

Dibenzoyläpfelsaures Silber würde 38.85 pCt. Silber enthalten. Aus obigem Silbersalz konnte durch Behandlung mit Aethyljodid Dibenzoylfumarsäureester mit quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden.

Der Umstand, dass es nicht gelang, dibenzoyläpfelsaure Salze darzustellen, erweckte in uns die Vermuthung, dass in der Verbindung die 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Dibenzoylfumarsäure vorliegen könnte. Dagegen spricht jedoch, dass sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren der Säure aus wasserfreien Lösungsmitteln ihre Zusammensetzung nicht ändert und ferner ihr Verhalten in der Wärme. Eine abgewogene Menge der Säure wurde 3 Stdn. in vacuo auf 100° erhitzt. Die Gewichtsabnahme betrug 1.63 pCt. vom Gewicht der angewandten Substanz, während sich für eine Säure,  $C_{18}H_{12}O_6 + H_2O$ , 5.26 pCt. Wasserverlust berechnen. Nach dem Erhitzen konnte auch festgestellt werden, dass theilweise eine tief eingreifende Zersetzung stattgefunden hatte. Als dann das Erhitzen auf 100° im Vacuum weitere 7 Stdn. fortgesetzt worden war, hatte die Säure um 15.36 pCt. an Gewicht abgenommen. Zugleich war sie zum grössten Theil zersetzt worden. Trotzdem liess sich aus dem Rückstand durch Krystallisation aus Essigester-Ligroin ein Theil der Säure vollkommen unverändert zurückgewinnen. Dieses Verhalten spricht unseres Erachtens gegen die Annahme eines Krystallwassergehalts der Säure.

**633. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber die beiden stereoisomeren *symm.* Dibenzoyläthylene.**

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. December.)

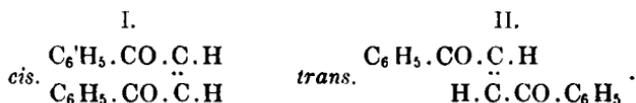
Wird Dibenzoyläpfelsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung) über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in ein Gemisch zweier Substanzen über, die keine sauren Eigenschaften mehr zeigen und beide dieselbe empirische Zusammensetzung, der Formel  $C_8H_6O$  entsprechend, besitzen. Die in überwiegender Menge entstehende, niedriger schmelzende Verbindung liefert bei der Reduction Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan); die aus der Analyse abgeleitete Formel  $C_8H_6O$  ist daher zu verdoppeln:



Ferner addirt die Substanz mit Leichtigkeit zwei Atome Brom unter Bildung einer gut krystallisirenden Verbindung  $C_{16}H_{12}Br_2O_2$  und 1 Mol.

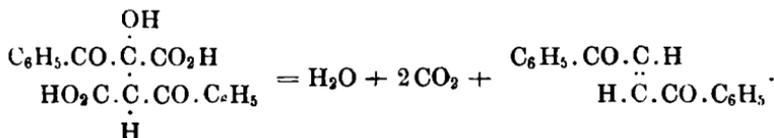
Anilin, wobei eine nicht basische Substanz  $C_{22}H_{19}O_2N$  entsteht, aus welcher durch Kochen mit Eisessig unter Abspaltung von Anilin das Ausgangsmaterial regeneriert wird. Mit Hydrazinhydrat in Eisessig erwärmt, liefert die neue Verbindung das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene 3.6-Diphenylpyridazin. Ihre chemische Constitution ergibt sich aus der Bildungsweise und dem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, Brom und Hydrazin. Die Substanz ist *symm.* Dibenzoyläthylen,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , der erste Repräsentant der ungesättigten  $\gamma$ -Diketone vom Typus  $R \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$ .

Der zweite, nur in geringer Menge entstehende isomere Körper giebt mit Hydrazinhydrat ebenfalls 3.6-Diphenylpyridazin und addirt auch Anilin. Das Additionsproduct ist identisch mit der aus dem Hauptproduct und Anilin entstehenden Substanz. Da aus Letzterer Dibenzoyläthylen zurückgewonnen werden kann, so ist damit auch ein Uebergang aus dem Nebenproduct in das Hauptproduct gegeben. Die beiden aus Dibenzoyläpfelsäure entstehenden Producte stellen daher die beiden raumisomeren Formen des Dibenzoyläthylens dar:

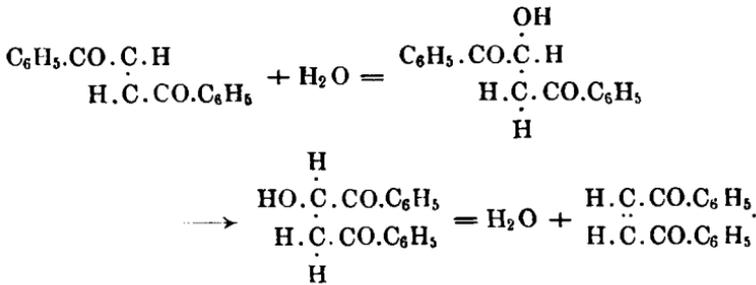


Da das in überwiegender Menge sich bildende Diketon mit Hydrazinhydrat erst in der Wärme und auch dann nur mit geringer Ausbeute 3.6-Diphenylpyridazin liefert, während das Isomere schon in der Kälte mit Hydrazin reagirt, so besitzt Letzteres die für die Ringbildung begünstigtere Configuration (Formel I), während dem Hauptproduct die Formel II zukommt.

Letztere Formel steht auch in Uebereinstimmung mit der Entstehung des Diketons aus Dibenzoyläpfelsäure:

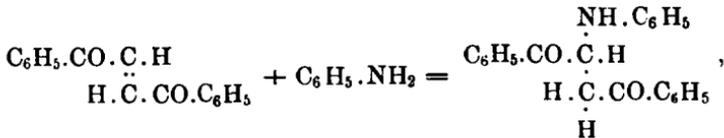


Dass daneben noch in geringer Menge auch das *cis*-Diketon gebildet wird, kann auf eine intermediär verlaufende Anlagerung der Elemente des Wassers an die *trans*-Form, Umlagerung und nachfolgende Wasserabspaltung zurückgeführt werden:



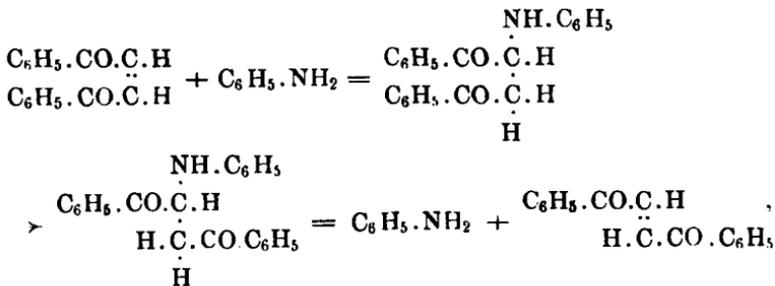
Ebenso lässt sich der Uebergang vom *cis*-Diketon über das Anilinadditionsproduct in *trans*-Dibenzoyläthylen unter der Annahme erklären, dass die Anilinverbindung Anilidodiphenacyl (Dibenzoylanilidoäthan) darstelle.

*trans*-Dibenzoyläthylen und Anilin geben Anilidodiphenacyl:

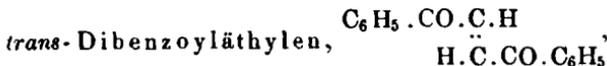


das bei Behandlung mit Essigsäure Anilin abspaltet unter Rückbildung des Diketons.

Die *cis*-Modification giebt mit Anilin ebenfalls ein Additionsproduct, das sich sofort in die stabilere, mit dem Additionsproduct aus der *trans*-Verbindung identische Configuration umlagert:



aus der, wie schon erwähnt, die fumaroide Diketonmodification gewonnen werden kann.



entsteht neben wenig der *cis*-Verbindung durch Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure. Der Process verläuft am glatteiten bei möglichst raschem Erhitzen. Das die Säure enthaltende Kölbchen wurde daher in ein schon auf 166° vorgewärmtes Oelbad eingetaucht. Das Schmelzen der Säure erfolgt bei 157—158°, wobei unter Aufschäumen

Wasser und Kohlensäure entweichen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung lässt man erkalten, wobei die rothe Schmelze zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Das *trans*-Dibenzoyläthylen krystallisirt in gelben Nadeln aus, während das als Nebenproduct vorhandene *cis*-Diketon in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wird Ersteres von geringen harzigen Beimengungen befreit. Die alkoholischen Mutterlaugen werden mit der von der ersten Krystallisation stammenden vereinigt und auf die *cis*-Verbindung verarbeitet (s. u.). Das *trans*-Dibenzoyläthylen krystallisirt in grossen, langen, intensiv gelb gefärbten, bei 111° schmelzenden Nadeln, die sich fast garnicht in Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, Benzol und Essigester, sehr leicht in Chloroform lösen. Die Ausbeute beträgt 50–60 pCt. der theoretischen Menge.

0.1714 g Subst.: 0.5119 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.46, » 5.27.

#### Reduction des *trans*-Dibenzoyläthylens.

Das Diketon wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub rasch zu Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan) reducirt. Der Process ist beendigt, wenn die ursprünglich intensiv gelbe Lösung farblos geworden ist. Man filtrirt hierauf rasch vom Zinkstaub ab und fällt das Reductionsproduct durch Zusatz von Wasser in weissen, krystallinischen Flocken, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die in weissen Nadeln krystallisirende Substanz zeigt alle Eigenschaften des Diphenacyls, nur der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger, bei 142–143°, anstatt bei 144–145° gefunden. Die Ausbeute an reinem Product betrug 30–40 pCt. der Theorie.

0.1725 g Subst.: 0.5082 g CO<sub>2</sub>, 0.0941 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.64, H 5.92.

Gef. » 80.36, » 6.10.

Mit Phenylhydrazin liefert die Verbindung das in weissen Nadeln krystallisirende Diphenylhydrazon<sup>1)</sup>, welches sich bei 170° zu bräunen beginnt und bei 179° schmilzt.

#### *trans*-Dibenzoyläthylen und Hydrazinhydrat.

Das Diketon wurde in Eisessig gelöst, Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss zugegeben und einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser schieden sich gelbe, glänzende Blättchen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Wir erhielten so farblose, bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 3056.

221—222° schmelzende, längliche Blättchen, die sich in jeder Hinsicht mit dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen 3.6-Diphenylpyridazin identisch erwiesen. Die Ausbeute betrug ungefähr 25 pCt. der theoretischen Menge.

0.1296 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{16}H_{12}N_2$ . Ber. N 12.06. Gef. N 12.12.

Dibenzoyläthylenbromid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ .  
(Dibenzoyldibromäthan),

entsteht durch Vermischen berechneter Mengen von *trans*-Dibenzoyläthylen und Brom, beide Componenten in Eisessig gelöst. Die Addition findet in der Kälte statt und geht rasch unter Entfärbung der Flüssigkeit vor sich. Nach kurzem Stehen beginnen weisse Kryställchen sich abzuscheiden, deren Menge stetig zunimmt. In der Mutterlauge bleibt nur ein unbedeutender Rest gelöst.

Das Dibromid ist auch in der Wärme ziemlich schwer in Alkohol, etwas leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform löslich. Es krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 178° schmolzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.217 g Sbst.: 0.3855 g  $CO_2$ , 0.0623 g  $H_2O$ . — 0.1793 g Sbst.: 0.1688 g Ag Br.

$C_{16}H_{12}Br_2O_2$ . Ber. C 48.48, H 3.05, Br 40.37.

Gef. » 48.46, » 3.21, » 40.09.

Dibenzoyl-anilido-äthan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .  
(Anilidodiphenacyl.)

1 Theil *trans*-Dibenzoyläthylen wurde in der 15-fachen Menge frisch destillirten Anilins durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die zuerst rothbraune Farbe der Lösung geht zuletzt in orange-gelb über. Nach einer Viertelstunde ist die Reaction beendet. Man giesst die erkaltete Lösung in viel verdünnte Salzsäure, wobei das Additionsproduct als braungelbe, bald krystallinisch werdende Masse ausfällt, welche durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Die Substanz krystallisirt in langen, dünnen, schwefelgelben Prismen vom Schmp. 138°, die sich fast garnicht in Ligroin und Aether, schwer in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform lösen.

0.1767 g Sbst.: 0.5208 g  $CO_2$ , 0.0958 g  $H_2O$  — 0.1408 g Sbst.: 5.6 ccm N (18.5°, 736 mm).

$C_{22}H_{19}NO_2$ . Ber. C 80.20, H 5.82, N 4.26.

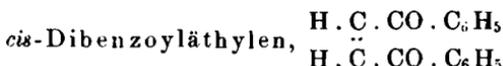
Gef. » 80.39. » 6.06, » 4.43.

Wie eingangs bemerkt wurde, entsteht in gleicher Weise dasselbe Dibenzoylanilidoäthan auch aus dem nachstehend zu beschreibenden *cis*-Dibenzoyläthylen.

0.1453 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 733 mm).

$C_{22}H_{19}NO_2$ . Ber. N 4.26. Gef. N 4.46.

Das Anilidodiphenacyl zerfällt bei viertelstündigem Kochen mit der 15–20-fachen Menge Essigsäure in *trans*-Dibenzoyläthylen und Anilin. Es lässt sich somit das *cis*-Diketon über das Anilidodiphenacyl in *trans*-Dibenzoyläthylen überführen. Die Spaltung verläuft nicht sehr glatt; es entstehen harzige Nebenproducte, von denen das Diketon nur durch öfteres Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle befreit werden kann.



findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung und Reinigung des *trans*-Dibenzoyläthylens in geringer Menge. Die vereinigten Mutterlaugen wurden einige Zeit mit Thierkohle erwärmt und das Filtrat mit viel Wasser verdünnt. Die milchig getrübe Flüssigkeit, sammt der darin suspendirten Fällung mit Aether ausgeschüttelt, lieferte nach dem Abdestilliren des Extractionsmittels einen durch ein rothes Harz verunreinigten, krystallinischen Rückstand, der in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung büschelförmig angeordnete, feine, noch schwach gefärbte Nadeln der *cis*-Verbindung ab, die durch Krystallisation aus Alkohol in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 134° erhalten wurden. Die *cis*-Form ist in den meisten Lösungsmitteln leichter löslich als die *trans*-Modification. Die Ausbeute beträgt nur 6–7 pCt. der theoretischen Menge.

0.2063 g Sbst.: 0.6154 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.32, H 5.12.

Gef. » 81.37, » 5.42.

Wird *cis*-Dibenzoyläthylen in Eisessig gelöst und in der Kälte mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss versetzt, so krystallisiren fast augenblicklich die charakteristischen, glänzenden, bei 221–222° schmelzenden Flitter des 3.6-Diphenylpyridazins aus. Die Reaction verläuft fast quantitativ.

Mit Anilin geht die *cis*-Verbindung, wie schon angegeben ist, in Anilidodiphenacyl (s. o.) über. Ferner verbindet sie sich mit Brom und giebt damit ein gut krystallisirendes Dibromid, das aus Mangel an Material noch nicht näher untersucht werden konnte.