

414. C. Paal und Heinrich Schulze: Zur Kenntniss der Chlor- und Brom-Diphenacyle.

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

(Eingegangen am 8. Juli 1903.)

In einer vor mehr als Jahresfrist erschienenen Mittheilung <sup>1)</sup> über die beiden raumisomeren, symmetrischen Dibenzoyläthylene haben wir die aus ihnen durch Anlagerung von Chlor- und Bromwasserstoff entstehenden Chlor- und Brom-Diphenacyle beschrieben, die sich mit den bereits bekannten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor- bzw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-Diphenacylen nicht identisch erwiesen. Zur Unterscheidung wurden Erstere als  $\gamma$ -Verbindungen bezeichnet. Die  $\gamma$ -Halogendiphenacyle spalten ungemein leicht, schon durch Behandlung mit Natriumacetat, Halogenwasserstoff ab, unter Bildung von *symm. trans*-Dibenzoyläthylen; ferner condensiren sie sich mit Hydrazinhydrat unter Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff zum 3,6-Diphenylpyridazin (l. c.). Den  $\gamma$ -Derivaten kommt daher die Diketonformel,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Hal) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , zu.

Ein ganz anderes chemisches Verhalten zeigen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor- und Brom-Diphenacyle. Sie entstehen nach Versuchen, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Demeler <sup>2)</sup> und Herm. Stern <sup>3)</sup> schon vor mehreren Jahren ausgeführt hat, durch Einwirkung von Natriumäthylat oder alkoholischem Kali auf  $\omega$ -Chlor- und -Brom-Acetophenon und zwar gewöhnlich beide Modificationen neben einander, liefern bei der Reduction Diphenacyl und werden von Ammoniak, primären Aminen, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht angegriffen oder bei zu energischer Einwirkung völlig zersetzt. Auch gelingt es nicht, ohne tiefer greifende Zersetzung, Halogenwasserstoff oder Wasser abzuspalten. Durch Erhitzen in alkoholischer Lösung geht die  $\alpha$ -Form in die  $\beta$ -Verbindung über, aber nicht umgekehrt.

Schon in der vor 7 Jahren erschienenen Mittheilung von C. Demeler und dem Einen von uns (l. c.) wurden für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyle folgende mögliche Formeln aufgestellt:

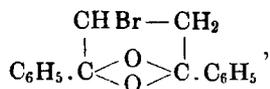
- I.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ ,
- II.  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ ,
- III.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ ,
- IV.  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CBr \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 168 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2092 [1896].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 530 [1899].

Hierzu käme noch als V. die Formel:



nach welcher eines der beiden Isomeren als  $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha\alpha'$ -endoxy- $\beta$ -bromtetrahydrofuran<sup>1)</sup> aufzufassen wäre. Die Formel I kommt für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle nicht mehr in Frage, da sie den  $\gamma$ -Derivaten auf Grund ihres chemischen Verhaltens und ihrer Bildungsweise zugeschrieben werden muss, sondern nur die Formeln II–V. Von diesen enthalten die Formeln II, III und IV einen, bezw. zwei Enolreste. Während nun bei den  $\beta$ -Diketonen sich das Vorhandensein einer Enolgruppe durch charakteristische Reactionen (Färbung mit Eisenchlorid, Salzbildung) zu erkennen giebt, ist für die  $\gamma$ -Diketone der Nachweis der Enolconfiguration nur auf indirectem Wege zu führen. Reactionen, durch welche sich bei  $\gamma$ -Diketonen<sup>2)</sup> eine eventuell vorhandene Enolgruppe von der Ketoform unterscheiden liesse, sind unseres Wissens nicht bekannt.

Vor 2 Jahren berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit Herm. Stern<sup>3)</sup> über das Verhalten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyls gegen Säurechloride, wobei wohlcharakterisirte Additionsproducte entstehen, und zwar sind die Säurechloridverbindungen aus  $\alpha$ -Bromdiphenacyl verschieden von denen aus der  $\beta$ -Modification.

Wir haben diese Reaction nun eingehender untersucht und konnten feststellen, dass nicht nur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl, sondern auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl Säurechloride addiren. Ferner fanden wir, dass  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-Diphenacyl sich auch mit Chlor und Bromwasserstoff zu beständigen Additionsproducten zu vereinigen vermögen, während die  $\alpha$ -Halogendiphenacyle hierbei eine weitergehende Veränderung erleiden. Die  $\gamma$ -Halogendiphenacyle sind dagegen, der ihnen zugeschriebenen Constitution entsprechend (s. o.), nicht befähigt, derartige Anlagerungsproducte zu bilden. Untersucht wurde die Einwirkung von Acetylchlorid und Acetylbromid auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor- und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-Diphenacyl und von Chlor- und Bromwasserstoff auf  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-Diphenacyl.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Nomenclatur siehe M. Busch, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 67, 201.

<sup>2)</sup> Die Enolformen des Diacet- und Dibenzoyl-Bernsteinsäureesters können zu einem Vergleich nicht herangezogen werden, obwohl diese Ester auch zu den  $\gamma$ -Diketonen gehören, weil in ihnen in Folge Vorhandenseins der Gruppe  $\text{C}=\text{C}(\text{OH})$ , die Enolmodificationen den Charakter der enolisirten  $\beta$ -Diketone zeigen. Knorr, Ann. d. Chem. 293, 70 und 306, 332.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 1609 [1901].

Folgende Combinationen wurden dargestellt:

I. Säurechloridadditionsproducte.

1.  $\alpha$ -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid, Schmp. 106°.
2.  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid, Schmp. 98°.
3.  $\alpha$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid, Schmp. 104° und 114°.
4.  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid, Schmp. 90°.
5.  $\alpha$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid, Schmp. 122°.
6.  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid, Schmp. 90°.
7.  $\alpha$ -Bromdiphenacyl + Acetylbromid, Schmp. 124°.
8.  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylbromid, Schmp. 103°.

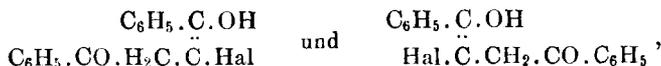
Von diesen sind die Verbindungen No. 5 und 6 schon von Paal und Stern beschrieben worden (l. c.).

II. Halogenwasserstoffadditionsproducte.

9.  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Chlorwasserstoff, Schmp. 164°.
10.  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Bromwasserstoff, Schmp. 155°.
11.  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff, Schmp. 160°.
12.  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Bromwasserstoff, Schmp. 145°.

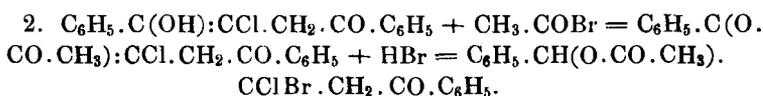
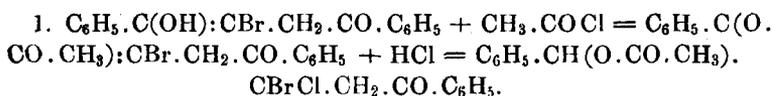
Die Anlagerungsproducte zeigen auffallende Beständigkeit. Sie werden durch verdünnte, ätzende und kohlensaure Alkalien bei Zimmertemperatur nicht merklich angegriffen. Basen, wie Ammoniak, Phenylhydrazin, ja sogar Hydrazinhydrat, erwiesen sich wirkungslos oder verursachten bei höherer Temperatur völlige Zersetzung. Dieses Verhalten, abgesehen von anderen noch zu erörternden Gründen, spricht gegen die Annahme, dass die Addition etwa in dem Sinne verlaufen sei, wie Claisen<sup>1)</sup>, für das aus Benzaldehyd und Benzoylbromid entstehende Benzylidenbrombenzoat annimmt, das sehr leicht in die Componenten zerfällt. Auch die Annahme, dass es sich bei unseren Producten um Additionswirkungen von vierwerthigem Sauerstoff handle, erscheint unzulässig.

Von den Säurechloridadditionsproducten erwiesen sich die Körper aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl und Acetylbromid (No. 4) und aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl und Acetylchlorid (No. 6) als identisch, was nur möglich ist, wenn beide Halogenatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Unter Zugrundelegung der schon von Paal und Demeler in Betracht gezogenen Formel (II)  $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(Hal) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , von welcher sich zwei raumisomere Modificationen:



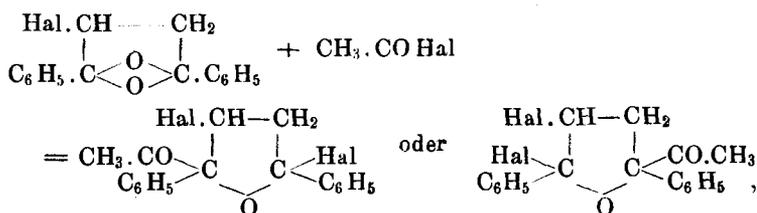
<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 2475 [1881].

den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacylen entsprechend, ableiten lassen, wäre der Vorgang der Addition in folgender Weise zu deuten: Gleichgiltig, welche der beiden Raumformeln man den  $\alpha$ - und welche den  $\beta$ -Halogendiphenacylen zuschreibt, würde die Einwirkung des Säurechlorids in der Weise vor sich gehen, dass in der ersten Phase das Enolhydroxyl acetyliert wird, worauf sich der abgespaltene Halogenwasserstoff an die Doppelbindung addirt. Hierbei tritt der Wasserstoff an das Enolkohlenstoffatom, während sich das Halogen an das zweite schon mit Halogen verbundene Kohlenstoffatom anlagert.



Diese Auffassung findet eine Stütze in Beobachtungen, welche kürzlich F. H. Lees <sup>1)</sup> bei der Einwirkung von »Ketonen und Aldehyden auf Säurechloride« gemacht hat, die bei höherer Temperatur aufeinander unter Bildung von Enolestern reagieren, wobei Salzsäure frei wird.

Die von Paal und Demeler (l. c.) angeführte Formel III, wie auch die oben angegebene Formel V, nach welcher Letzterer sich die Anlagerung von Säurechlorid nach folgendem Schema vollziehen müsste:



kommen für die  $\beta$ -Halogendiphenacyle nicht in Betracht, da unter Zugrundelegung dieser Formeln die Entstehung identischer Additionsproducte aus dem  $\beta$ -Chlorderivat und Säurebromid einerseits, aus dem  $\beta$ -Bromderivat und Säurechlorid andererseits ausgeschlossen ist.

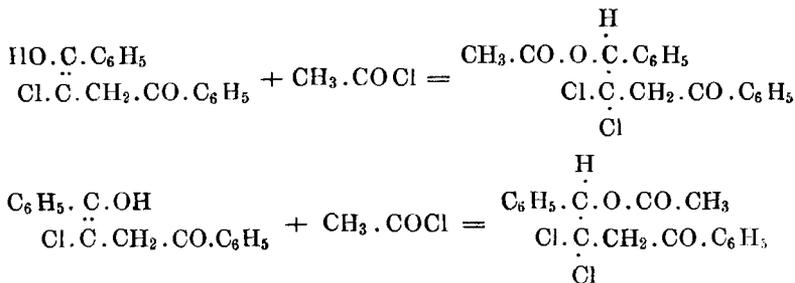
Wie aus der weiter oben angeführten Reihe der Säurechloridadditionsproducte ersichtlich ist, entstehen, im Gegensatz zu den  $\beta$ -Derivaten, aus  $\alpha$ -Chlordiphenacyl und Acetylbromid einerseits, aus  $\alpha$ -Bromdiphenacyl und Acetylchlorid andererseits (Verbindungen Nr. 3 und 5) keine identischen Anlagerungsproducte.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1903 I, 71.

Legt man den  $\alpha$ -Halogendiphenacylen ebenfalls die Formel II von Paal und Demeler (s. o.) zu Grunde, unter der Annahme, dass den  $\alpha$ -Derivaten die *cis*-, den  $\beta$ -Verbindungen die *trans*-Form, oder umgekehrt, zukomme, und dass der Additionsvorgang sich wie bei den  $\beta$ -Derivaten vollziehe, so würde diese Annahme vorläufig den Thatsachen nicht widersprechen, denn, da durch die Anlagerung der Elemente des Säurechlorids die beiden Aethylenkohlenstoffatome ungleich asymmetrisch werden, ist die Entstehung zweier verschiedener Racemkörper möglich. Warum allerdings unter sonst gleichen Verhältnissen bei den  $\beta$ -Verbindungen identische, bei den Substanzen der  $\alpha$ -Reihe ungleiche Additionsproducte entstehen, ist schwer zu erklären. Jedenfalls würden diese Thatsachen noch nicht gegen die sterischen Formeln II für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle sprechen, da ja wiederholt Fälle beobachtet worden sind, in denen an Stelle zweier verschiedener, theoretisch zu erwartender, raumisomerer Verbindungen einheitliche Producte entstanden sind.

Die weitere vergleichende Betrachtung der gewonnenen Additionsproducte ergibt jedoch die Unzulässigkeit der Formel II in ihren beiden sterischen Configurationen für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle.

Die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl und Acetylchlorid dargestellten Anlagerungsproducte (Verbindungen Nr. 1 und 2) sind unter sich verschieden, ebenso die Substanzen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl und Acetylbromid (Nr. 7 und 8). Es liegt kein Grund zur Annahme vor, dass in diesen Fällen die Anlagerung in anderer Weise vor sich gegangen sei, als oben angegeben ist. Die Entstehung der Additionsproducte aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl und Acetylchlorid findet dann ihren Ausdruck in folgenden Gleichungen, wobei unentschieden bleiben muss, welche der beiden Raumformeln den  $\alpha$ - und welche den  $\beta$ -Chlordiphenacylen zuzuschreiben ist (für die Bromverbindungen gelten natürlich dieselben Gleichungen):



Wie aus vorstehenden Formeln ersichtlich ist, entsteht bei der Addition nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und zwar ist es das die Hydroxylgruppe tragende. Die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-

diphenacyl und Acetylchlorid entstehenden Additionsproducte (Nr. 1 und 2) müssten also identisch sein. Ebenso die analogen Bromderivate (Nr. 7 und 8). Da dies in Wirklichkeit nicht zutrifft, so kann die eine oder die andere der sterischen Formeln II als Ausdruck der Constitution der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle nicht zutreffen.

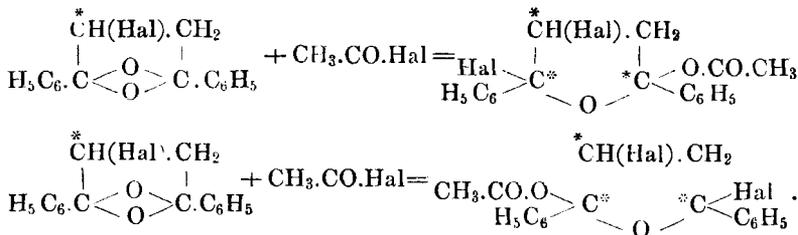
Für die  $\beta$ -Halogendiphenacyle können die Formeln III und V, wie schon erwähnt, nicht angenommen werden, da sie die Identität der aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid und aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid (Nr. 4 und 6) entstehenden Substanzen nicht erklären.

Zur Veranschaulichung des Verhaltens der  $\alpha$ -Halogendiphenacyle gegen Säurechloride könnten die Formeln III und V herangezogen werden, jedoch stehen ihrer Anwendung zur Deutung der Additionsvorgänge bei den  $\alpha$ -Derivaten Bedenken anderer Art entgegen. Schon in der Mittheilung von Paal und Demeler (l. c.) wurde darauf hingewiesen, dass die Formel III aus dem Grunde weniger Wahrscheinlichkeit besitzt, weil nach Claisen<sup>1)</sup> erfahrungsgemäss Enolisation der Gruppe  $\text{CO.CH}$ . besonders leicht dann eintritt, wenn sie

R

einen negativen Rest R (in unserem Falle das Halogenatom) enthält. Bei den Halogendiphenacylen ist also in erster Linie die Enolisation des halogentragenden Complexes und erst in zweiter die der halogenfreien Gruppe  $\text{CO.CH}_2$ . zu erwarten.

Was die Formel V anbelangt, so wäre diese völlig im Stande, das Auftreten der verschiedenen, aus den  $\alpha$ -Halogendiphenacylen entstehenden Additionsproducte zu erklären. Wie sich aus der Betrachtung der Formel V ergibt, ist das mit dem Halogen verbundene Kohlenstoffatom asymmetrisch. Durch Anlagerung eines Säurehalogenids bezw. von Halogenwasserstoff werden zwei weitere Kohlenstoffatome asymmetrisch und zudem können sich die gebildeten Anlagerungsproducte auch durch Structurisomerie unterscheiden:



(Die mit \* bezeichneten C-Atome sind asymmetrisch.)

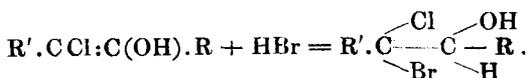
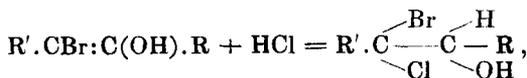
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 1776 und Ann. d. Chem. 291, 25 und 111.

Giebt man den  $\alpha$ -Halogendiphenacylen die Formel V, so wäre von einem derart constituirten Körper zu erwarten, dass er unter dem Einflusse von Alkalien leicht die Elemente des Halogenwasserstoffs abspaltet unter Bildung eines der beiden bekannten symmetrischen Benzoyläthylene, ferner sollte er leicht mit Ammoniak und primären Aminen reagiren, was alles jedoch nicht zutrifft. Auch die Umlagerung der  $\alpha$ -Derivate in die  $\beta$ -Halogendiphenacyle erscheint unter Zugrundelegung der obigen Formel V für Erstere wenig verständlich.

Ebenso ist die geringe Reactionsfähigkeit der Additionsproducte nicht in Einklang zu bringen mit den Erfahrungen, die bisher über die aus Endverbindungen entstehenden Anlagerungsproducte gesammelt worden sind (s. M. Busch, l. c.).

Was schliesslich die vier oben angeführten Additionsproducte aus den  $\beta$ -Halogendiphenacylen mit Chlor- und Bromwasserstoff betrifft (die  $\alpha$ -Halogendiphenacyle werden durch diese Säuren zersetzt), so zeigen sie dasselbe chemische Verhalten wie die Säurechloridderivate. In wässrig-alkoholischer Lösung werden sie selbst in der Wärme von Natriumcarbonat, Magnesiumhydroxyd und Hydrazinhydrat gar nicht oder nur zum kleinsten Theile angegriffen. Eine Abspaltung des angelagerten Halogenwasserstoffs unter Rückbildung der Halogendiphenacyle findet nicht statt. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass der Vorgang der Addition derselbe ist, wie bei den Säurechloridverbindungen.

Da, wie schon angegeben, das Anlagerungsproduct aus  $\beta$ -Chlor-diphenacyl + Acetyl-bromid mit dem aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid identisch ist, so erwarteten wir auch aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Bromwasserstoff und aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff identische Verbindungen hervorgehen zu sehen. Diese Additionsproducte sind aber unter sich verschieden. Diese Thatsache bietet an sich nichts Ueberraschendes, da auch in diesen Fällen, wenn man in den  $\beta$ -Halogendiphenacylen den Complex  $R'.C(Hal):C(OH).R$  als vorhanden annimmt, — und eine andere Möglichkeit erscheint so gut wie ausgeschlossen, — bei der Addition von Halogenwasserstoff die beiden Aethylenkohlenstoffatome ungleich asymmetrisch werden, sodass zwei verschiedene Racemkörper entstehen können:



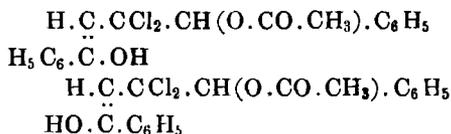
Durch Acetylierung der in diesen Additionsproducten angenommenen Gruppe  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  hofften wir zu denselben Körpern zu gelangen, wie

sie aus den  $\beta$ -Halogendiphenacylen und Säurechloriden direct entstehen.

Indessen widerstanden die Halogenwasserstoffanlagerungsproducte der Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von entwässertem Natriumacetat, wie auch der Thioessigsäure. Ob auch Acetylchlorid wirkungslos ist, muss erst noch festgestellt werden. Die auffallende Indifferenz eines secundären Hydroxyls gegen Acylierungsmittel muss entweder auf sterische Gründe oder auf die Häufung negativer Substituenten (Cl, Br,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) an dem die Hydroxylgruppe tragenden und dem diesem benachbarten Kohlenstoffatom zurückgeführt werden<sup>1)</sup>.

Als letzte in Betracht zu ziehende Formel für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle bleibt noch die von Paal und Demeler (l. c.) gegebene Dienolformel IV (s. o.), die in der That am besten dem zur Zeit bekannten chemischen Verhalten dieser Körper entspricht. Von dieser Formel leiten sich vier sterische Configurationen ab.

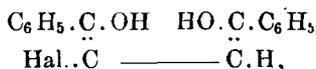
Die Aehnlichkeit der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate einerseits, ihrer Anlagerungsproducte andererseits in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten, der Uebergang der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Formen, ferner das Unvermögen, ohne tiefgreifende Zersetzung Halogenwasserstoff abzuspalten, weisen darauf hin, dass sie den Enolcomplex  $\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{Hal.})$  gemeinsam enthalten. Jedoch würde die Annahme nur einer Enolgruppe im Molekül der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacyle, wie schon angeführt, nicht ausreichen, um die Ungleichheit der aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid und aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylbromid entstehenden Additionsproducte zu erklären. Ist aber im Molekül noch ein zweiter Enolrest vorhanden, der ebenfalls in einer *cis*- und einer *trans*-Form auftreten kann, so ist diese Schwierigkeit behoben, und die Verschiedenheit der vorstehend erwähnten Additionsproducte ist dann dadurch bedingt, dass in ihnen der halogenfreie Enolcomplex ein Mal in der *cis*-, das andere Mal in der *trans*-Configuration enthalten ist:



<sup>1)</sup> Ein ähnliches Verhalten zeigt das Triphenylcarbinol, das von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht angegriffen wird und nur mit Acetylchlorid ein wenig beständiges Acetat liefert. Diese Berichte 35, 3015, 3133 [1902].

Auch die Unfähigkeit der Halogendiphenacyl, mit Hydroxylamin und Hydrazinhydrat zu reagiren, würde bei Annahme der Formel IV, die keinen Ketonsauerstoff enthält, verständlicher erscheinen als bei Zugrundelegung der beiden Ketoenolformeln II und III. Wie in der folgenden Mittheilung gezeigt wird, existiren neben der Diketoform des Joddiphenacyls ( $\gamma$ -) noch drei weitere Isomere, das  $\alpha$ -Jodid, das leicht in die  $\beta$ -Form übergeht, die sich ihrerseits in ein  $\delta$ -Joddiphenacyl umlagern lässt. Mit der Dienolformel IV, von welcher vier geometrisch-isomere Formen ableitbar sind, lässt sich die Existenz dreier ineinander überführbarer Halogendiphenacyl wohl erklären.

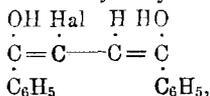
Zur sicheren Feststellung der räumlichen Configuration der einzelnen Halogendiphenacyl und ihrer Additionsproducte auf der Basis der Formel IV reicht das vorhandene, experimentelle Material noch nicht aus, doch lässt sich wenigstens soviel sagen, dass eine von den 4 sterischen Configurationen der Formel IV für die bekannten Halogendiphenacyl ausgeschlossen erscheint. Es ist dies die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-Bildung begünstigende Configuration:



denn die Fähigkeit zur Ringbildung fehlt den Halogendiphenacylen völlig<sup>1)</sup>.

Schliesslich sei erwähnt, dass sich aus den Mutterlagen von der Darstellung des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyls, die sich im Laufe der Zeit in grösserer Menge angesammelt hatten, in sehr geringer Menge eine gut krystallisirende Substanz abgeschieden hatte, welche ebenfalls die Zusammensetzung eines Chlordiphenacyls besass. Es gelang nicht, die Verbindung durch Reduction in Diphenacyl überzuführen. Auch die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben kein eindeutiges Resultat. Weitere Versuche konnten aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Ob in dem Körper ein Analogon des  $\delta$ -Joddiphenacyls vorliegt, muss dahingestellt bleiben, umso mehr als bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacylen eine Umlagerung in ein drittes Isomeres nicht gelingt.

<sup>1)</sup> An der Hand der Atommodelle lässt sich zeigen, dass die 2. Configuration, in welcher ebenfalls die beiden Hydroxyle in *cis-cis*-Stellung sich befinden:



weniger für die Ringbildung begünstigt erscheint, wie die obige Raumformel.

$\alpha$ -Chlordiphenacyl,  $C_6H_5.C(OH).CCl.CH:C(OH).C_6H_5$ , Schmp. 117<sup>o</sup>.  
(1.4-Diphenyl-2-chlor-1.3-butadien-1.4-diol),

und

$\alpha$ -Bromdiphenacyl,  $C_6H_5.C(OH).CBr.CH:C(OH).C_6H_5$ , Schmp. 129<sup>o</sup>.  
(1.4-Diphenyl-2-brom-1.3-butadien-1.4-diol.)

Eigenschaften und chemisches Verhalten dieser Substanzen sind schon beschrieben worden (l. c.). Während sie bisher nur in Gestalt feiner, weisser Nadeln erhalten worden sind, bekamen wir sie nun durch langsame Krystallisation aus Essigäther in Krystallen, welche Hr. Prof. Dr. Lenk im hiesigen mineralogisch-geologischen Institut zu untersuchen die Güte hatte und über die er uns Folgendes mittheilt:

» $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Brom-Diphenacyl sind isomorph und bilden wasserklare rechteckige Täfelchen, dem rhombischen Krystallsystem angehörig, welche sich als Combinationen der drei Pinakoide  $oP.\infty\bar{P}\infty.\infty\bar{P}\infty$  deuten lassen. Die an einigen Individuen in minimalem Grade wahrnehmbare Abstumpfung der Pinakoidekanten lässt auf die gelegentliche Ausbildung von Brachy- und Makrodoma ( $m\bar{P}\infty.m\bar{P}\infty$ ) schliessen.«

$\beta$ -Chlordiphenacyl,  $C_6H_5.C(OH).CCl.CH:C(OH).C_6H_5$ , Schmp. 155<sup>o</sup>,  
(1.4-Diphenyl-2-chlor-1.3-butadien-1.4-diol),

und

$\beta$ -Bromdiphenacyl,  $C_6H_5.C(OH).CBr.CH:C(OH).C_6H_5$ , Schmp. 161<sup>o</sup>,  
(1.4-Diphenyl-2-brom-1.3-butadien-1.4-diol).

Ueber die Krystallform der durch langsame Krystallisation aus Essigäther erhaltenen Substanzen theilt uns Hr. Prof. Lenk Folgendes mit:

» $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-Diphenacyl sind isomorph und bilden wasserklare, grosse, tafelförmig ausgebildete Krystalle, welche höchst wahrscheinlich dem monoklinen System angehören (s. die Abbildung in der folgenden Mittheilung über die Joddiphenacyle).«

Wie eingangs erwähnt, lässt sich das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacylen nicht direkt nachweisen. Wir haben die Körper in Benzollösung mit Phenylisocyanat im Einschmelzrohr erhitzt, ohne dass Einwirkung zu bemerken war. Essigsäureanhydrid und Thioessigsäure waren ebenfalls wirkungslos. So erhitzen wir z. B.  $\beta$ -Chlordiphenacyl mit Thioessigsäure im Rohr auf 150—160<sup>o</sup>, wobei nur ein kleiner Theil der Substanz zerstört, die Hauptmenge aber unverändert zurückgewonnen wurde. Bei Behandlung des  $\beta$ -Bromdiphenacyls in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid resultirte ein gelbliches, dickes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

## I. Säurechloridadditionsproducte.

1.  $\alpha$ -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid.

( $\alpha$ )-1.4-Diphenyl-2.2-dichlor-3-buten-1.4-diol-1-monoacetat,  
 $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl_2 \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ .

1 g  $\alpha$ -Chlordiphenacyl wurde mit Acetylchlorid im Ueberschuss eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Chlorid ging in Lösung, die grüne Färbung annahm. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt in ein Schälchen gegossen, mit wenig Chloroform nachgespült und die Flüssigkeit in vacuo über Natronkalk verdunstet. Der schwach bräunlich gefärbte, ölige Rückstand ging beim Verreiben mit Alkohol in eine krystallinische Masse über. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde der Körper in feinen, weissen Nadeln vom Schmp.  $106^\circ$  erhalten, die sich leicht in Aether, Essigester, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Alkohol, schwer in Petroläther lösen. Die Ausbeute betrug etwas mehr als 1 g.

0.2276 g Sbst.: 0.1875 g AgCl.

$C_{18}H_{16}O_3Cl_2$ . Ber. Cl 20.20. Gef. Cl 20.36.

2.  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid.

( $\beta$ )-1.4-Diphenyl-2.2-dichlor-3-buten-1.4-diol-1-monoacetat,  
 $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl_2 \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ ,

wurde wie die  $\alpha$ -Verbindung durch  $\frac{3}{4}$ -stündiges Erhitzen der Componenten im Einschmelzrohr auf  $100^\circ$  dargestellt und isolirt. Das ölige Reactionsproduct erstarrte auf Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch. Durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel wurden gut ausgebildete, tafelförmige, wasserklare Krystalle vom Schmp.  $98^\circ$  gewonnen, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Aether, Essigäther, Chloroform, Alkohol, Eisessig und Petroläther zeigten wie das vorstehend beschriebene  $\alpha$ -Derivat. Die Ausbeute betrug etwas mehr als das Gewicht des angewandten  $\beta$ -Chlorids.

0.2295 g Sbst.: 0.1877 g AgCl.

$C_{18}H_{16}O_3Cl_2$ . Ber. Cl 20.20. Gef. Cl 20.22.

3.  $\alpha$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid.

( $\alpha$ )-1.4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1.4 diol-1-monoacetat,  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CClBr \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ ,

wurde durch einstündiges Erhitzen des  $\alpha$ -Chlorids mit Acetylbromid im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  gewonnen. Die grün gewordene Lösung wurde in der schon angegebenen Weise verarbeitet. Das ursprünglich ölige Reactionsproduct lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol reinigen. Der Körper zeigt merkwürdiger Weise zwei

**Schmelzpunkte.** Aus Alkohol scheidet er sich in feinen, weissen Nadelchen aus, die bei  $104^{\circ}$  schmelzen und in der Wärme leicht von den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Wird die bei  $104^{\circ}$  schmelzende Substanz in Aether gelöst, so erhält man bei langsamer Verdunstung schöne, wasserklare Tafeln vom Schmp.  $114^{\circ}$ . Krystallisirt man diese aus Alkohol um, so erscheinen wieder die bei  $104^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Da die aus den beiden Lösungsmitteln gewonnenen Krystalle weder Krystallalkohol noch Krystalläther enthalten, so erscheint das Additionsproduct dimorph.

Die Ausbeute beträgt mehr als das Gewicht des verwendeten  $\alpha$ -Chlorids.

0.2556 g Sbst.: 0.5094 g  $\text{CO}_2$ , 0.1002 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.213 g Sbst.: 0.1802 g  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{ClBr}$ . Ber. C 54.63, H 4.07, Cl + Br 29.17.  
Gef. » 54.37, » 4.38, » 29.47.

#### 4. $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid und

##### 6<sup>1)</sup>. $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid.

( $\beta$ )-1.4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1.4-diol-1-monoacetat,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3).\text{CClBr}.\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$ .

Wie Eingangs erwähnt, entsteht aus den in der Ueberschrift genannten Componenten ein und dasselbe Anlagerungsproduct. Seine Darstellung aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl und Acetylchlorid (No. 6) ist schon in der Mittheilung von Paal und Stern (l. c.) angegeben und die Substanz als  $\beta$ -Acetylchlorbromdiphenacyl beschrieben worden. Aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl und überschüssigem Acetylbromid erhielten wir denselben Körper durch einstündiges Erhitzen der Mischung auf  $100^{\circ}$  im Einschmelzrohr. Nach dem Verdunsten des nicht in Reaction getretenen, überschüssigen Säurebromides erstarrte das grüne, ölige Rohproduct beim Vermischen mit wenig Alkohol krystallinisch. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in schönen, wasserklaren Krystallen aus, die gleichen Schmelzpunkt und gleiche Löslichkeitsverhältnisse besaßen wie das von Paal und Stern beschriebene Additionsproduct. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute beträgt ca. 80 pCt. der theoretischen Menge.

<sup>1)</sup> Die Ziffern beziehen sich auf die eingangs gegebene Reihenfolge der Additionsproducte.

0.2463 g Sbst.: 0.4928 g CO<sub>2</sub>, 0.0951 g H<sub>2</sub>O. — 0.2152 g Sbst.: 0.1783 g AgCl + AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>ClBr. Ber. C 54.63, H 4.07, Cl + Br 29.17.  
Gef. » 54.58, » 4.32, » 28.86.

Hr. Professor Dr. Lenk, dem wir hierfür auch an dieser Stelle bestens danken, unterwarf die aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid und aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid erhaltenen Additionsproducte einer vergleichenden, krystallographischen Untersuchung und theilte uns darüber Folgendes mit:



»Krystallsystem: rhombisch.

P = oP Basis

$a = \frac{1}{2} \bar{P} \infty$  Makrodoma

M =  $\infty$ P Prisma.

Krystall aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid.

A.-V. = a : b : c = 0.85142 : 1 : 0.86589.

Krystall aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl + Acetylchlorid.

A.-V. = a : b : c = 0.84520 : 1 : 0.86413.

Die Körper sind krystallographisch als identisch zu betrachten; Reflexe auf M sehr schlecht, daher die geringe Uebereinstimmung der Axenlänge a.«

#### 5. $\alpha$ -Bromdiphenacyl + Acetylchlorid.

( $\alpha$ )-1.4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1.4-diol-1-monoacetat, Schmp. 122°, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(O.CO.CH<sub>3</sub>).CBrCl.CH:C(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Das Additionsproduct ist in der erwähnten Mittheilung von Paal und Stern als  $\alpha$ -Acetylchlorbromdiphenacyl beschrieben worden und mit dem aus  $\alpha$ -Chlordiphenacyl + Acetylbromid entstehenden Anlagerungsproduct (s. o. No. 3) nicht identisch.

#### 7. $\alpha$ -Bromdiphenacyl + Acetylbromid.

( $\alpha$ )-1.4-Diphenyl-2.2-dibrom-3-buten-1.4-diol-1-monoacetat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(O.CO.CH<sub>3</sub>).CBr<sub>2</sub>.CH:C(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde in der schon angegebenen Weise dargestellt. Die Mischung der Componenten färbte sich während des Erhitzens grün. Das nach dem Verreiben mit Alkohol krystallinisch gewordene Rohproduct krystallisirt man zur Reinigung unter Zusatz von wenig Thierkohle aus Alkohol um. Aus diesem Lösungsmittel und aus Aether krystallisirt der Körper in weissen Nadeln, die bei 124° schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die vorstehend beschriebenen An-

lagerungsproducte. Aus 1 g  $\alpha$ -Bromdiphenacyl wurden 0.8 g der neuen Verbindung in reiner Form erhalten.

0.1884 g Sbst.: 0.1605 g AgBr.

$C_{18}H_{16}O_3Br_2$ . Ber. Br 36.34. Gef. Br 36.25.

8.  $\beta$ -Bromdiphenacyl + Acetylbromid.

( $\beta$ )-1.4-Diphenyl-2.2-dibrom-3-buten-1.4-diol-1-monoacetat,  
 $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CBr_2 \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$ .

Die Darstellung geschah in bekannter Weise. Beim Erhitzen der Componenten machte sich wieder Grünfärbung bemerklich. Das Additionsproduct krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen Prismen, die bei  $103^0$  schmelzen, sich am Licht und bei längerer Aufbewahrung schwach gelblich färben und von den üblichen, organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, ziemlich leicht gelöst werden.

Aus 2.5 g  $\beta$ -Bromid wurden 2.1 g reines Anlagerungsproduct gewonnen.

0.2292 g Sbst.: 0.1963 g AgBr.

$C_{18}H_{16}O_3Br_2$ . Ber. Br 36.34. Gef. Br 36.44.

Während aliphatische Säurechloride, wie aus vorstehenden Versuchen ersichtlich ist, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogendiphenacylen Additionsproducte bilden, schlugen Versuche mit aromatischen Säurechloriden fehl. So wurde *o*- und *m*-Phtalylchlorid an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl unter den verschiedensten Bedingungen vergeblich anzulagern versucht. Bei zweistündigem Erhitzen des  $\alpha$ -Chlorderivates mit überschüssigem *o*-Phtalylchlorid im Einschmelzrohr auf  $120^0$  entstand ein dickflüssiges Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Als  $\beta$ -Chlordiphenacyl im zugeschmolzenen Rohr mit *o*-Phtalylchlorid 2 Stunden auf  $100^0$  und bei einem weiteren Versuche auf  $150$ – $160^0$  erhitzt wurde, resultirte im ersten Falle unveränderte Substanz, im zweiten ein dickes, nicht krystallisirendes Oel. Dieselben Resultate ergaben sich bei Anwendung von *m*-Phtalylchlorid.

In der Mittheilung von Paal und Stern (l. c.) ist angegeben, dass sich Benzoylchlorid an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl anlagert. Bei einer Wiederholung dieser Versuche ist es uns, trotz mannigfach variirter Versuchsbedingungen, nicht gelungen, die Additionsproducte zu erhalten. Die Existenz dieser Anlagerungsproducte muss daher mindestens als zweifelhaft angesehen werden.

Durch Erhitzen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl mit Benzoylbromid wurden entweder unverändertes Ausgangsmaterial oder amorphe, nicht krystallisirbare Substanzen gewonnen.

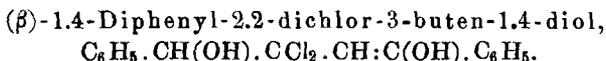
## II. Halogenwasserstoffadditionsproducte.

Der im Vergleich zu den  $\beta$ -Halogendiphenacylen geringeren Beständigkeit der  $\alpha$ -Derivate entsprechend, wirken Chlor- und Brom-

wasserstoff auf diese zersetzend ein unter Bildung öligler Substanzen die den charakteristischen, stechenden Geruch der  $\omega$ -Halogenacetophenone besitzen. Die Halogenwasserstoffsäure verursacht somit eine Spaltung der  $\alpha$ -Halogendiphenacyl.

Die Einwirkung der Säuren geschah in der Weise, dass die  $\alpha$ -Verbindungen in der zur Lösung nöthigen Menge Eisessig bei gelinder Wärme aufgenommen und dann zu der auf  $10^{\circ}$  abgekühlten Flüssigkeit Eisessig-Chlorwasserstoff bezw. -Bromwasserstoff von bestimmtem Gehalt an Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff in geringem Ueberschuss gegeben wurde. Die Einwirkung machte sich durch Temperatursteigerung bemerklich. Nach halbstündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser gegossen, das ölige Reactionsproduct in Essigäther aufgenommen, der Auszug mit wässriger Natriumbicarbonatlösung von anhängender Säure befreit und nach dem Trocknen das Lösungsmittel verdunstet. Es hinterblieben gelbliche Oele, aus denen sich nach längerem Stehen geringe Mengen von krystallisirter Substanz abschieden, die als unverändertes  $\alpha$ -Chlor- resp.  $\alpha$ -Brom-Diphenacyl erkannt wurden. Die Reindarstellung der entstandenen Halogenacetophenone war vorläufig aus Mangel an Ausgangsmaterial nicht möglich. Zur Einwirkung kamen Chlor- und Bromwasserstoff auf  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Brom-Diphenacyl.

#### 9. $\beta$ -Chlordiphenacyl + Chlorwasserstoff.



1 g  $\beta$ -Chlorid wurde in Eisessig gelöst und zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung 5 g Eisessig-Chlorwasserstoff (dargestellt durch Sättigen mit trockner, gasförmiger Salzsäure) gegeben. Nach 10 Minuten giesst man die Mischung in Wasser und extrahirt mit Essigäther. Die vereinigten Auszüge werden mit Sodalösung und Wasser geschüttelt und dann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben seideglänzende, zu Kugeln gruppirte Nadeln, denen eine geringe Menge eines gelben, nach  $\omega$ -Chloracetophenon riechenden Oeles anhaftete. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde das Additionsproduct in langen, weissen, glänzenden Nadeln gewonnen, die bei  $164^{\circ}$  unter Aufschäumen schmelzen. Beim Umkrystallisiren der noch nicht ganz reinen Substanz ist längeres Kochen zu vermeiden, da wässriger Alkohol bei längerer Einwirkung in der Wärme zersetzend auf die rohen Halogenwasserstoffadditionsproducte einwirkt. Wasserfreie Lösungsmittel wie Benzol oder Essigäther verändern dagegen die Producte auch bei längerem Erhitzen nicht. Setzt man zu den heissen Lösungen Petroläther, so krystallisirt die Substanz unverändert wieder aus. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol, etwas weniger in Eisessig, mässig löslich in Alkohol und

Aether, so gut wie unlöslich in Petroläther. Aus 1 g  $\beta$ -Chlorid wurde 0.8 g reines Additionsproduct erhalten.

0.1777 g Sbst.: 0.4064 g  $\text{CO}_2$ , 0.0755 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2165 g Sbst.: 0.2004 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 62.14, H 4.57, Cl 22.94.

Gef. » 62.38, » 4.75, » 22.88.

Alle Versuche, die Substanz zu acetylire, schlugen fehl. Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von entwässertem Natriumacetat sowie Thioessigsäure wirkten nicht ein. Beim Erhitzen mit Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung wird ein Theil des Körpers zerstört, der grössere Theil bleibt unverändert. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Additionsproducts mit Hydrazinhydrat wird die Hauptmenge der Substanz unverändert zurückgewonnen, ein kleinerer Theil davon tiefergreifend verändert. Eine Probe der Verbindung wurde im Einschmelzrohr mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenyl-*i*-cyanat auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Ausgangsproduct blieb unverändert.

Ferner versuchten wir, durch Einwirkung von Magnesiumhydroxyd eine glatte Halogenwasserstoffabspaltung zu erzielen. Das Additionsproduct wurde in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem, feuchtem Magnesiumhydroxyd 6 Stunden rückfliessend gekocht, ein anderer Theil der Mischung im Einschmelzrohr 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. In ersterem Falle krystallisirte nach dem Erkalten die unveränderte Substanz aus. Die im Rohr erhitzte Probe blieb ebenfalls zum grössten Theil unverändert, nur eine geringe Menge war zersetzt worden unter Bildung eines nach  $\omega$ -Chloracetophenon riechenden Oeles.

#### 10. $\beta$ -Chlordiphenacyl + Bromwasserstoff.

( $\beta$ )-1.4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1.4-diol,

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH}).\text{CClBr}.\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_5$ .

1 g  $\beta$ -Chlordiphenacyl wurde in Eisessig gelöst und zu der auf  $30^\circ$  abgekühlten Flüssigkeit 2 g Eisessig-Bromwasserstoff (mit 40 pCt. Bromwasserstoff) gegeben. Beim Mischen der Lösungen erwärmt sich die Flüssigkeit um mehrere Grade. Nach halbstündigem Stehen giesst man in Wasser und isolirt das Anlagerungsproduct durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigäther. Die weitere Verarbeitung geschieht in der schon angegebenen Weise. Neben dem Hauptproduct der Reaction konnten geringe Mengen eines nach  $\omega$ -Halogenacetophenon riechenden Oels nachgewiesen werden. Die durch Krystallisation aus Benzol-Petroläther gereinigte Substanz wurde in Form langer, weisser, seideglänzender Nadeln gewonnen, die bei  $155^\circ$  unter Aufschäumen schmelzen und den gebräuchlichen Lösungsmitteln gegenüber an-

nähernd dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie das vorstehend beschriebene Additionsproduct.

Aus 1 g  $\beta$ -Chlorid wurden 0.5 g der neuen Verbindung in reinem Zustande gewonnen.

0.2982 g Sbst.: 0.5929 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O. — 0.2152 g Sbst.: 0.2032 g AgCl + AgBr.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>ClBr. Ber. C 54.31, H 3.99, Cl + Br 32.64.

Gef. » 54.23, » 4.22, » » 32.92.

Beim Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt entweicht unter Aufschäumen ein Gemisch von Chlor- und Bromwasserstoff. Aus dem braunen, glasig erstarrenden Rückstande konnte nichts Krystallisirbares isolirt werden.

#### 11. $\beta$ -Bromdiphenacyl + Chlorwasserstoff.

( $\beta$ )-1.4-Diphenyl-2-chlor-2-brom-3-buten-1.4-diol,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CClBr.CH:C(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Die Darstellung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise. Auf 1 g des  $\beta$ -Bromids wurden 5 g Eisessig-Chlorwasserstoff (mit 12 pCt. HCl angewendet. Die aus Benzol-Petroläther umkrystallisirte Substanz bildet feine, weisse, bei 160° unter Aufschäumen schmelzende Nadeln, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen. Die Ausbeute beträgt 90–100 pCt. vom Gewicht des angewandten  $\beta$ -Bromids.

0.2597 g Sbst.: 0.5142 g CO<sub>2</sub>, 0.1007 g H<sub>2</sub>O. — 0.2485 g Sbst.: 0.2345 g AgCl + AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>ClBr. Ber. C 54.31, H 3.99, Cl + Br 32.64.

Gef. » 54.00, » 4.34, » » 32.87.

#### 12. $\beta$ -Bromdiphenacyl + Bromwasserstoff.

( $\beta$ )-1.4-Diphenyl-2,2-dibrom-3-buten-1.4-diol,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CBr<sub>2</sub>.CH:C(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

wurde wie das vorstehende Additionsproduct dargestellt. Auf 1 g  $\beta$ -Bromid kamen 2 g Eisessig-Bromwasserstoff (mit 40 pCt. HBr) in Anwendung. Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur (17°) gemischt. Die Flüssigkeit nahm während des halbstündigen Stehens gelbliche Farbe an. Die Substanz krystallisirt aus Benzol-Petroläther in langen, weissen, glänzenden Nadeln, die bei 145° unter Gasentwicklung schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die anderen Halogenwasserstoffadditionsproducte zeigen. Ausbeute 70–80 pCt. vom Gewicht des angewandten  $\beta$ -Bromids.

0.2512 g Sbst.: 0.4383 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 0.2123 g Sbst.: 0.1993 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 48.24, H 3.54, Br 40.17.

Gef. » 47.58, » 3.60, » » 39.95.

$\beta$ -Chlordiphenacyl und Chlorkohlensäureester.

Da es nicht ausgeschlossen schien, dass sich Chlorkohlensäureester ähnlich wie Acetylchlorid an die Halogendiphenacyle anlagern konnte, so haben wir das Verhalten dieses Esters gegen  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-Diphenacyl untersucht.

Wird  $\beta$ -Chlordiphenacyl mit einem Ueberschuss an Ester eine halbe Stunde gekocht, oder das Gemisch in Toluollösung im Einschmelzrohr eine Stunde auf 100° erhitzt, so ist keine Einwirkung bemerklich. Als jedoch 1 g  $\beta$  Chlorid mit 3 g Ester in Eisessiglösung 10 Minuten rückfliessend gekocht wurde, schied sich auf Zusatz von Wasser zur erkalteten Lösung eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz ab, die aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, weisse bei 164° unter Aufschäumen schmelzende Nadeln lieferte, welche sich mit dem schon beschriebenen Additionsproduct aus  $\beta$ -Chlordiphenacyl und Salzsäure identisch erwiesen. Die Ausbeute betrug die Hälfte vom Gewicht des angewandten  $\beta$ -Chlorids.

0.1821 g Sbst.: 0.1679 g AgCl.

$C_{16}H_{14}O_2Cl_2$ . Ber. Cl 22.94. Gef. Cl 22.80.

 $\beta$ -Bromdiphenacyl und Chlorkohlensäureester.

Durch kurzes Sieden einer Mischung der Componenten in Eisessiglösung, Fällen mit Wasser und Krystallisation aus Petroläther wurde ein in weissen Nadeln ausfallendes Product erhalten, das bei 160° unter Gasentwicklung schmolz und mit der Verbindung aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl und Salzsäure (s. o.) identificirt wurde.

0.1891 g Sbst.: 0.1780 g AgCl + AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2ClBr$ . Ber. Cl + Br 32.64. Gef. Cl + Br 32.79.

Die Entstehung der beiden Salzsäureadditionsproducte muss auf eine durch den siedenden Eisessig bewirkte Spaltung des Chlorkohlensäureesters zurückgeführt werden. Die dabei freiwerdende Salzsäure wird dann von den Halogendiphenacylen aufgenommen.

Verbindung  $C_{16}H_{13}O_2Cl$ .

Von verschiedenen Darstellungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyls, die stets nebeneinander entstehen, hatten sich grössere Mengen von Mutterlaugen der ersten Krystallisation angesammelt. Nach längerem Stehen schied sich in diesen Lösungen ein krystallinischer Bodensatz ab, aus dem durch häufiges Umkrystallisiren aus Essigäther zwei Substanzen erhalten wurden, von denen sich die eine, in überwiegender Menge vorhandene als  $\alpha$ -Chlordiphenacyl herausstellte, während die andere, in feinen, weissen Nadelchen krystallisirende Verbindung zum grösseren Theil in den Mutterlaugen verblieb, aus denen sie durch Einengen gewonnen und durch Lösen in viel Essigäther-Petroläther

gereinigt wurde. Hierbei schieden sich die Verunreinigungen ab, während die neue Substanz gelöst blieb. Aus Alkohol krystallisirt sie in feinen, weissen, bei  $189^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Aus Essigäther-Petroläther erhält man sie in rasirpinselähnlich zusammengesetzten Nadeln. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether, Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Petroläther.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit orangegelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen bräunlich wird. Dabei tritt blaugrüne Fluorescenz auf.

Die Ausbeute ist äusserst gering.

Der Analyse zufolge besitzt die Substanz die Zusammensetzung der Chlordiphenacyle.

0.2214 g Sbst.: 0.5722 g  $\text{CO}_2$ , 0.0981 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.222 g Sbst.: 0.1211 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. C 70.45, H 4.77, Cl 13.00.

Gef. » 70.50, » 4.95, » 13.49.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzol und Eisessig ergaben Zahlen, die zwischen der einfachen Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$  und der verdoppelten lagen. Wahrscheinlich rührt dieses unscharfe Ergebniss davon her, dass sich ein Theil der gelösten Substanz beim Gefrieren des Lösungsmittels ausscheidet.

Während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlordiphenacyl durch Reduction mit Zinkstaub oder Magnesium in alkoholischer Lösung zu Diphenacyl reducirt werden, blieb die neue Substanz hierbei unverändert.

Wir versuchten dann durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig das Chlor zu eliminiren. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung schied beim Eingiessen in Wasser gelbe, amorphe Flocken ab, die sich wie das Filtrat wieder chlorhaltig erwiesen. Aus Alkohol schied sich das gelbe Product als amorphe Masse ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löste.

Zu weiteren Versuchen reichte das geringe, zur Verfügung stehende Material nicht aus.