

#### 415. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber die Joddiphenacyl.

[Mittheilung aus dem pharm. chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 8. Juli 1903)

In der Mittheilung »über *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen« haben wir über die aus diesen Diketonen durch Addition von Chlor- und Brom-Wasserstoff entstehenden  $\gamma$ -Chlor- und  $\gamma$ -Brom-Diphenacyl berichtet. Die Darstellung des  $\gamma$ -Joddiphenacyls gelang nach dieser Methode nicht, da Jodwasserstoff auf das *trans*-Diketon als Reduktionsmittel wirkt und es in Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan) überführt (l. c.).

Inzwischen sind wir auf einem anderen Wege zu dem gesuchten  $\gamma$ -Joddiphenacyl,  $C_6H_5.CO.CHJ.CH_2.CO.C_6H_5$ , gelangt und zwar durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholisch-wässrige Lösung des  $\gamma$ -Chlordiphenacyls. Die neue Jodverbindung ist weniger beständig als die analogen Chlor- und Brom-Derivate. Schon durch Einwirkung des Lichtes geht es an der Luft allmählich in *trans*-Dibenzoyläthylen über, während der abgespaltene Jodwasserstoff zu Jod und Wasser oxydirt wird.

In gleicher Weise haben wir auch die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl durch Behandlung mit Jodkalium in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Joddiphenacyl übergeführt.

»Ueber ein Joddiphenacyl« hat schon vor einigen Jahren der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Stern berichtet<sup>1)</sup>. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf  $\omega$ -Jodacetophenon erhielten wir damals eine krystallinische Ausscheidung, aus welcher das Jodderivat durch Krystallisation aus Alkohol isolirt wurde. Die weitere Untersuchung ergab, dass der krystallinische Niederschlag, der, wenn man mit concentrirter Lösung arbeitet, auch Jodnatrium enthält, nach Entfernung desselben aus einem Gemisch von  $\beta$ -Joddiphenacyl und einer jodfreien Substanz besteht, die sich als Tribenzoylcyclotrimethylen (s. d. letzte dieser Mittheilungen, S. 2425 ff.) herausstellte. In der Mutterlauge waren noch weitere Mengen von  $\beta$ - sowie auch  $\alpha$ -Joddiphenacyl enthalten. Bei der Einwirkung von Alkali auf  $\omega$ -Jodacetophenon entstehen also wie aus den correspondirenden Chlor- und Brom-Verbindungen die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modificationen neben einander. Die Hauptmenge des Reactionsproducts aus Phenacyljodid und Natriumäthylat bildete, wie schon in der kurzen Mittheilung von Paal und Stern (l. c.) angegeben, eine amorphe Substanz, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

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

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 582 [1899].

Das  $\beta$ -Joddiphenacyl zeigt ein von den anderen bekannten Halodiphenacylen abweichendes Verhalten gegen Basen, wie alkoholisches Ammoniak, Propylamin, Aethylendiamin, Methylphenylhydrazin, durch die es quantitativ in eine isomere, höher schmelzende Substanz umgelagert wird, welche bedeutend beständiger ist, wie die  $\beta$ -Form. Wir bezeichnen diese stereoisomere Modification als  $\delta$ -Joddiphenacyl.

Wie in der vorstehenden Mittheilung gezeigt wurde, sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor- und Brom-Diphenacyle befähigt, mit Säurechloriden und zum Theil auch mit Halogenwasserstoffsäuren beständige Additionsproducte zu bilden. Wie uns Versuche gelehrt haben, erleiden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyl beim Erwärmen mit Acetyl-Chlorid und -Bromid tiefergreifende Zersetzung unter Jodabsplattung. Chlorwasserstoff wirkt auf  $\alpha$ -Joddiphenacyl ebenfalls zerstörend ein. Dagegen wurden aus  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyl mit Salzsäure Anlagerungsproducte erhalten, die sich identisch erwiesen.

Während  $\gamma$ -Joddiphenacyl mit grösster Leichtigkeit Jodwasserstoff abspaltet und dabei, wie erwähnt, in *trans*-Dibenzoyläthylen übergeht, gelingt es nicht, diese Reaction auch beim  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyl durchzuführen. Die Körper zeigen also dasselbe Verhalten wie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor- und Brom-Diphenacyle. Ebenso wenig lassen sich aus den Jodderivaten Oxime oder Hydrazone darstellen.

Durch Reduction geht  $\beta$ -Joddiphenacyl in Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan) über. Da das  $\alpha$ -Derivat schon in Lösung bei Sommerwärme in die  $\beta$ -Verbindung umgelagert wird und diese wieder durch Ammoniak sehr leicht in die  $\delta$ -Form umgewandelt werden kann, so haben wir, bei den nahen Beziehungen, in denen die drei Joddiphenacyle zu einander stehen, uns begnügt, die Reduction nur bei einem von ihnen durchzuführen.

Wie schon in der vorhergehenden Mittheilung ausgeführt worden ist, kommt den  $\gamma$ -Chlor- und Brom-Diphenacylen die Diketonformel  $C_6H_5.CO.CH(Hal).CH_2.CO.C_6H_5$  zu. Die Formel entspricht auch dem chemischen Verhalten des  $\gamma$ -Joddiphenacyls.

Für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modificationen haben wir als entsprechendsten Ausdruck ihrer Constitution die Dienolformel  $C_6H_5.C(OH):C(Hal).CH:C(OH).C_6H_5$  bzw. deren sterische Configurationen aufgestellt. Da  $\alpha$ - und  $\beta$ -Joddiphenacyl aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl durch einfachen Ersatz des Broms durch Jod hervorgegangen sind, so ist auch für diese Jodderivate dieselbe Constitution anzunehmen. Die Formeln  $C_6H_5.C(OH):CH.CHJ.CO.C_6H_5$  und  $C_6H_5.CO.CH_2.CJ:C(OH).C_6H_5$  erscheinen für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyl nicht annehmbar; denn, da von jeder dieser Formeln nur zwei sterische Configurationen sich ableiten lassen, so müsste von

den 3 Jodderivaten einem die erste, den beiden anderen die 2. Formel, oder umgekehrt, zugeschrieben werden. Bei dem leichten Uebergang vom  $\alpha$ - in  $\beta$ - und von  $\beta$ - in das  $\delta$ -Derivat ist eine Wanderung des Jodatoms oder der Doppelbindung sehr wenig wahrscheinlich. Bei Annahme der Dienolformel ist aber das Auftreten dreier sterischer Configurationen auch ohne die Hypothese einer derartigen Wanderung leicht verständlich.

$\gamma$ -Joddiphenacyl,  $C_6H_5.CO.CHJ.CH_2.CO.C_6H_5$ .

2.5 g  $\gamma$ -Chlordiphenacyl wurden in Alkohol gelöst, 5 g Jodkalium in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben und die Flüssigkeit zwei Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Nach beendigter Umsetzung giesst man die erkaltete Lösung in sehr verdünnte, wässrige Natriumthiosulfatlösung. Das in krystallinischen Flocken ausfallende Reactionsproduct erwies sich als ein Gemisch des gesuchten  $\gamma$ -Joddiphenacyls mit *trans*-Dibenzoyläthylen. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gelang es, 0.8 g des schwerer löslichen, in weissen Nadeln krystallisirenden Jodderivates zu isoliren, während das gelbe *trans*-Diketon in den Mutterlaugen verblieb.  $\gamma$ -Joddiphenacyl schmilzt bei  $121^\circ$ , ist mässig löslich in Alkohol, leichter in Essigäther, Chloroform und Benzol. Es neigt, besonders unter dem Einfluss des Lichtes, dazu, in *trans*-Dibenzoyläthylen überzugehen, während es, vor Licht geschützt, längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann. Bei gelindem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine grüne Lösung, die aber, im Gegensatz zu den anderen Joddiphenacylen, nicht fluorescirt.

Alkoholisches Ammoniak verwandelt die Jodverbindung in eine gelbe, harzige Masse.

0.1875 g Sbst.: 0.1178 g AgJ.

$C_{16}H_{13}O_2J$ . Ber. J 34.85. Gef. J 33.94.

$\alpha$ -Joddiphenacyl,  $C_6H_5.C(OH):CJ.CH:C(OH).C_6H_5$ .

(( $\alpha$ )-1.4-Diphenyl-2-jod-1.3-butadien-1.4-diol.)

a) Aus  $\alpha$ -Bromdiphenacyl. 3 g desselben wurden in wenig warmem Alkohol gelöst, 5 g Jodkalium in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben, die Mischung  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden rückfliessend auf dem Wasserbade erhitzt und dann die durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbte Flüssigkeit in verdünnte Natriumthiosulfatlösung eingegossen. Die entstandene Fällung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

b) Aus  $\omega$ -Jodacetophenon und Natriumäthylat entsteht die  $\alpha$ -Verbindung in geringer Menge neben  $\beta$ -Joddiphenacyl und dem schwerlöslichen Tribenzoyltrimethylen (s. die letzte dieser Mitthei-

lungen, S. 2425 ff.). Es findet sich in den Mutterlaugen vom auskrystallisierten  $\beta$ -Derivat und wird durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Die Ausbeute ist gering.

$\alpha$ -Joddiphenacyl krystallisirt aus Chloroform in zu Rosetten vereinigten Täfelchen. Aus Essigester scheidet es sich bei langsamer Verdunstung in wasserklaren, rechteckigen Täfelchen aus, die, einer gefälligen Mittheilung von Hrn. Prof. Lenk zufolge, isomorph sind mit  $\alpha$ -Chlor und  $\alpha$ -Brom Diphenacyl und dem rhombischen System angehören.

Die Krystalle lassen sich als Combinationen der 3 Pinakoide  $oP \cdot \infty P \infty \cdot \infty \bar{P} \infty$  deuten. Die an einigen Individuen in minimalem Grade wahrnehmbare Abstufung der Pinakoïdkanten lässt auf die gelegentliche Ausbildung von Brachy- und Makro-doma ( $m\bar{P} \infty \cdot m\bar{P} \infty$ ) schliessen.

Die  $\alpha$ -Verbindung ist etwas leichter löslich als das  $\beta$ -Derivat (s. u.) und wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. In Petroläther ist es fast unlöslich.

Die Ausbeute an Rohproduct ist nach der ersten Methode sehr befriedigend, diejenige an reiner Substanz jedoch wechselnd, da bei der Umsetzung und während des Umkrystallisirens fast immer etwas  $\beta$ -Joddiphenacyl entsteht. So wurde z. B. bei einer im Hochsommer ausgeführten Darstellung aus  $\alpha$ -Bromdiphenacyl fast nur  $\beta$ -Joddiphenacyl erhalten. Diese Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Verbindung scheint hauptsächlich während des Umkrystallisirens bei hoher Lufttemperatur stattzufinden, da bei im Winter erfolgten Darstellungen dem  $\alpha$ -Derivat nur wenig oder kein  $\beta$ -Joddiphenacyl beigemischt war.  $\alpha$ -Joddiphenacyl ist eine wenig beständige Substanz. Schon nach 1—2 Tagen zersetzt es sich unter Jodausscheidung und geht dabei in eine halb feste, fast schwarze Masse über. Im Licht beginnt diese Zersetzung bei Sommertemperatur oft schon nach einigen Stunden. Der Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punkt ist abhängig von der Art des Erhitzens.

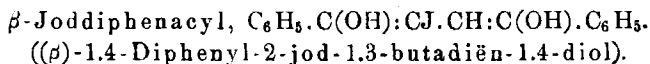
Wird die Substanz in einen auf 77° vorgewärmten Schmelzpunktbestimmungsapparat gebracht, so beginnt sie sich bei 83° zu bräunen und schmilzt unscharf bei 90° unter Zersetzung. Eine andere Probe, bei welcher der Schmelzpunkt in gewöhnlicher Weise bestimmt wurde, begann sich bei 60° zu bräunen, schwärzte sich bei 70° und schmolz unter Aufschäumen bei 70—76°. Bei einem weiteren Präparat beobachteten wir den Zersetzungs-punkt bei 82—83°.

0.1959 g Sbst.: 0.3765 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1913 g Sbst.: 0.1232 g AgJ.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. C 52.76, H 3.60, J 34.85.  
Gef. » 52.43, » 3.99, » 34.80.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Substanz unter Braunfärbung zersetzt. Beim Erwärmen zeigt sich schön grüne Fluorescenz. Alkoholisches Ammoniak wirkt auf die alkoholische Lösung in der Kälte und bei kurzem Erwärmen nicht ein. Beim Erwärmen einer Eisessiglösung des Jodids mit Phenylhydrazin färbt sich die Lösung roth. Das Reactionsproduct bildet eine rothe, harzige Masse.

Versuche, ein Additionsproduct des  $\alpha$ -Joddiphenacyls mit Acetylchlorid darzustellen, misslangen, weil das Säurechlorid zersetzend wirkt unter Bildung eines schwarzgrünen Lackes.



a) Aus  $\beta$ -Bromdiphenacyl. 3 g Bromid wurden in Alkohol gelöst, 5 g Jodkalium in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben und die Mischung in einer Druckflasche 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die durch etwas freies Jod braun gefärbte Flüssigkeit wurde in verdünnte Natriumthiosulfatlösung eingegossen. Das krystallinisch ausfallende Reactionsproduct enthielt noch etwas unverändertes  $\beta$  Bromdiphenacyl und wurde daher nochmals mit Jodkali behandelt. Die Ausbeute an reiner, umkrystallisirter Substanz betrug ungefähr 60 pCt. vom Gewicht der angewandten Bromverbindung.

Die Umsetzung von  $\beta$ -Chlordiphenacyl mit Jodkalium geht weniger glatt vor sich. Das Reactionsproduct enthielt auch nach längerer Einwirkung des Jodkaliums immer noch geringe Mengen unangegriffenes  $\beta$ -Chlordiphenacyl, das sich durch Umkrystallisiren nur schwierig vollständig entfernen lässt.

b) Aus  $\omega$ -Jodacetophenon. 10 g dieser Substanz wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 0.5 g Natrium hinzugegeben. Nach einiger Zeit schieden sich aus der Mischung weisse Nadeln ab, deren Menge sich bei längerem Stehen noch vermehrte. Nach 12 Stunden wurde abfiltrirt und der Niederschlag erst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat schied beim Verdünnen mit Wasser ein gelbbraunes Oel ab. Die auf dem Filter gesammelte Ausscheidung bestand aus einem Gemenge von Tribenzoylcyclotrimethylen und wenig  $\beta$ -Joddiphenacyl, das von Ersterem durch Behandlung mit warmem Alkohol, in dem es sich leicht löst, getrennt wird. Die Hauptmenge des  $\beta$ -Jodids findet sich neben etwas  $\alpha$ -Joddiphenacyl (s. o) in dem vorstehend erwähnten, mit Wasser gefällten, schweren Oel. Dieses wird in ziemlich viel Aether gelöst und die Flüssigkeit in einem Becherglase bei möglichst niedriger Temperatur und vor Licht geschützt der langsamen, partiellen Verdunstung überlassen. Hierbei scheidet sich ein weisses Krystallmehl ab, das in Aether nur mässig löslich ist und aus fast reinem  $\beta$ -Jodid be-

steht. Aus dem Filtrat von diesem krystallisirt bei Winterkälte noch eine kleine Menge  $\alpha$ -Joddiphenacyl (s. o.) und schliesslich eine minimale Quantität eines sehr leicht löslichen, aus Essigäther in Nadeln anschliessenden, jodhaltigen Körpers, der aus Mangel an Material nicht untersucht werden konnte. Das Hauptproduct der Einwirkung von Natriumäthylat auf  $\omega$ -Jodacetophenon bildet, wie schon erwähnt, ein schwarzbraunes Harz, das sich erst nach fast vollständiger Verdunstung des Aethers ausscheidet.

Die Ausbeute an  $\beta$ -Joddiphenacyl beträgt ungefähr 10 pCt. vom Gewicht des angewandten Phenacyljodids.

Das  $\beta$ -Jodid ist mässig in Aether und Alkohol, leichter in Methylalkohol, Eisessig, Essigäther und Chloroform löslich. In Petroläther ist es fast unlöslich und im Allgemeinen schwerer löslich als die  $\alpha$ -Verbindung.

Aus Alkohol krystallisirt es in langen, weissen Nadeln, aus Methylalkohol in kurzen, derben Prismen. Bei langsamem Verdunsten seiner Lösungen in Chloroform oder Essigäther wird es in schönen, wasserklaren Krystallen erhalten, isomorph mit denen des  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-Diphenacyls (s. u.).

Die Krystalle des  $\beta$ -Joddiphenacyls sind ebenfalls ziemlich leicht zersetzlich. Bei Sommertemperatur zeigen sich schon nach 1–2 Tagen an den Krystallen braune Flecken, die sich stetig vergrössern, bis schliesslich der ganze Krystall in eine halb feste, dunkle, amorphe Masse verwandelt ist. Belichtung beschleunigt den Zersetzungsprocess.

Bei Winterkälte ist die Substanz im Dunkeln erheblich länger haltbar. Der Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punkt ist in hohem Maasse von der Art des Erhitzens abhängig.

Bei raschem Erhitzen zersetzte sich ein frisch dargestelltes Präparat (nach der 1. Methode) bei 115° (Beginn der Bräunung bei 109–110°). Dasselbe Präparat zersetzte sich, als es nach einigen Tagen anfang, braune Flecken zu zeigen, bei 104°. Eine frisch umkrystallisirte Probe (nach der 2. Methode) begann sich bei 102° zu färben, schmolz bei 105° und zersetzte sich unter Aufschäumen bei 107°. Bei einem anderen Präparat fand Gelbfärbung bei 106°, der Beginn der Zersetzung bei 112–113° und die totale Zersetzung bei 116–117° statt.

0.2261 g Sbst.:	0.4395 g CO <sub>2</sub> ,	0.0806 g H <sub>2</sub> O	} aus $\beta$ -Bromdiphenacyl.
0.2112 g Sbst.:	0.1349 g AgJ		
0.2499 g Sbst.:	0.4872 g CO <sub>2</sub> ,	0.0857 g H <sub>2</sub> O	} aus $\omega$ -Jodacetophenon.
0.2304 g Sbst.:	0.1494 g AgJ		

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. C 52.76, H 3.60, J 34.85.  
 Gef. » 53.02, 53.18, » 3.99, 3.83, » 34.51, 35.04.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, zeigt das  $\beta$ -Jodid dieselben Farbenscheinungen wie die  $\alpha$ -Verbindung. Acetylchlorid wirkt unter Jodabscheidung zersetzend. Mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung erwärmt, bildet das  $\beta$ -Jodid ein gelbrothes Harz.

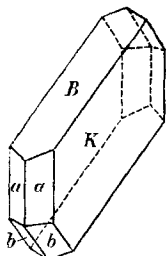
$\delta$ -Joddiphenacyl,  $C_6H_5.C(OH):CJ.CH:C(OH).C_6H_5$ .

(( $\delta$ )-1.4. Diphenyl-2-jod-1.3-butadiën-1.4-diol).

Je 1 g  $\beta$ -Joddiphenacyl (nach beiden Methoden (s. o.) dargestellt) wurde in je 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu den noch warmen Lösungen je 30 ccm gesättigtes, alkoholisches Ammoniak zugegeben. Die Mischungen wurden in verschlossenen Kölbchen 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei das Umlagerungsproduct fast quantitativ in schönen, wasserhellen Prismen auskrystallisirte. Die Ausbeute betrug von jeder Portion über 0.9 g. Ebenso wie alkoholisches Ammoniak lagern auch Propylamin, Aethylendiamin und Methylphenylhydrazin das  $\beta$ -Jodid in die  $\delta$ -Modification um.

Das  $\delta$ -Joddiphenacyl erwies sich vollständig frei von Stickstoff. Es ist in der Kälte schwer in Aether und Alkohol, leichter in Essigäther, Chloroform und Benzol löslich. Aus Essigester krystallisirt die Substanz bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, farblosen Krystallen. Hr. Professor Dr. Lenk, dem wir auch an dieser Stelle hierfür verbindlichst danken, hat die aus Essigäther gezogenen Krystalle des  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyls einer vergleichenden, krystallographischen Untersuchung unterzogen und theilt uns hierüber Folgendes mit:

Die Krystalle von  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyl sind sich im Habitus sehr ähnlich.  $\beta$ -Joddiphenacyl ist isomorph mit  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-Diphenacyl. Die beiden Jodide bilden klare, nach einiger Zeit braun werdende und zerfließende Kryställchen, bis 5 mm gross. Sie sind anscheinend gut entwickelt, von leistenförmigem Habitus (s. d. Figur).



$$\begin{aligned} B &= oP \\ a &= \infty P \\ K &= \infty P \infty \\ b &= P. \end{aligned}$$

Die nur selten vorhandenen Flächen  $l = P \infty$  sind nicht gezeichnet.

Bei der goniometrischen Messung zeigte sich indessen, dass die Flächenbeschaffenheit doch nicht ganz einwandfreie und zuverlässige Messungen gestattete. Bedauerlicherweise gaben namentlich die Flächen  $B$  und  $K$  wegen

einer meist vorhandenen, centralen Vertiefung mangelhafte Reflexe, sodass die Frage, ob die Krystalle dem monoklinen oder triklinen System angehören, mit absoluter Sicherheit nicht beantwortet werden kann.

Am günstigsten waren die Resultate beim  $\beta$ -Joddiphenacyl, das mit grösster Wahrscheinlichkeit als monoklin angesprochen werden kann. Die Krystalle zeigen bald nach  $K$  tafelförmige, bald nach der Klinodiagonale leistenförmige Ausbildung Neben den als  $\infty P$  und  $P$  gedeuteten Flächen  $a$  und  $b$  treten bei einigen Individuen als Abstumpfung der Kanten  $B:K$  die Flächen  $l = P \infty$  auf.

Es wurden gemessen:

$$\begin{array}{lll} B:K = \text{ca. } 90^\circ \pm 10' & a:K = 133^\circ 33' & a:B = 104^\circ 34' \\ B:l = 148^\circ 18' & b:b = 128^\circ 8' & b:B = 103^\circ 52' \\ l:K = 121^\circ 44' & b:K = 116^\circ & a:b = 146^\circ 44' \\ a:a = 92^\circ 47'. \end{array}$$

In Bezug auf das optische Verhalten wurde auf  $B$  der Austritt einer spitzen Bisectrix constatirt; die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrie-Ebene  $K$ , einer Orthodomenfläche entsprechend; auf  $B$  gerade Auslöschung, auf  $K$  Auslöschungsschiefe von  $19^\circ$  zur Kante  $B:K$ .

Vom  $\delta$ -Joddiphenacyl lagen scharf ausgebildete Kryställchen vor, von denen ein Theil neben den Pinakoïden  $B$  und  $K$  lediglich die Pyramidenflächen  $b$  zeigte, während ein anderer Theil auch mit den Flächen  $a$  ausgestattet war. Die stets auffällige, ungleichmässige Ausbildung der Flächen  $b$ , eventuell auch  $a$ , verleihen den Krystallen einen unsymmetrischen Habitus. Die erwähnten Mängel der Flächenausbildung machten sich auch hier geltend, sodass für die Kanten  $B:K$  stets mehr oder weniger von  $90^\circ$  abweichende Werthe gefunden wurden. Als Durchschnittswerthe können angenommen werden:

$$\begin{array}{ll} a:a = 93^\circ 1' 30'' & b:B \left\{ \begin{array}{l} 104^\circ 56' \text{ und} \\ 103^\circ 9' \end{array} \right. \\ b:b = 129^\circ 21' & \\ B:K \left\{ \begin{array}{l} 91^\circ 30' \text{ und} \\ 88^\circ 30' \end{array} \right. & b:K \left\{ \begin{array}{l} 115^\circ 25' \text{ und} \\ 116^\circ 55' \end{array} \right. \end{array}$$

Die optischen Verhältnisse stimmen bis auf die  $20^\circ$  betragende Auslöschungsschiefe mit denen des  $\beta$ -Joddiphenacyls überein. Doch sprechen die erhaltenen Winkelwerthe, sowie die allgemeine, formale Ausbildung mehr für die Zugehörigkeit zum triklinen System. Bei der sonstigen allgemeinen Aehnlichkeit im Habitus, welche  $\beta$ -Chlor-, Brom- und Jod-Diphenacyl mit dem  $\delta$ -Joddiphenacyl zeigen, läge also hier ein Fall von Morphotropie vor, den man durch Raumisomerie erklären könnte. Dies gälte auch dann, wenn — was allerdings unwahrscheinlich ist — die drei  $\beta$ -Halogendiphenacyle triklin, oder umgekehrt das  $\delta$ -Joddiphenacyl monoklin wäre, sämtliche  $\beta$ -Modificationen, einschliesslich der  $\delta$ -Form, also einer Symmetrieklasse angehörten. Augenscheinlich zeigen die  $\beta$ -Halogenverbindungen unter sich eine sehr grosse Aehnlichkeit, während die  $\delta$ -Verbindung von ihnen durch wenn auch geringe Winkeldifferenzen sich unterscheidet und somit eine gewisse Sonderstellung einnimmt.«



Das  $\delta$ -Joddiphenacyl ist bedeutend beständiger als das  $\beta$ -Derivat; nach einiger Zeit zeigen jedoch auch die Krystalle des Ersteren Anzeichen von Zersetzung, dagegen lässt sich die Substanz unter alcoholischem Ammoniak mehrere Wochen lang unverändert aufbewahren.

Die  $\delta$ -Verbindung beginnt bei 142—145° unter Gelbfärbung langsam zu sintern und schmilzt bei 150—153° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen, die sich nach kurzer Zeit unter Aufschäumen und Dunkelfärbung zersetzt.

0.2608 g Sbst.: 0.5092 g CO<sub>2</sub>, 0.0905 g H<sub>2</sub>O. — 0.1954 g Sbst.: 0.1266 g AgJ.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. C 52.76, H 3.00, J 34.85.  
Gef. » 53.26, » 3.88, » 35.01.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Substanz dieselbe Reaction wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jodid.

Erhitzt man das  $\delta$ -Jodid in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so entsteht ein gelbrothes Harz. Hydrazinhydrat in Eisessiglösung wirkt auf die Jodverbindung bei kurzem Erhitzen nicht ein, während Acetylchlorid sie tiefgreifend zersetzt.

#### Diphenacyl aus $\beta$ -Joddiphenacyl.

2 g des Jodids wurden in 120 ccm 96-procentigem Alkohol gelöst, 6 g Magnesiumpulver zugegeben und 2 Stdn. auf dem Wasserbade rückfliessend gekocht. Das Filtrat wurde ungefähr auf die Hälfte eingengt und mit Wasser versetzt. Das Reductionsproduct fiel als weisser, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag aus, dem etwas ölige Substanz anhaftete, die durch Aufstreichen auf porösen Thon und Decken mit wenig Alkohol beseitigt wurde.

Das Reductionsproduct, aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte 0.6 g (= 50 pCt. der Theorie) einer, in langen, weissen Nadeln sich ausscheidenden Substanz vom Schmp. 144—145°, die sich als Diphenacyl erwies. Eine Probe davon gab, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die charakteristische, smaragdgrüne Lösung mit prächtiger, tiefblauer Fluorescenz.

0.2082 g Sbst.: 0.6161 g CO<sub>2</sub>, 0.115 g H<sub>2</sub>O.

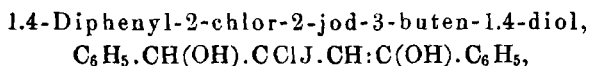
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.64, H 5.92.  
Gef. » 80.72, » 6.18.

#### Anlagerung von Chlorwasserstoff an $\alpha$ -, $\beta$ - und $\delta$ -Joddiphenacyl.

1 g  $\alpha$ -Joddiphenacyl wurde in warmem Eisessig gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und 5 g Eisessig-Chlorwasserstoff zugegeben, wobei sich die Lösung rothbraun färbte. Nach 10 Minuten

wurde mit Wasser verdünnt und dadurch ein von Jod braun gefärbtes Harz ausgefällt. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen schieden sich geringe Mengen krystallinischer Substanz ab und auch die Harzklümpchen nahmen undeutlich krystallinische Structur an. Es gelang aber nicht, den krystallinischen Körper in reiner Form zu isoliren. Bei langsamer Verdunstung aus alkoholischer oder Benzol-Petroläther-Lösung wurde er stets als zähes, gelbes Oel erhalten, das sich langsam zersetzte. Ein wohlcharakterisirtes Additionsproduct war somit aus der  $\alpha$ -Verbindung nicht darstellbar.

$\beta$ -Joddiphenacyl (nach beiden Darstellungsweisen [s. o.] gewonnen) und  $\delta$ -Joddiphenacyl in der vorstehend beschriebenen Art mit Eisessig-Chlorwasserstoff (Einwirkungsdauer 10 Minuten) bei Zimmertemperatur behandelt, lieferten dagegen gut krystallisirende Anlagerungsproducte. Sie wurden aus der Eisessiglösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in weissen, krystallinischen Flocken gefällt und umkrystallisirt. Heisser, wässriger Alkohol erwies sich hierzu wenig geeignet, da sich die Verbindung bei längerem Erhitzen damit zersetzt. Dagegen liess sie sich unverändert aus wasserfreien Lösungsmitteln umkrystallisiren. Die aus  $\beta$ - und  $\delta$ -Joddiphenacyl erhaltenen Anlagerungsproducte sind identisch und als



zu bezeichnen. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, die sich am Licht langsam zersetzen, aber im Dunkeln haltbar sind. Die Substanz ist wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Als gleichzeitig Proben des Additionsproductes, aus  $\beta$ - und  $\delta$  Jodid gewonnen, im Schmelzpunktbestimmungsapparat erhitzt wurden, begannen sie zu gleicher Zeit sich bei 120° zu bräunen und schmolzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei 133—134°. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verändert sich auch etwas der Schmelzpunkt. Die Ausbeuten betragen ca. 70—80 pCt. vom Gewicht der angewandten Joddiphenacyle.

0.1920 g Sbst.:	0.3419 g CO <sub>2</sub> ,	0.0645 g H <sub>2</sub> O	} aus $\beta$ -Joddiphenacyl.
0.2548 g Sbst.:	0.454 g CO <sub>2</sub> ,	0.0821 g H <sub>2</sub> O	
0.182 g Sbst.:	0.17 g AgCl + AgJ		
0.2354 g Sbst.:	0.2195 g AgCl + AgJ		
0.2158 g Sbst.:	0.2029 g AgCl + AgJ,	aus $\delta$ -Joddiphenacyl.	

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{ClJ}$ . Ber. C 49.47, H 3.42, Cl + J 40.39,  
Gef. » 48.58, 48.60, » 3.76, 3.60, » 40.09, 40.02, 40.26.

Die Substanz bleibt bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Theil unverändert. Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin in Eisessiglösung verwandeln das Chlorjodderivat in der Wärme in ein Harz. Auch durch längeres Erhitzen in alkoholisch-wässriger Lösung, rasch auf Zusatz von Alkali, wird die Verbindung zerstört.

#### 416. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber ein Cyandiphenacyl.

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

(Eingegangen am 8. Juli 1903.)

In der vorstehenden Mittheilung wurde gezeigt, dass sich im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromdiphenacyl das Brom durch Jod ersetzen lässt. In der Erwartung, in analoger Weise auch den Cyanrest an Stelle des Broms einführen zu können, haben wir Cyankalium auf die beiden Bromderivate einwirken lassen. Aus beiden Bromdiphenacylen resultirte ein und dasselbe Reactionsproduct, leider in so geringer Ausbeute, dass eine eingehendere Untersuchung desselben vorläufig unterbleiben musste.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde erwähnt, dass sich  $\alpha$ -Joddiphenacyl leicht in das  $\beta$ -Derivat umlagert. Dieser Vorgang scheint sich besonders rasch und vollständig bei dem aus  $\alpha$ -Bromdiphenacyl und Cyankalium intermediär entstehenden  $\alpha$ -Cyandiphenacyl zu vollziehen; denn da aus beiden Bromdiphenacylen dasselbe Cyandiphenacyl sich bildet, ein Uebergang von der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Modification niemals beobachtet wurde, wohl aber der umgekehrte Vorgang, und da ferner die Krystalle des Cyandiphenacyls den Habitus der  $\beta$ -Halogendiphenacyle zeigen, so ist auch die neue Verbindung als  $\beta$ -Derivat aufzufassen.

$\beta$ -Cyandiphenacyl,  $C_6H_5 \cdot C(OH):C(CN) \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_5$ .

3 g  $\alpha$ -Bromdiphenacyl wurden in warmem Alkohol gelöst, 2,5 g Cyankalium in concentrirter, wässriger Lösung hinzugegeben und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Auf Wasserzusatz fällt das Reactionsproduct als harzige Masse aus, die man in wenig verdünntem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisirt das Nitril in langen, farblosen, bei  $118^{\circ}$  schmelzenden Nadeln aus, die sich leicht in Aether, Alkohol, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol lösen. Bei langsamer Verdunstung aus Essigäther schei-