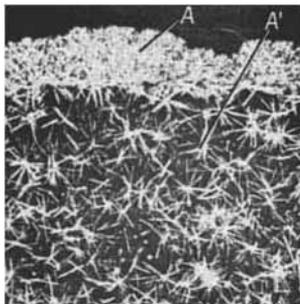


Fig. 1 d.
A' in CS_2

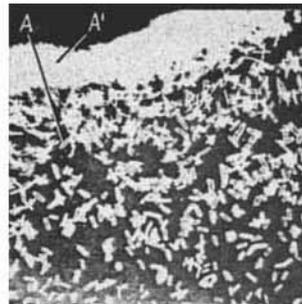


Fig. 1 e.
A' in C_6H_6

Besonders überzeugend ist die Aufnahme einer A-Lösung in Essigester (Fig. 1c), wo die A'-Krystalle sich ebenfalls von den A-Krystallen deutlich unterscheiden.

Fig 1d zeigt einen Ausschnitt aus einem Tropfen einer A'-Lösung in CS₂. Aus der Randpartie ist zu entnehmen, dass die A-Krystalle den Abschluss des Tropfens bilden, also die leichter lösliche Komponente darstellen, während in einer A'-Lösung in Benzol die Verhältnisse gerade umgekehrt sind, wie Fig. 1e zeigt.

Die nachstehende Zusammenstellung orientiert über die Löslichkeitsverhältnisse dieser Mikropräparate.

Lösungsmittel	leichter lösliche Komponente (Krystalle am Rand)
CS ₂	A
Dioxan	A'
Benzol	A'
CCl ₄	A
Essigäther	nicht sicher feststellbar
Essigsäure	nicht sicher feststellbar
Alkohol	A

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, dass die Bildung von A' unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist, ferner ist die Bildung und Umwandlung von A' in A, resp. A in A', reversibel.

Um auch dem Einwand, dass die Bildung von A- und A'-Krystallen bei diesen Mikropräparaten auf in der Luft vorhandene Krystallkeime zurückzuführen sei, zu begegnen, haben wir die Darstellung von A' aus A aus Benzol in CS₂ durch „aseptische“¹⁾ Krystallisation auf präparativer Basis ausgeführt.

Es wurde eine Probe A in Benzol aseptisch fraktioniert umkrystallisiert. Aus der ersten Fraktion wurde A neben wenig A' und aus der Mutterlauge A' erhalten, d. h. also, dass in Übereinstimmung mit den Befunden an den Mikropräparaten A' als die in Benzol leichter lösliche Form gefunden wurde. Zu den gleichen Resultaten gelangt man, wenn statt A, A' aseptisch fraktioniert umkrystallisiert wird.

Wird A, resp. A', in CS₂ aseptisch umkrystallisiert, so kann ebenfalls ein Gemenge von A- und A'-Krystallen isoliert werden. Die an den Mikropräparaten von A, resp. A' in CS₂ beobachtete Erscheinung, dass A' offenbar die schwerer lösliche Komponente darstellt, konnte auf folgende Weise einwandfrei bestätigt werden. Es wurde ein Gemenge von A- und A'-Krystallen (1:1) wiederholt mit wenig CS₂ gekocht, der ungelöste Anteil wurde jeweils abfiltriert, getrocknet und belichtet. Die A'-Krystalle bleiben farblos, während die A-Krystalle sich rasch gelb färben. Nach dem dritten Aufkochen mit frischem CS₂ war dieses A/A'-Gemenge einheitlich geworden, d. h. die A-Krystalle waren vollständig verschwunden. Wir haben hier also die umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse wie beim Benzol.

Diese Tatsachen lassen eine Dimorphie zwischen A und A' als äusserst unwahrscheinlich erscheinen, denn die eine der beiden

¹⁾ Vgl. Weygand, C., B. 62, 562 (1929).

Formen müsste als instabile Modifikation den grösseren Dampfdruck aufweisen, d. h. bei gegebener Temperatur müsste z. B. A' in allen Lösungsmitteln die kleinere Löslichkeit als A aufweisen (bei der von *Rast* vertretenen Ansicht, dass A die labile Modifikation darstelle¹⁾).

Es erschien uns deshalb wünschenswert, hier die beobachteten Löslichkeitsunterschiede durch quantitative isotherme Löslichkeitsmessungen zu vervollständigen. Leider kann nur in einigen wenigen Lösungsmitteln die Löslichkeit von A, resp. A', quantitativ bestimmt werden, während in den meisten Lösungsmitteln die Umwandlung von A in A' zu rasch erfolgt.

Es wurde z. B. gefunden, dass beim Schütteln von A (im Überschuss) in Benzol oder Dioxan bei 25° schon nach einer Stunde eine Umwandlung von A in A' eintrat, so dass der aus der klaren Lösung durch Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rückstand keine Anhaltspunkte über die Löslichkeit von A im betreffenden Lösungsmittel geben kann.

Da quantitative Löslichkeitsbestimmungen unter diesen Umständen wenig aussichtsreich erscheinen, haben wir uns nur qualitativ bei gegebener Temperatur über die Löslichkeitsverhältnisse von A resp. A' orientiert.

Wir haben Gemenge von A und A' (1:1) mit verschiedenen Lösungsmitteln so lange ausgewaschen, bis nur noch eine der beiden Formen übrig blieb. Durch Belichtung des Rückstandes kann sofort entschieden werden, ob A oder A' die schwerer lösliche Komponente darstellt. In Übereinstimmung mit den Versuchen mit den Mikropräparaten kann festgestellt werden, dass A' in Dioxan, Benzol und Aceton leichter löslich ist als A, während in CS₂, CCl₄ und Alkohol A die leichter lösliche Komponente bildet. Das heisst also, vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet ist eine Dimorphie zwischen A und A' ausgeschlossen.

Während in Lösung die Umwandlung von A in A' umkehrbar verläuft, konnte in fester Phase sowohl von uns als auch von *Rast* bei Temperaturerhöhung nur eine einseitige Umwandlung von A' in A festgestellt werden; auch durch Impfen konnte eine Umwandlung von A in A' nicht erreicht werden.

Werden trockene A'-Proben im Thermostaten erwärmt, so erfolgt eine Umwandlung in A und zwar wurde festgestellt, dass mit abnehmender Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit kleiner wurde, so ist bei 45° erst nach zwei Wochen die Umwandlung merkbar. Bei Zimmertemperatur konnte an einer mit A geimpften Probe von A' auch nach mehr als einem Jahr keine Umwandlung festgestellt werden.

¹⁾ Auch im Falle der Isomerie muss sich aus jedem Lösungsmittel dieselbe Form beim Einengen ausscheiden, wenn es sich um Systeme handelt, bei denen sich das homogene Gleichgewicht eingestellt hat und keine Übersättigungen auftreten. Vgl. die von *O. Dimroth* im Anschluss an *van't Hoff* angestellten Überlegungen und experimentellen Untersuchungen, A. 377, 141 (1910).

Während so selbst durch kleine Temperaturerhöhungen eine Umwandlung von A' in A mit bemerkenswerter Leichtigkeit bewirkt werden kann, lässt sich A' in fester, trockener Form durch noch so starkes Bestrahlen mit ultraviolettem Licht (oder Sonnenlicht) nicht verändern, es bleibt A' farblos, selbst wenn die Belichtung Monate oder sogar Jahre dauert.

Weiter ist es uns gelungen, zu zeigen, dass A und A' sich in Lösung verschieden verhalten, wobei vorweg erwähnt sei, dass es sich um experimentell sehr heikle Versuche handelt.

Wir haben versucht, auf spektrographischem Wege direkt etwa vorhandene Unterschiede der A- und A'-Lösungen nachzuweisen, wir konnten dabei feststellen, dass in verschiedenen Spektralgebieten wohl kleine, aber immer noch über die Fehlergrenzen der Aufnahmetechnik hinausgehende Unterschiede zwischen dem A- und dem A'-Spektrum auftreten. (Beachtenswert ist, dass sich die beiden Spektren überschneiden. Es kann rein qualitativ die Einstellung des Gleichgewichtszustandes in A- resp. A'-Lösungen verfolgt werden.) Wie Fig. 2 zeigt, besteht ein Unterschied zwischen dem A- und dem A'-Spektrum, wenn beide Lösungen sofort nach ihrer Herstellung spektrographiert werden. Werden nun von diesen beiden Lösungen nach 24 Stunden nochmals die Spektren aufgenommen, so ist kein Unterschied mehr festzustellen (Fig. 2a).

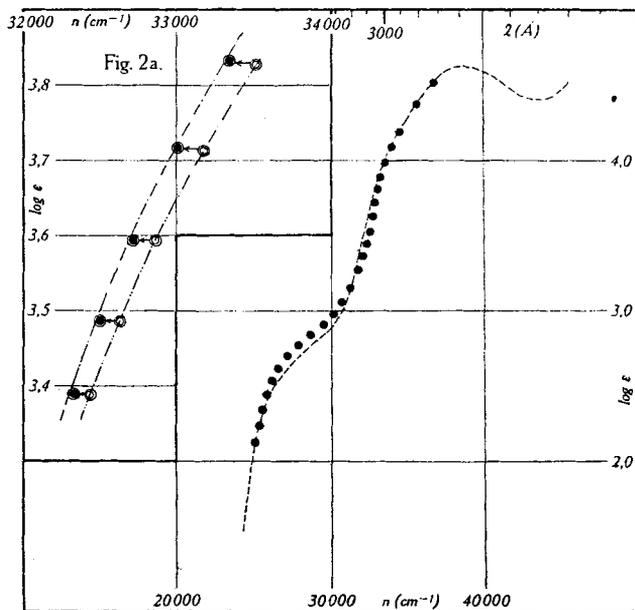


Fig. 2.

- - - - - A in CCl_4 - - - - - A' in CCl_4 (sofort aufgenommen)
 - - - - - A in Dioxan ● A' nach 24 h aufgenommen ● A' in Dioxan

Es sei noch darauf hingewiesen, dass es uns bis jetzt nicht gelungen ist, diese Versuche quantitativ reproduzierbar zu gestalten, sicher reproduzierbar sind sie nur in qualitativer Beziehung, was ja für die hier interessierenden Probleme vollauf genügt. Die Frage, ob überhaupt die beschriebenen Versuche quantitativ erfasst werden können, möchten wir vorläufig offen lassen, da ohne Zweifel eine Reihe von Faktoren hier berücksichtigt werden muss. Sowohl aus diesem Grunde, als auch weil die Unterschiede zwischen den Spektren der Lösungen von A und A' tatsächlich die Fehlergrenze der Methodik nur wenig überschreiten und deshalb besonders für Fernerstehende vielleicht nicht als genügender Beweis einer bestehenden Verschiedenheit erscheinen mögen, haben wir versucht, auf andern Wegen diese Verschiedenheit über jeden Zweifel sicher zu stellen.

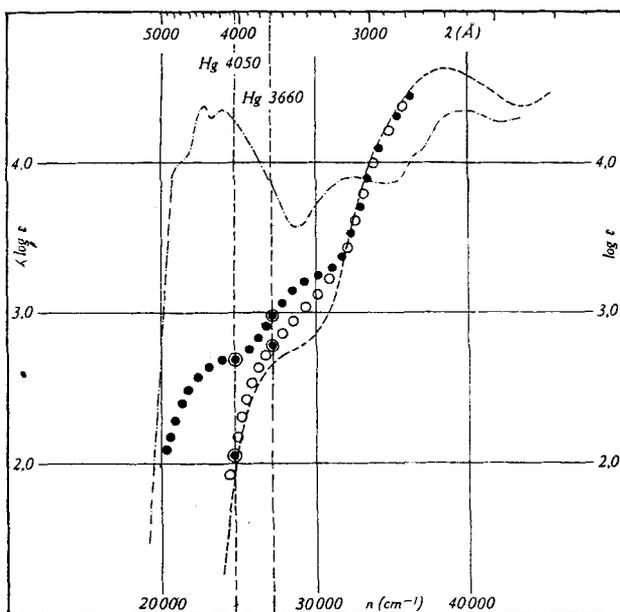


Fig. 3.

- - - - A in Dioxan - - - - B in Hexan ● A' in CCl₄
 ○ A in CCl₄ ● A/A' in CCl₄ photoelektrisch gemessen

Werden z. B. zwei Proben von A und A' in CCl₄ gelöst und sofort belichtet, so gelingt bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen der Nachweis der verschiedenen Lichtempfindlichkeit der beiden Lösungen. Interessanterweise färbt sich die A'-Lösung (A' als Krystall ist photochemisch inaktiv) rasch intensiv gelb, während die A-Lösung nach der gleichen Belichtungszeit noch nahezu farblos bleibt. Wie spektrographische Aufnahmen und Extinktionsmessungen bei Hg 366 m μ und Hg 405 m μ (mit der photoelektrischen Zwei-Zellenanordnung)¹⁾ zeigen, ist ein deutlicher Unterschied in der Licht-

¹⁾ 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).

absorption beider belichteten Lösungen im Spektralgebiet von 300—400 $m\mu$ feststellbar, während im ultravioletten Spektralgebiet sich beide Spektren mit dem Spektrum des Tetrabenzoyl-äthylens decken (Fig. 3). Das erklärt sich daraus, dass bei diesen Versuchen durch die Lichteinwirkung nur etwa 2% des Tetrabenzoyl-äthylens in die gelbe Verbindung B verwandelt wurde, was sich im kurzwelligeren Teil des Spektrums nicht auswirkt¹⁾.

Wie schon aus den vorerwähnten Versuchen hervorgeht, ist offenbar ein Gleichgewicht zwischen A und A' in Lösung vorhanden, wobei vorderhand keine genaueren Aussagen über die Zeit, die zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes notwendig ist, gemacht werden können. Immerhin zeigen die Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit der beiden Lösungen, dass die Einstellung des Gleichgewichtes nicht momentan erfolgt.

Werden A- und A'-Lösungen in CCl_4 nach ihrer Herstellung 24 Stunden im Dunkeln aufbewahrt und erst dann belichtet, so ist kein Unterschied in der Intensität der Gelbfärbung beider Lösungen festzustellen. (S. exp. Teil.)

Auch der Nachweis, dass Temperaturerhöhungen die Einstellung des stationären Gleichgewichtes sehr stark beschleunigen, kann durch Messung der Lichtabsorption von entsprechend vorbehandelten und belichteten A- resp. A'-Lösungen erbracht werden. Wir haben frisch hergestellte A- und A'-Lösungen in CCl_4 sofort während fünf Minuten auf 60° erwärmt und nach ihrer Abkühlung auf Zimmertemperatur belichtet. Auch bei diesen Lösungen konnte kein Unterschied in der Gelbfärbung festgestellt werden.

Durch die Feststellung, dass die Verschiedenheit von A und A' nicht auf den festen Zustand beschränkt ist, sondern dass auch die Lösungen Unterschiede aufweisen, die erst nach einiger Zeit verschwinden, ist der Nachweis erbracht, dass es sich hier nicht um Dimorphie handelt, sondern dass A und A' isomere Verbindungen darstellen²⁾.

¹⁾ Wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, ist unter dem „Spektrum von Tetrabenzoyl-äthylen“ ein Spektrum zu verstehen, das zustande kommt, nachdem sich das Gleichgewicht zwischen A und A' in der Lösung eingestellt hat.

²⁾ *Hückel, W. und Wenzke, U.*, Z. physikal. Ch. **193**, 132 (1944) haben gefunden, dass die beiden Formen des α -Indanols, die bei 40°, bzw. 55° schmelzen, auch in Lösung noch Unterschiede zeigen, die erst nach mehreren Tagen (bei Zimmertemperatur) verschwinden. Die Autoren vermuten, dass dem Schmelzpunkt bei 40° das racemische Gemenge, dem bei 55° das Racemat entspricht und weisen darauf hin, dass nach Beobachtungen von *W. Hückel* und *Ch. Kühn*, B. **70**, 2479 (1937) die Umwandlung eines racemischen Gemisches in das Racemat Zeit braucht. Darnach wäre der Schmelzpunkt bei 40° ein eutektischer Punkt, bei dem zwei feste Phasen mit der Schmelze im Gleichgewicht stehen. Wenn nun *Hückel* und *Wenzke* sagen: „Hierdurch ist der Beweis dafür erbracht, dass zwei Modifikationen eines Stoffes auch in Lösung eine gewisse Lebensdauer haben können. Darüber hinaus ist im Sonderfall des α -Indanols als Ursache der Polymorphie mit Sicherheit ein Unterschied in der Art der Assoziation festzustellen . . .“ scheint uns das unverständlich. Wenn man das Racemat einerseits, das racemische Gemenge (zweiphasig) andererseits als „zwei Modifikationen eines Stoffes“ bezeichnet,

Wir sind uns der Schwierigkeit voll bewusst, die eine Deutung der Isomerie bei Tetrabenzoyl-äthylen zur Folge hat, denn wie beim α -Indanol, kommen hier verschiedene räumliche Formen der Molekel kaum in Frage. Bei der von *Andres*¹⁾ und von uns²⁾ vertretenen Ansicht über die Konstitution des Tetrabenzoyl-äthylens haben wir es mit einer starren Molekel zu tun, bei der das Auftreten von Stereoisomeren nicht sehr wahrscheinlich ist. Es ist immerhin denkbar, dass beim Tetrabenzoyl-äthylen nicht alle vier Benzoylgruppen in einer Ebene liegen, so dass dadurch das Auftreten zweier A-Formen ermöglicht würde. Wir möchten an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hinweisen, dass die von uns vertretene²⁾ Ansicht über die Konstitution des Tetrabenzoyl-äthylens (A) von allen möglichen Varianten zwar die wahrscheinlichste darstellt, aber wir haben bereits früher²⁾ auf gewisse Eigenschaften des Tetrabenzoyl-äthylens aufmerksam gemacht, für die wir keine Erklärung geben konnten. (Spektren, Abbaureaktionen, Hydrazinderivate.)

Nachdem wir mit physikalisch-chemischen Methoden nachweisen konnten, dass A und A' isomere Verbindungen darstellen, ergab sich für uns die zwingende Notwendigkeit, den Nachweis der Isomerie mit rein chemischen Methoden nachzuprüfen, denn beim Vorliegen von Isomerie sollte es auch möglich sein, isomere Derivate von A und A' herzustellen.

Es ist uns gelungen, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen die Darstellung von isomeren Phenyl- und p-Nitrophenylhydrazinderivaten von A resp. A' gelingt³⁾.

Wird A, resp. A' mit Phenylhydrazin in der Weise umgesetzt, dass die Reaktion mit dem Ketoreagens rascher erfolgt als die Umwandlung von A in A' (resp. umgekehrt), so erhält man aus A und A' verschiedene Phenylhydrazinderivate und zwar aus A' zwei untereinander verschiedene.

Wie die Stickstoff- und die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, ist eines der beiden A'-Derivate mit demjenigen von A isomer, während wir über das zweite A'-Derivat vorläufig keine weiteren Aussagen machen möchten, da diese Versuche noch nicht abgeschlossen sind.

verliert dieser Ausdruck die Bedeutung, die ihm bisher allgemein beigelegt wurde. Übrigens müsste man dann z. B. die Keto- und Enolform des Acetessigesters auch als „zwei Modifikationen“ bezeichnen und dass diese „auch in Lösung eine gewisse Lebensdauer haben können“ ist doch längst bekannt.

Es scheint uns zweckmässig, wenigstens vorläufig, von Polymorphie nur dann zu sprechen, wenn sich in den Lösungen der verschiedenen festen Formen keine Unterschiede beobachten lassen. Vgl. *Weygand, C.*, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik, 2, III, C; besonders S. 127, 164.

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

²⁾ *Keller, H.* und *v. Halban, H.*, Helv. 27, 1253 (1944).

³⁾ *A. Andres* versuchte ebenfalls die Ketogruppen im Tetrabenzoyl-äthylen mit Phenylhydrazin nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg.

Die aufgenommenen Absorptionsspektren der beiden isomeren Phenylhydrazinderivate von A und A' zeigen einen deutlichen Unterschied in der Lichtabsorption. (Fig 4).

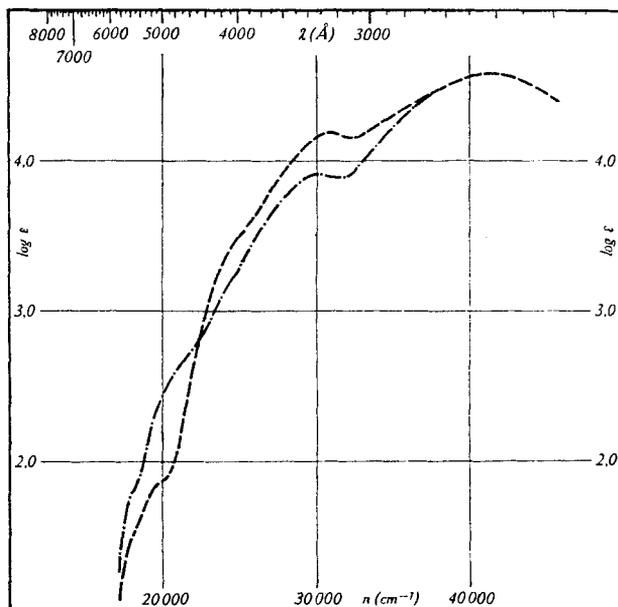


Fig. 4.

--- Phenylhydrazinderivat von A in C_2H_5OH
 - · - · Phenylhydrazinderivat von A' in C_2H_5OH

Auch mit p-Nitrophenylhydrazin lassen sich verschiedene Derivate von A und A' herstellen, wir werden in einer späteren Mitteilung auf diese eben begonnenen Versuche zurückkommen.

Wie früher mit physikalisch-chemischen Methoden nachgewiesen werden konnte, lässt sich A' quantitativ in A umwandeln. Dass diese Umwandlung von A' in A unter dem Einfluss erhöhter Temperatur sehr rasch erfolgt, geht auch daraus hervor, dass, wenn A' in eine kochende alkoholische Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin eingetragen wird, nur das entsprechende Hydrazon von A entsteht.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von A'.

Die Darstellung von A' aus A wurde bereits in der Dissertation von K. Rast¹⁾ beschrieben, worauf wir hier verweisen möchten.

A' lässt sich in guter Ausbeute auch durch fraktionierte aseptische²⁾ Krystallisation aus Benzol gewinnen. Es wurde eine Probe A in Benzol gekocht und die Lösung von un-

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

²⁾ Bei diesen Versuchen begann die Krystallisation stets in der Mitte des Tropfens und endete am Rand.

gelöstem A abfiltriert, die Lösung wurde im Thermostaten bei 35° über Nacht stehen gelassen und dann vom ausgeschiedenen A (mit wenig A') abgetrennt. Die Mutterlauge wurde nun auf 8—10° abgekühlt, worauf die Hauptmenge des Tetrabenzoyl-äthylens als A' ausfiel.

Auch durch Verdünnen der abgekühlten Mutterlauge mit Petroläther liess sich A' ausfällen.

Weiter lässt sich aus Dioxan oder CCl₄ A' gewinnen. Es wurden Proben von A in Dioxan, resp. CCl₄ bei 25° längere Zeit (2—3 Stunden) geschüttelt und dann aus den klaren, abfiltrierten Lösungen durch Zugabe von Petroläther A' ausgefällt.

C ₃₀ H ₂₀ O ₄	Ber. C	81,06	H	4,54%
aus CS ₂	Gef. „	81,02	„	4,68%
aus Benzol	Gef. „	80,95	„	4,62%

2. Umwandlung von A' in A.

a) Quantitative Messungen: Es wurden A'-Proben durch Erhitzen auf 200° in A umgewandelt und mit analog behandelten, sowie auch mit nur entsprechend eingewogenen A-Proben verglichen. Über die mit der photoelektrischen Zwei-Zellenanordnung¹⁾ ausgeführten Extinktionsmessungen bei der Hg-Linie 366 mμ orientiert folgende Tabelle:

Substanz	Einwaage	E gemessen	E auf 6 mg berechnet	Mittelwert
A' geschmolzen	6,000 mg	0,2303	0,2303	
A' „	6,000 mg	0,2289	0,2289	
A' „	6,120 mg	0,2347	0,2301	
A' „	5,997 mg	0,2301	0,2303	
A' „	5,924 mg	0,2257	0,2287	
A' „	5,980 mg	0,2287	0,2295	0,2296
A geschmolzen	6,020 mg	0,2303	0,2296	
A „	6,010 mg	0,2302	0,2298	
A „	6,000 mg	0,2278	0,2278	
A „	6,010 mg	0,2301	0,2297	0,2292
A	5,990 mg	0,2305	0,2309	
A	6,355 mg	0,2445	0,2309	
A	5,896 mg	0,2272	0,2278	
A	5,983 mg	0,2270	0,2277	
A	6,053 mg	0,2314	0,2294	0,2293

b) Qualitative Beobachtungen: Auch durch blosses Erwärmen (nicht bis zum Schmelzpunkt) lässt sich A' leicht in A umwandeln. Es wurden zwei getrennte Versuchsreihen ausgeführt. Wir erwärmten A' mit A geimpft und A' ungeimpft in Thermostaten auf verschiedene Temperaturen. Die erwärmten Proben wurden dann im einen Falle mit den entsprechenden, nicht erwärmten, aber ebenfalls geimpften Blindproben zusammen belichtet und so die Umwandlung von A' in A als Funktion der Temperatur sichergestellt. Die ungeimpften Proben wurden nach der Erwärmung direkt belichtet. Es wurde eine Umwandlung von A' in A bis auf eine Badtemperatur von 45° herunter

¹⁾ v. Halban, H. und Siedentopf, K., Z. physikal. Ch. **100**, 208 (1922); Kortüm, C. und v. Halban, H., Z. physikal. Ch. [A] **170**, 212 (1934); Keller, H. und v. Halban, H., Helv. **27**, 702 (1944).

festgestellt und zwar unabhängig, ob geimpfte oder ungeimpfte Proben von A' erwärmt wurden. Über die zur merkbaren Umwandlung benötigte Zeit gibt nachfolgende Tabelle Aufschluss.

Temperatur im Thermostaten	Dauer der Erwärmung
86°	1 Tag
75°	2 Tage
66°	2 Tage
53°	6 Tage
45°	14 Tage
20°	28 Tage ohne Umwandlung

3. Löslichkeitsbestimmungen von A, resp. A'.

Die zu den Löslichkeitsbestimmungen von A, resp. A' verwendeten Proben wurden im Achatmörser fein pulverisiert und durch ein engmaschiges Haarsieb gesiebt.

a) **Quantitative Bestimmungen:** Es wurden Proben von A, resp. A' in Alkohol suspendiert und in einem verschlossenen lichtdichten Gefäß zwei Stunden im Thermostaten bei 25° geschüttelt. Hierauf wurden diese Proben filtriert, und in einem abgemessenen Volumen der Lösung wurde nach dem Abdunsten des Lösungsmittels der gelöste A-, resp. A'-Anteil bestimmt.

Bei 25° löst sich in Alkohol

9,2 mg A/10 cm³ Lösung und 7,6 mg A'/10 cm³ Lösung

9,0 mg A/10 cm³ Lösung und 7,2 mg A'/10 cm³ Lösung

8,4 mg A/10 cm³ Lösung und 6,8 mg A'/10 cm³ Lösung

Weitere quantitative Löslichkeitsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln ergaben Resultate, aus denen geschlossen werden konnte, dass die Umwandlung von A in A' während des Versuches bereits eingesetzt hatte.

b) **Qualitative Beobachtungen:** Es wurden Krystallgemenge (1:1) von A und A' (fein pulverisiert wie oben angeführt) auf einer Glasfilternutsche mit Lösungsmitteln (25°) ausgewaschen, abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen. Der trockene Rückstand wurde dann belichtet, um festzustellen, welche der beiden Formen ausgewaschen wurde. Diese Proben wurden so oft ausgewaschen, bis nur noch eine Form übrig blieb. Nachfolgende Tabelle orientiert über die auf diese Art erkannten Löslichkeitsverhältnisse von A und A'.

Lösungsmittel	Leichter lösliche Form
Benzol	A'
Dioxan	A'
Aceton	A'
Alkohol	A
Schwefelkohlenstoff . .	A
Tetrachlorkohlenstoff .	A

3. Belichtungsversuche mit A und A' in CCl₄.

Zur Belichtung haben wir Lösungen von A und A' (möglichst gleiche Konzentration) auf folgende Art hergestellt. Proben von A, resp. A' (5—6 mg) wurden in dünnwandige Reagensgläser (Jenaer-Glas) eingewogen und in 10 cm³ CCl₄ gelöst, worauf die

Reagensgläser zugeschmolzen wurden. Diese möglichst rasch hergestellten A-, resp. A'-Lösungen wurden sofort in genau definiertem Abstand unter einer Hg-Philoralampe (aufgeschnittene Lampe) während einer Stunde belichtet. Nach der Belichtung wurden die Reagensgläser aufgeschnitten und aus den belichteten Lösungen durch entsprechende Verdünnung mit CCl₄ die zur Extinktionsmessung benötigte Konzentration hergestellt.

Weitere A/A'-Lösungen wurden nach ihrer Herstellung 24 Stunden im Dunkeln aufbewahrt und erst dann belichtet und in der gleichen Art die Lichtabsorption gemessen.

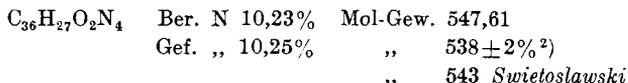
Schliesslich wurden A/A'-Lösungen nach ihrer Herstellung in zugeschmolzenem Glas 5 Minuten auf 60° erwärmt und, nachdem die Lösungen sich wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hatten, belichtet.

Über die Messresultate dieser Versuchsreihe orientiert nachfolgende Tabelle. Die Konzentrationen der A- und A'-Lösungen wurden derart eingestellt, dass die gemessenen Extinktionen unmittelbar miteinander verglichen werden konnten, die Messungen wurden mit der photoelektrischen Zwei-Zellenanordnung¹⁾ bei der Hg-Linie 366 mμ ausgeführt.

Versuchsanordnung	E gemessen (d = 2 cm) Hg 366 mμ	
	A	A'
A/A' in CCl ₄ sofort	0,2762	0,3834
nach der Herstellung	0,2687	0,3840
belichtet und gemessen	0,2007	0,3882
	0,2579	0,3700
A/A' in CCl ₄ auf 60°	0,3332	0,3366
erwärmt usw.	0,3366	0,3358
	0,3405	0,3383
A/A' in CCl ₄ 24 Stunden	0,2056	0,2027
im Dunkeln aufbewahrt,	0,2806	0,2832
dann belichtet usw.	0,2812	0,2801

4. Darstellung der Phenylhydrazinderivate von A und A'.

1 g A wurde in 25 cm³ Alkohol suspendiert, dann 2,5 cm³ Phenylhydrazin in 2,5 cm³ 50-proz. Essigsäure zugegeben und vier Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die abfiltrierte klare Lösung wurde mit Wasser versetzt bis zur Ausflockung des Hydrazons. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Hellrote Krystalle vom Smp. 108—110°.



A' wurde in analoger Weise wie A mit Phenylhydrazin umgesetzt. Wir erhielten tiefbraunrote Krystalle, doch ist es uns bis heute nicht gelungen, ein gut definiertes Präparat darzustellen (die Versuche zur Darstellung werden fortgesetzt). Wir verzichteten deshalb vorläufig auf eine Wiedergabe von C-, H-, N- und Molekulargewichtsbestimmungen.

¹⁾ 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).

²⁾ Mit Tetrabrommethan als Lösungsmittel.

Ein weiteres Derivat konnte auf folgende Weise hergestellt werden. 1 g A' wurde in 100 cm³ Alkohol suspendiert, dann eine Mischung von 2 cm³ Phenylhydrazin und 2 cm³ 50-proz. Essigsäure zugegeben. Unter öfterem Schütteln wurde die Lösung 2 × 24 Stunden stehen gelassen. Aus der filtrierten Lösung wurde das Hydrazon mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Grüne Kristalle vom Smp. 106°. Wird A in der gleichen Weise mit Phenylhydrazin umgesetzt wie in der obigen Vorschrift A', so erhält man dasselbe Phenylhydrazinderivat von A wie beim Arbeiten mit der ersten Darstellungsmethode. Mischsmp. mit Hydrazon von A = 98°.

$C_{36}H_{27}O_2N_4$ Ber. N 10,23% Mol.-Gew. 547,61
 Gef. „ 10,13% „ 539 ± 2%¹⁾; 545 ± 1%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 spez. vermerkt.

Sämtliche Absorptionsspektren wurden mit einer Anordnung, die in den Arbeiten von *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*; *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*⁵⁾ beschrieben worden ist (vergl. auch Diss. von *B. Szigeti*⁶⁾, aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden absoluter Alkohol, Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Während der käufliche Alkohol genügend spektral-rein war, mussten Dioxan und CCl₄ gereinigt werden (vergl. *H. v. Halban* und *M. Litmanowitsch*⁷⁾ und *K. Hess* und *H. Fram*⁸⁾, sowie *Schmitz-Dumont*⁹⁾).

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

Den *Frl. U. Lauchenauer*, *G. Fleckenstein* und *C. Ebnöther* sind wir für ihre experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

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

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.

März 1945.

¹⁾ Mit Tetrabrommethan als Lösungsmittel.

²⁾ Mit Cyclopentadecanon als Lösungsmittel.

³⁾ *Keller*, *H.* und *v. Halban*, *H.*, *Helv.* **27**, 1439 (1944).

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

⁵⁾ *v. Halban*, *H.*, *Kortüm*, *G.* und *Szigeti*, *B.*, *Z. El. Ch.* **42**, 628 (1936); *v. Halban*, *H.* und *Litmanowitsch*, *M.*, *Helv.* **24**, 44 (1940).

⁶⁾ *Szigeti*, *B.*, Diss. Zürich (1937).

⁷⁾ *v. Halban*, *H.* und *Litmanowitsch*, *M.*, *Helv.* **26**, 771 (1943).

⁸⁾ *Hess*, *K.* und *Fram*, *H.*, *B.* **71**, 2627 (1938).

⁹⁾ *Schmitz-Dumont*, *W.*, *Ch. Z.* **21**, 511 (1897).