

30. Francis R. Japp und N. H. J. Miller: Ueber Additions- und Condensationsverbindungen der Diketone mit Ketonen. II. (Eingegangen am 19. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

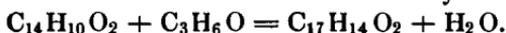
II. Benzil und Aceton.

Bei der Einwirkung einer wässrigen Kalilösung auf eine Mischung von Benzil und Aceton haben wir 3 verschiedene Verbindungen erhalten können.

a) Durch Einwirken einer kleinen Menge Kali auf Benzil, das in einem Ueberschuss von Aceton gelöst ist, entsteht die Additionsverbindung Acetonbenzil:



b) Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali bei sonst gleichen Bedingungen bildet sich ein Condensationsprodukt von 1 Molekül Benzil mit 1 Molekül Aceton — Dehydracetonbenzil:



c) Durch Einwirkung einer geringen Menge Kali auf Aceton, das mit einem Ueberschuss von Benzil versetzt ist, entsteht ein Condensationsprodukt von 2 Molekülen Benzil mit 1 Molekül Aceton:



Diese Verbindung wird Dehydracetondibenzil genannt.

Acetonbenzil.

50 g fein gepulvertes Benzil wurden mit 30 g Aceton¹⁾ in einen Kolben gebracht und sodann $\frac{1}{2}$ ccm concentrirte Kalilösung (spec. Gew. 1.27) zugegossen. Der Kolben wurde dann verkorkt und umgeschüttelt, bis das Benzil gänzlich gelöst war, wozu ungefähr eine Stunde erforderlich war. Die Flüssigkeit nahm dabei eine röthliche Farbe an. Sollte nach 2- bis 3tägigem Stehen kein Zeichen einer Krystallisation bemerkbar sein, so nimmt man einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, lässt ihn an der Luft erstarren und bringt die so erhaltene krystallinische Substanz wieder zu dem Inhalt des Kolbens. Man lässt es dann wiederum so lange stehn, als die Ausscheidung von Krystallen fort dauert; ein Process, der in ungefähr einer Woche

¹⁾ Die Anwendung von Aceton, das mittelst der Bisulfitverbindung gereinigt ist, bleibt bei dieser Reaction unerlässlich, nicht nur um ein gutes Resultat zu erzielen, sondern um überhaupt etwas zu erhalten. Aceton, das z. B. in der Weise gereinigt wurde, dass man es mehrmals mit einem Le Bel-Henninger-Apparat fraktionirte und welches einen constanten Siedepunkt hatte, gab kaum etwas von dieser Verbindung; und verschiedentliche gekaufte Proben, angeblich aus der Bisulfitverbindung dargestellt, gaben nur harzige Produkte, aus denen nichts Bestimmtes erhalten werden konnte.

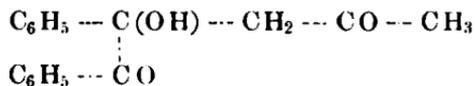
vollständig fertig ist. Bevor man den noch flüssigen Theil von den Krystallen abgiesst, ist es vortheilhaft, den Kolbeninhalt einige Zeit durch Eis abzukühlen. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt sind, werden sie mit einer geringen Menge Aether (der frei von Alkohol sein muss, da alkoholisches Kali die Verbindung angreift), ausgewaschen und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten der Lösung erhält man die Verbindung in grossen, farblosen, viereckigen, centimeterdicken Prismen, mit flachen Enden und gewöhnlich abgestumpften Ecken. Sie scheidet sich aus einer heissen alkoholischen Lösung beim Abkühlen in kleinen glänzenden Krystallen ab. Sie ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Sie schmilzt bei 78°. Wird die gepulverte Substanz über Schwefelsäure getrocknet, so wird sie elektrisch.

Eine weitere Menge der Substanz kann man aus der öligen Mutterlauge erhalten, aber es wurde für vortheilhafter befunden, diese mit einem Ueberschuss einer starken Kalilösung zu behandeln, wodurch man die Condensationsverbindung Dehydracetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2$ (siehe unten) gewinnt, welche wegen ihrer geringeren Löslichkeit leichter gereinigt werden kann.

Analysen der Substanz gaben Resultate, die mit der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ übereinstimmen.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.11	75.76	75.91 pCt.
H	5.97	6.01	6.11 »

Die Substanz ist deshalb eine Additionsverbindung von gleichen Molekülen Aceton und Benzil. Nach der von uns gewählten Bezeichnungsweise erhält sie den Namen Acetonbenzil. Ihre Constitution lässt sich durch die Formel



ausdrücken.

Beim Erhitzen auf ungefähr 200° zerfällt sie in Aceton und Benzil. Durch einen quantitativ ausgeführten Versuch überzeugten wir uns, dass diese Zersetzung eine ganz glatte ist.

Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure liefert sie Benzoësäure und Essigsäure. Der Versuch wurde ausgeführt, weniger um Licht auf die Constitution der Verbindung zu werfen, als um deren Verhalten oxydirenden Agentien gegenüber mit demjenigen des Dehydracetonbenzils (siehe unten) zu vergleichen.

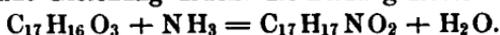
Einwirkung von Ammoniak auf Acetonbenzil. — 20 g der Verbindung wurden in Aether aufgelöst und die Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Eine Abscheidung von Krystallen

begann während des Einleitens, und beim nachherigen Stehen vermehrte sich die Menge der Substanz. Die Flüssigkeit wurde abgossen und der Rückstand mit Aether ausgewaschen. Die Substanz wurde nochmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich in Gruppen von kleinen farblosen Krystallplättchen ausschied. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°. Beim Schmelzen wird die Substanz roth und entwickelt Gas. Die Krystalle nehmen (lange der Luft ausgesetzt) auch eine schwach nelkenrothe Färbung an. Mit Salzsäure oder Oxalsäure sondern sie eine rothe Harzmasse ab.

Die Analyse gab Zahlen, die mit der Formel $C_{17}H_{17}NO_2$ übereinstimmen:

Ber. für $C_{17}H_{17}NO_2$	Gefunden
C 76.40	76.35 pCt.
H 6.37	6.60 »
N 5.24	5.30 »

Die folgende Gleichung drückt die Bildung dieser Verbindung aus:



Die Entstehung von Acetonbenzilimid, wie sie genannt werden wird, entspricht der von Acetonphenanthrenchinonimid (Japp und Streatfeild)¹⁾.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetonbenzil. — Um die Gegenwart der beiden Carbonylgruppen im Acetonbenzil nachzuweisen, liessen wir Hydroxylamin darauf einwirken; es gelang uns jedoch nur einen Hydroxylaminrest einzuführen. Seit der Ausführung des betreffenden Versuchs hat Ceresole²⁾ gezeigt, dass, wenn eine Dicarbonylverbindung mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren soll, die Carbonylgruppen direkt mit einander verbunden sein müssen.

Die Hydroxylaminverbindung wird durch Zusatz von einer concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, welche zuerst mit Natriumcarbonat versetzt worden ist, zu einer alkoholischen Lösung von Acetonbenzil erhalten. Salzsaures Hydroxylamin allein bewirkt durch die freiwerdende Salzsäure totale Verharzung. Die Substanz wird durch Wasser gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in kleinen, farblosen, bei 146° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Sie ist auch in kochendem Benzol mässig löslich, wenig löslich in Aether.

Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{17}H_{17}NO_3$:

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden
C 72.08	71.85 pCt
H 6.01	6.12 »
N 4.95	5.10 »

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XVII, 812.

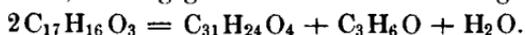
Einwirkung von Kalilauge auf eine Lösung von Acetonbenzil in Aether. — Eine kleine Menge der Verbindung wurde in Aceton aufgelöst und mit einem Ueberschuss einer concentrirten Kalilösung (spec. Gew. 1.27) zersetzt. Nachdem die Lösung, die sehr dunkel gefärbt war, einen Tag gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Substanz wurde getrocknet und dann aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Sie wurde so in gelben, bei 117° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich als Dehydracetonbenzil ($C_{17}H_{16}O_3$) erwiesen (siehe unten). Die Reaction ging dabei vor sich nach der Gleichung:



und es war keine Diacetonverbindung entstanden wie bei der entsprechenden Phenanthrenchinonreaction.

Einwirkung verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Acetonbenzil. — 4—5g der Verbindung wurden in so viel Alkohol aufgelöst als nöthig war, um die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung zu erhalten und 5 Tropfen concentrirter alkoholischer Kalilauge hinzugefügt und wurde sodann in einem verkorkten Kolben stehen gelassen. Die Lösung nahm eine hellrothe Farbe an, und farblose, glänzende Krystalle setzten sich an den Seiten des Kolbens an. Diese wurden mit Alkohol gewaschen und so oft aus Benzol umkrystallisirt, bis der constante Schmelzpunkt $194-195^{\circ}$ erreicht war. Eine Analyse führte zur Formel $C_{31}H_{24}O_5$.

Die Verbindung ist identisch mit Dehydracetontribenzil (siehe unten). Die Reaction, bei welcher sie gebildet wird, ist verschieden von der von alkoholischer Kalilauge mit Acetonphenanthrenchinon (vergl. diese Berichte XVII, 2829), insofern als bei der Chinonverbindung nur Aceton, hier dagegen Aceton und Wasser ausgeschieden wird:



Dehydracetonbenzil.

100g reines Aceton, 150g fein gepulvertes Benzil und 1ccm Kalilauge (spec. Gew. 1.27) wurden in einen Kolben eingeführt und geschüttelt, bis das Benzil aufgelöst war; darauf wurden 20—30ccm Kalilauge zugesetzt und das Ganze blieb nach tüchtigem Schütteln einen Tag stehen. Am Schlusse dieser Zeit war die auf der Oberfläche der Kalilauge schwimmende Schicht von Aceton und Benzil erstarrt. Der feste Kuchen wurde gepulvert, mit wenig Aether gewaschen und das so erhaltene gelblichgraue Produkt aus heissem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 147° constant war. Die alkoholische Lösung scheidet die Verbindung in grossen, canariengelben Prismen aus. Aus Benzol wird sie in Büscheln von gelben Nadeln erhalten.

Die gelbe Farbe liess sich nicht durch Thierkohle entfernen. Bei einem später zu beschreibenden Oxydationsversuche jedoch erhielten wir neben dem Oxydationsprodukt einen Theil der ursprünglichen Substanz, und zwar in farblosem Zustande, wieder. Dabei war der Schmelzpunkt auf 149° gestiegen. Bei der Analyse, welche zur Formel $C_{17}H_{14}O_2$ führte, ergab die farblose Substanz etwas schärfere Zahlen als die gelbe:

Berechnet für		Gefunden			
$C_{17}H_{14}O_2$		I.	II.	III.	IV.
C	81.60	81.21	81.31	81.57	81.61 pCt.
H	5.60	5.80	5.74	5.74	5.77 »

Die Analysen I. und II. wurden mit der gelben Substanz, III. und IV. mit der farblosen gemacht.

Die Bildung der Verbindung wird ausgedrückt durch die Gleichung:

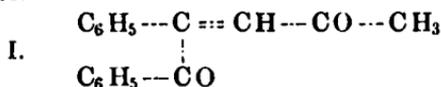


Aller Wahrscheinlichkeit nach wird Acetonbenzil als Mittelprodukt gebildet. Die Umwandlung von Acetonbenzil in die obige Verbindung ist schon beschrieben worden. Da die neue Verbindung aus Acetonbenzil durch Entziehung eines Moleküls Wasser abgeleitet wird, soll ihr der Name Dehydroacetonbenzil gegeben werden. Es ist bemerkenswerth, dass diese Wasserabspaltung nicht mittelst Essigsäureanhydrid bewirkt werden kann.

Was die Constitution von Dehydroacetonbenzil betrifft, so würde es die natürlichste Annahme sein, es als analog mit dem Claisen- und Ponder'schen Benzalaceton¹⁾ zu betrachten:

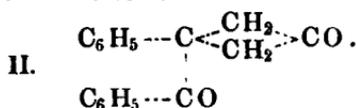


welche durch die Condensation von Benzaldehyd mit Aceton, unter dem Einfluss von verdünntem Aetznatron erhalten wird. Von diesem Standpunkte aus würde es ein Benzoylderivat von Benzalaceton sein und die Formel:



besitzen.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Brom und oxydirende Agentien ist jedoch ganz unverträglich mit dieser Anschauung. Ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien kann am besten erklärt werden, wenn wir annehmen, dass sie eine geschlossene Kette enthaltende Verbindung ist von der Formel:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 223, 138.

Einwirkung von Brom auf Dehydroacetonbenzil. — Bei der Einwirkung von Brom auf diese Substanz in Chloroformlösung verschwand die Farbe des Broms anfangs nicht. Bald entwickelten sich Dämpfe von Bromwasserstoff, und es schied sich eine krystallinische Substanz aus. Mit Chloroform gewaschen und dann analysirt, ergab dieselbe für Brom eine Zahl, welche auf eine unreine Monobromverbindung schliessen liess. (Gefunden $[\text{Br } 26.22$; berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_3$ 24.21 pCt.) Die Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wobei sie in feinen, farblosen, bei 172° unter Schwärzung schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Eine Brombestimmung der so gereinigten Substanz ergab die mit der obigen Theorie gut stimmende Zahl: Br 24.10 pCt.

Eine Verbindung, welcher die Formel I. zukommt, sollte der Analogie mit Benzalaceton und mit anderen, von Claisen dargestellten Substanzen nach ein Dibromid liefern.

Oxydation von Dehydracetonbenzil.

20 g der gelben Verbindung wurden in Eisessig gelöst und allmählig mit einem gleichen Gewicht Chromsäure (auch in Eisessig gelöst) versetzt. Das Gemisch, welches sich etwas erwärmte, wurde schliesslich eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, um die Reaktion zu vollenden. Es wurde dann in Wasser gegossen und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumcarbonat geschüttelt um Säuren zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers wurde etwas unangegriffene Substanz erhalten und zwar, wie schon oben erwähnt, in farblosem Zustand.

Die Natriumcarbonatlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers im Wasserbade blieb eine neue in Essigsäure gelöste organische Säure zurück. Beim Stehenlassen im Exsiccator über Kalk schied die Lösung fast farblose Krystalle der Säure aus, während etwas Benzoësäure, welche gebildet worden war, in der Lösung blieb. Die Säure wurde aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bis sie constant bei 152° schmolz. Etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt spaltet sie Kohlensäure ab. Sie löst sich leicht in kochendem Benzol und beim Abkühlen der Lösung scheidet sie sich in Büscheln von farblosen Nadeln fast gänzlich aus. Im kochenden Wasser ist sie sehr schwer löslich.

Die Analyse führte zur Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.59	75.44	75.44 pCt.
H	5.51	5.61	5.59 »

Ein Silbersalz wurde durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Es bildet ein weisses Pulver. Das trockne Salz ist sehr elektrisch. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3Ag$	Gefunden
C 53.18	52.92 pCt.
H 3.60	3.64 »
Ag 29.92	29.90 »

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure scheidet es sich in flachen, farblosen Prismen von der Formel $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$ aus. Das Krystallwasser entweicht bei 100° .

Ber. für $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 5.30	5.22 pCt.

Ber. für $(C_{16}H_{13}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 21.30	21.09 pCt.

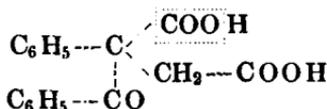
Die Bildung dieser Säure aus Dehydracetonbenzil lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

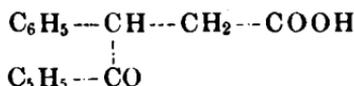
Wenn man nun annimmt, dass Dehydracetonbenzil die durch die Formel (1) dargestellte Constitution hat, so ist es sehr schwer, daraus die Bildung einer Säure der Formel $C_{16}H_{14}O_3$ zu erklären. Man müsste nämlich annehmen, dass die am Ende der Kette befindliche Methylgruppe ganz wegoxydirt, die Carbonylgruppe in Carboxyl umgewandelt wird, und dass die zwei ungesättigten Kohlenstoffatome bei Gegenwart von starken Oxydationsmitteln Wasserstoff aufnehmen, um gesättigt zu werden.

Wenn man dagegen Formel (2) annimmt, ist die Bildung der Säure leichter zu erklären. Durch Trennung der Carbonylgruppe von einer der Methylgruppen und durch Umwandlung dieser getrennten Gruppen in Carboxyle würde eine Säure von der Formel



erhalten werden. Diese Säure ist eine zweibasische Ketonsäure. Es ist eine bekannte Thatsache, dass diese Säuren gemäss der Klasse, zu der sie gehören, an Beständigkeit sehr verschieden sind. Beständig sind jene Ketonsäuren, in deren Carbonyl- und Carboxylgruppe direkt vereint, (wie in Brenztraubensäure) oder in denen Carbonyl und Carboxyl an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind (wie in β -Acetyl-

propionsäure); unbeständig sind diejenigen, in denen Carboxyl und Carbonyl an dieselben Kohlenstoffatome gebunden sind wie z. B. in dem Falle von Acetessigsäure: solche Säuren geben leicht Kohlensäure ab und lassen ein Keton zurück. Eine Säure, welche die obige Formel besitzt, würde als zweibasische Säure die Eigenschaften von zwei der obengenannten Klassen haben; sie würde in Rücksicht auf die Carboxylgruppe, welche an dasselbe Kohlenstoffatom wie die Benzoylgruppe gebunden ist, unbeständig sein, dagegen beständig in Rücksicht auf die andere Carboxylgruppe. Unter den Bedingungen des Versuchs würde die Säure von der ersten dieser Carboxylgruppen (wie in der Formel gezeigt) Kohlensäure abspalten und die einbasische Säure



liefern.¹⁾ Diese Säure wäre β -Benzoylhydrozimmtsäure.

Wir müssen aber ausdrücklich hervorheben, dass die Versuche, welche wir zur Bestätigung der obigen Constitution für die Säure bis jetzt ausgeführt haben, negative Resultate lieferten. Es gelang uns z. B. nicht, aus der Säure durch Reduktion mit Natriumamalgam ein Lakton zu gewinnen, da die Säure unter diesen Bedingungen sich nicht reduciren lässt. Ebenso wenig konnten wir mit Hydroxylamin die Carbonylgruppe nachweisen, da die Säure weder mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin eine Isonitrosoverbindung liefert.

Da ein Dehydracetonbenzil von der Formel I bei der Oxydation neben Benzoësäure auch Essigsäure liefern müsste, so schien es uns von Wichtigkeit nachzuweisen, dass letztere Säure dabei nicht entsteht. Wir oxydirten deshalb die Substanz mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, konnten aber in der That keine Spur von Essigsäure erhalten. Acetoubenzil, wie oben erwähnt, liefert bei derselben Behandlung reichlich Essigsäure.

Dehydraceton dibenzil.

50 g feingepulvertes Benzil wurden in einem Kölbchen mit 20 g reinem Aceton versetzt und $\frac{1}{2}$ ccm Kalilösung (sp. Gew. 1.27) zugegeben. Das ganze wurde geschüttelt, bis sich alles Benzil gelöst hatte. Nach 24 Stunden langem Stehen wurde der beinahe feste Inhalt des Kolbens mit Aether geschüttelt. Eine kleine Quantität Acetoubenzil ging in Lösung und ein schwer lösliches weisses, kristal-

¹⁾ Ein ganz analoger Fall ist die Bildung von β -Acetylpropionsäure aus Acetylbernsteinsäure unter Kohlensäureabspaltung, wenn Acetylbernsteinsäure-ester mit Salzsäure gekocht wird.

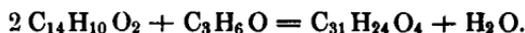
linisches Pulver blieb zurück, welches mit Aether gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde, bis es constant bei 194—195° schmolz.

Ausser Acetonbenzil enthielt das ätherische Filtrat eine unkrystallisirbare Substanz, welche jedoch beim weiteren Behandeln mit Kalilauge in die oben genannte, schwer lösliche krystallinische Verbindung umgewandelt werden konnte.

Analysen ergaben Zahlen, welche mit der Formel $C_{31}H_{24}O_4$ übereinstimmen.

Ber. für $C_{31}H_{24}O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80.87	80.40	80.32	80.27 pCt.
H	5.21	5.30	5.21	5.30 »

Die Verbindung ist identisch mit der, welche durch Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge auf Acetonbenzil erhalten wird.¹⁾ Ihre Bildung findet durch Entziehen von 1 Mol. Wasser aus 2 Molekülen Benzil und 1 Mol. Aceton statt nach der Gleichung:



Sie wird daher Dehydracetondibenzil genannt.

Dehydracetondibenzil ist in kaltem Alkohol fast unlöslich; selbst kochender Alkohol löst es nur wenig. Das beste Lösungsmittel ist kochendes Benzol, aus dem es bei langem Stehen in gut ausgebildeten farblosen Krystallen ausgeschieden wird. Aus der alkoholischen Lösung krystallirt es mit 1 Mol. Krystallalkohol, welchen es erst bei 120° abgiebt.

Eine Bestimmung von Krystallalkohol wurde mit folgendem Resultat gemacht:

Ber. für $C_{31}H_{24}O_2, C_2H_6O$		Gefunden
C_2H_6O	9.09	9.21 pCt.

III. Benzil und Acetophenon.

Acetophenonbenzil.

Gleiche Moleküle Acetophenon und fein gepulvertes Benzil wurden mit überschüssiger starker Kalilauge (spec. Gew. 1.27) geschüttelt und nachher stehen gelassen. Nach einigen Tagen erstarrte die organische Substanz, welche dann gepulvert und mit Wasser gewaschen wurde. Bei der Behandlung mit Aether ging fast Alles in Lösung und es blieb nur ein gelbes Pulver zurück, welches sich als das später zu beschreibende Dehydracetophenonbenzil herausstellte. Bei der freiwilligen Verdunstung hinterliess die ätherische Lösung grosse farblose

¹⁾ Die so erhaltene Verbindung ergab bei der Analyse: C 80.62 und H 5.19 pCt.

schiefe Prismen, welche bei 102° constant schmolzen. Die Mutterlauge ergab eine zweite, aber mit unverändertem Benzil verunreinigte Menge dieser Krystalle. Aus heissem Alkohol lässt sich die Substanz ebenfalls gut umkrystallisiren. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt spaltet sie Acetophenon, welches durch den Geruch erkannt wurde, ab.

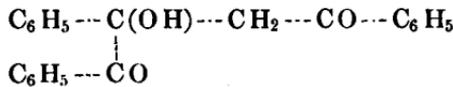
Die analytischen Zahlen stimmten zur Formel $C_{22}H_{18}O_3$:

Ber. für $C_{22}H_{18}O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.75	79.70 pCt.
H	5.45	5.64	5.60 »

Die Bildung dieser Verbindung aus Acetophenon und Benzil lässt sich durch die Gleichung



ausdrücken, und es würde derselben die Constitution



und der Name Acetophenonbenzil zukommen.

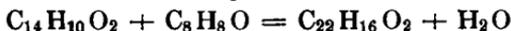
Dehydracetophenonbenzil.

Acetophenon, Benzil und starke Kalilauge wurden, wie im vorigen Versuch zusammengebracht, das Gemisch aber auf dem Wasserbad erwärmt bis das ganze Benzil geschmolzen war, und darauf einige Stunden an einen warmen Ort gestellt, um ein Wiedererstarren des Benzils zu vermeiden, wobei auch von Zeit zu Zeit tüchtig geschüttelt wurde. Nachher wurde erkalten gelassen. Die organische Substanz erstarrte zu einem festen Kuchen, welcher wie im vorigen Versuch behandelt wurde. Diesmal enthielt der ätherische Auszug nur unverändertes Benzil neben einer Spur eines rothen Oels. Kein Acetophenonbenzil hatte sich gebildet. Das vom Aether nicht Gelöste wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei es in Büscheln von flachen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 129° erhalten wurde. Die Substanz ist in Aether und in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Bei der Analyse erhielten wir mit der Formel $C_{22}H_{16}O_2$ stimmende Zahlen:

Ber. für $C_{22}H_{16}O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	84.61	84.47	84.38 pCt.
H	5.13	5.25	5.38 »

Die Verbindung wird durch die Condensation von einem Molekül Benzil mit einem Molekül Acetophenon nach der Gleichung



gebildet und wird den Namen Dehydracetophenonbenzil erhalten.

Einwirkung von Brom auf Dehydracetophenonbenzil.

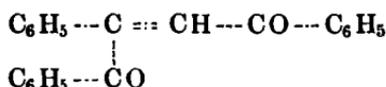
Die Substanz wurde in wenig Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom versetzt. Beim Stehen wurde die Farbe der Flüssigkeit heller, ohne jedoch ganz zu verschwinden, und es schieden sich grosse, wohlausgebildete Krystalle aus. Bromwasserstoffsäure entwickelte sich dabei nicht. Die Krystalle hatten eine röthliche Farbe und rochen schwach nach Brom, selbst nachdem sie mehrere Tage gestanden hatten, wobei sie auch undurchsichtig wurden. Da sie ohne Zersetzung nicht umkrystallisirt werden konnten, wurden die frisch-bereiteten Krystalle mit Chloroform gewaschen, kurze Zeit der Luft ausgesetzt, gepulvert und, nach zweistündigem Stehen über Schwefelsäure, analysirt. Eine Brombestimmung nach Carius ergab eine Zahl, welche etwas zu hoch für ein Tetrabromid war — eine ganz unerwartete Zusammensetzung.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_2Br_4$	Gefunden
Br 50.63	52.00 pCt.

Im Capillarröhrchen erhitzt, wird die Substanz bei 70° dunkel, bei 80° wieder hell und schmilzt zwischen 110 und 115° .

Das Brom in dieser Verbindung ist äusserst locker gebunden und entweicht im Exsiccator über Kalk beim längeren Stehen fast vollständig. Eine Probe, die mehrere Wochen so gestanden hatte, zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Dehydracetophenonbenzils.

Wir sind nicht im Stande eine genügende Erklärung für diese Bildung eines Tetrabromids zu geben. Ein Dehydracetophenonbenzil von der Formel



sollte ein Dibromid liefern; es ist aber denkbar das Letzteres eine Molekularverbindung mit einem zweiten Molekül Brom, ähnlich den bekannten Additionsverbindungen von Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoffsäure, eingehen könnte. Das Verhalten ist anomal; die Bildung der Verbindung aber macht es wahrscheinlich, dass Dehydracetophenonbenzil eine ungesättigte Verbindung ist, und die obige Formel bleibt bei dieser Auffassung die einzig wahrscheinliche.

Die Schmelzpunkte von Dehydracetophenonbenzil und Dehydracetophenonbenzil weisen ebenfalls darauf hin, dass diese beiden Verbindungen nicht zu derselben Klasse gehören. Während nämlich Acetophenonbenzil, als eine Verbindung, welche sich vom Acetonbenzil durch Ersetzen von Methyl durch Phenyl ableiten lässt, höher schmilzt als letztere Verbindung, schmilzt Dehydracetophenonbenzil 20° nie-

driger als Dehydracetonbenzil. Der hohe Schmelzpunkt des Dehydracetonbenzils beruht wohl auf der Gegenwart einer geschlossenen Kette in dessen Molekül — eine Constitution die im Obigen angenommen worden ist.

London, im Januar 1885. Normal School of Science.

31. C. Duisberg: Ueber die Bildung von *p*-Toluyl-*p*-methylimesatin aus Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Strassburg i/E.]

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure gelangte P. J. Meyer¹⁾ zu jener schönen Synthese des *p*-Toluyl-*p*-methylimesatins, welche seiner Meinung nach in folgender Weise verläuft:



»Anstatt des der Theorie nach zu erwartenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_2$, einer Diamidoessigsäure, womit bei der Verwendung von *o*-Toluidin²⁾ die Reaktion beendigt ist«, bildet sich zunächst auch hier eine solche Verbindung, »die dann in Folge eines sekundären Processes unter Abspaltung von Wasser und freiem Wasserstoff zu einem substituirten Imesatin führt«.

Da nun eine Entstehung von freiem Wasserstoff in Gegenwart der reduktionsfähigen Dichloressigsäure, und in Anbetracht der guten Ausbeute an Imesatin (bis gegen 70 pCt.) unerklärlich ist, so setzte ich Zweifel an die Richtigkeit der obigen Gleichung und führte Versuche aus, die meine Vermuthung bestätigten.

Von Herrn Carl Rumpf auf Schloss Sprath, dem ich mich für die freundliche Ermöglichung dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet fühle, und mit Erlaubniss des Herrn P. J. Meyer mit der Ausarbeitung dieser Reaktion beauftragt, gelangte ich durch Auffindung eines interessanten Zwischenprodukts zu dem Resultat, dass bei dieser Einwirkung kein Wasserstoff frei wird, sondern dass als erstes Einwirkungsprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O$ auftritt, der dann durch Oxydation des Sauerstoffs der Luft in das

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2261.

²⁾ Diese Berichte XVI, 926.