

den sich wasserklare, gut ausgebildete Krystalle ab, die denen des β -Chlor- und β -Brom-Diphenacyls gleichen und daher wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

In der oben angegebenen Weise wurde das Cyandiphenacyl auch aus β -Bromdiphenacyl durch Einwirkung von Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung dargestellt. Das so erhaltene Product erwies sich mit dem aus α -Bromdiphenacyl gewonnenen identisch. Aus beiden Bromdiphenacylen entsteht das Cyanderivat nur in geringer Menge.

0.1804 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.33.

417. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber die Einwirkung von Silberacetat auf die Halogendiphenacyle.

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

(Eingegangen am 8. Juli 1903.).

Wie aus den beiden vorhergehenden Mittheilungen ersichtlich ist, lässt sich das Halogen in den α -, β - und γ -Chlor- und Brom-Diphenacylen mehr oder minder glatt durch Jod und in den α - und β -Bromdiphenacylen auch durch den Cyanrest ersetzen. Wir haben nun gefunden, dass Silberacetat ebenfalls auf gewisse Halogendiphenacyle unter Elimination des Halogenatoms einwirkt. Erhitzt man β -Bromdiphenacyl in Eisessiglösung mit Silberacetat, so entstehen Acetoxydiphenacyl und Bromsilber. Während sich bei Anwendung von β -Bromdiphenacyl ein völlig halogenfreies Reactionsproduct nur schwierig erhalten lässt, verläuft die Reaction zwischen β - und δ -Joddiphenacyl und Silberacetat weit glatter. Die aus beiden Jodiden erhaltenen Acetate waren unter sich und mit dem aus β -Bromid gewonnenen identisch.

Wenn auch in Folge der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials eine eingehende Untersuchung des Acetoxydiphenacyls noch nicht hat stattfinden können, so erlaubt doch das Verhalten des Körpers bei der Verseifung einen Schluss auf seine wahrscheinliche Structur zu ziehen.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wurde aus dem β -Acetat ein öliges Product erhalten, das bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid wieder die ursprüngliche Verbindung lieferte.

Wie in der vorstehenden ersten Mittheilung ausgeführt wurde, findet die chemische Constitution der Halogendiphenacyle (mit Ausnahme der γ -Verbindungen) auf Grund ihres chemischen Verhaltens

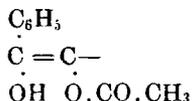
zur Zeit den entsprechendsten Ausdruck in der Dienolformel, C_6H_5 , $C(OH):C(Hal).CH:C(OH).C_6H_5$, bezw. in deren sterischen Configurationen.

Dass bei Einwirkung von Silberacetat auf die β Halogendiphenacyle keine Ketisirung der beiden Enolreste (Uebergang in die γ -Form) stattgefunden hat, dafür spricht das Verhalten des β -Acetats bei der Verseifung. Bekanntlich gehen die γ -Halogendiphenacyle unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungemein leicht in *trans*-Dibenzoyläthylen über¹⁾. Läge in dem Acetat die Diketoform, also ein Derivat der γ -Reihe $C_6H_5.CO.CH(O.CO.CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$ vor, so wäre zu erwarten, dass es durch Alkali leicht in das genannte ungesättigte Diketon übergeben würde. Thatsächlich liefert aber die oben erwähnte, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entstehende, ölige Substanz, die von dem gelben, gut krystallisirenden *trans*-Dibenzoyläthylen völlig verschieden ist, wieder das Acetat. Wenn somit ein Uebergang in die Ketoform ausgeschlossen erscheint, so sprechen doch gewisse Gründe für die Annahme einer partiellen Ketisirung, die schon beim Uebergang der β -Halogendiphenacyle in das Acetat stattfindet. Würde man dem Acetat, den β -Halogendiphenacylen entsprechend, die Formel $C_6H_5.C(OH):C(O.CO.CH_3).CH:C(OH).C_6H_5$ zuertheilen, so käme dem daraus durch Verseifung entstehenden Körper die Structur $C_6H_5.C(OH):C(OH).CH:C(OH).C_6H_5$ zu. Von einer derartigen Verbindung ist anzunehmen, dass sie sehr unbeständig ist und sich leicht in eine Ketoform umlagert, wobei der besonders labile Complex $.C(OH):C(OH).$ in erster Linie in Frage käme, der in die stabile Form $.CO.CH(OH).$ übergehen würde. Bei der Acetylierung wäre aber dann demgemäss ein von dem ursprünglichen Acetat verschiedener Ester zu erwarten, was nicht zutrifft. Da im Gegentheil das Ausgangsproduct zurückgebildet wird, so erscheint es als höchst wahrscheinlich, dass der Uebergang des einen Enolrestes in die Ketoform schon bei der Bildung des Acetats aus den β -Halogendiphenacylen stattfindet und dem Ester daher die Formel $C_6H_5.CO.CH(O.CO.CH_3).CH:C(OH).C_6H_5$ zuzuschreiben ist. Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung, dass aus dem β - und δ -Joddiphenacyl ein und dasselbe Acetat entsteht.

Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt die Reaction zwischen α -Bromdiphenacyl und Silberacetat. Der Austritt des Halogenatoms vollzieht sich hierbei weit leichter als beim entsprechenden β -Derivat. Das Reactionsproduct ist jedoch kein Acetylerster, sondern besitzt die empirische Formel C_8H_6O . Da die Substanz aus einer Verbindung mit 16 Kohlenstoffatomen hervorgegangen ist, so ist ihr

¹⁾ Diese Berichte 35, 168 [1902].

Falls diese Auffassung sich bewahrheiten sollte, was sich hoffentlich durch die weitere Untersuchung des Condensationsproductes feststellen lassen wird, so wäre damit auch ein theilweiser Einblick in den sterischen Bau der α - und β -Halogendiphenacyl gegeben. Die leichte Abspaltbarkeit von Essigsäure zwischen zwei Molekülen des hypothetischen α -Acetats, im Gegensatz zu dem beständigen β -Acetat, erscheint nur möglich, wenn das Enolhydroxyl und die benachbarte O.CO.CH₃-Gruppe sich in *cis-cis*-Stellung befinden:



Da das α Acetat aus einem α -Halogendiphenacyl hervorgegangen ist, muss in diesem dieselbe Configuration vorhanden sein, während in den β -Halogendiphenacylen Halogen und Hydroxyl die *cis-trans*-Stellung einnehmen werden.

Das Condensationsproduct C₂₂H₂₄O₄ kann man von dem unbekanntem α -Oxydiphenacyl, C₆H₅.C(OH):C(OH).CH:C(OH).C₆H₅, durch Zusammentritt zweier Moleküle desselben unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser ableiten. Wir bezeichnen daher bis zur endgültigen Feststellung ihrer Constitution die neue Verbindung als Bis-Anhydrooxydiphenacyl.

In dem Reactionsproduct aus α -Bromdiphenacyl und Silberacetat findet sich neben der vorerwähnten Substanz noch ein zweiter, schwerer löslicher, mit dieser isomerer Körper, der auch entsteht, wenn man Erstere vorsichtig erhitzt, wobei sie schmilzt, um sofort unter Uebergang in das höher schmelzende Isomere wieder zu erstarren. Diese Umlagerung vollzieht sich in kleinen Mengen quantitativ. Ob sie auf einem Uebergang der Enolform in die Ketoform beruht, muss vorläufig dahin gestellt bleiben. Wir bezeichnen die durch Umlagerung entstehende Substanz als Iso-Bisanhydrooxydiphenacyl.

I. Einwirkung von Silberacetat auf β -Bromdiphenacyl und β - und δ -Joddiphenacyl.

Acetoxydiphenacyl, C₆H₅.CO.CH(O.CO.CH₃).CH:C(OH).C₆H₅
(1.4-Diphenyl-1-keto-3-buten-2.4-diol-2-monoacetat).

a) Aus β -Bromdiphenacyl. 3 g des Bromids wurden in Eisessig gelöst, 3 g Silberacetat zugegeben und die Mischung 2 $\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden erhitzt. Innerhalb dieser Zeit trug man noch 9 g in wenig Eisessig suspendirtes Silberacetat portionsweise in die siedende Flüssigkeit ein. Die Reactionsmasse wurde dann in Wasser gegossen und der aus unangegriffenem Silberacetat, Bromsilber und dem orga-

nischen Acetat bestehende Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether extrahirt. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibende, krystallinische Rückstand enthielt noch etwas Brom. Er wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt und die bromreicheren ersten Krystallfractionen von den leichter löslichen getrennt. Es resultirten so 0.6 g einer noch etwas Brom enthaltenden Substanz, die in weissen, bei 97–98° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

0.1827 g Subst. = 0.0051 g AgBr = 1.18 pCt. Br.

Die im Präparat enthaltene Brommenge entspricht einem Gehalt von 4.7 pCt. β Bromdiphenacyl.

0.1958 g Subst.: 0.5172 g CO₂, 0.0999 g H₂O.

Auf die reine, von Bromdiphenacyl freie Substanz umgerechnet, ergeben sich folgende Zahlen:

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 72.95, H 5.45.

Gef. » 72.61, » 5.85.

Aus den Mutterlaugen vom auskrystallisirten Acetat wurde noch 0.1 g Substanz gewonnen, die nur Spuren von Brom enthielt und sich mit den aus den Joddiphenacylen dargestellten, reinen Präparaten identisch erwies.

Ein Versuch, durch Anwendung höherer Temperatur eine vollständige Umsetzung des β -Bromdiphenacyls mit Silberacetat zu bewerkstelligen, misslang; denn als die Eisessiglösung des Bromids mit dem Silbersalz im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt wurde, war die Reaction zu weit gegangen und es resultirte nur ein braunes Harz.

b) Aus β -Joddiphenacyl. 2 g Jodid wurden in Eisessiglösung unter Zusatz von 3 g Silberacetat eine Stunde rückfliessend gekocht, hierauf nochmals 3 g des Silbersalzes zugegeben und wieder eine Stunde erhitzt. Der durch Eingiessen in Wasser erhaltenen Fällung wurde nach dem Trocknen das Acetoxydiphenacyl durch Extraction mit Aether im Soxhlet-Apparat entzogen. Die Verbindung enthält kaum nachweisbare Spuren von Jod und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in analysenreiner Form erhalten. Das Präparat war jodfrei. Ausbeute 1.3 g = 80 pCt. der Theorie.

c) Aus δ -Joddiphenacyl. Die Darstellung und Isolirung des Acetats geschah in der vorstehend angegebenen Weise.

Aus 2.5 g des Jodids wurden 1.6 g reines Acetat gewonnen = 75 pCt. der theoretischen Menge.

Die aus den drei Halogendiphenacylen erhaltenen, reinen Präparate erwiesen sich als identisch. Das Acetat krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 98° schmelzen, in kleinen Mengen unzersetzt destilliren und sich sehr leicht in Eisessig, Essigäther, Aceton, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol, fast gar nicht in Petroläther lösen.

0.1805 g Sbst.: 0.4845 g CO₂, 0.095 g H₂O } aus β-Jodid.
 0.2197 g Sbst.: 0.5888 g CO₂, 0.1111 g H₂O }
 0.241 g Sbst.: 0.6414 g CO₂, 0.1251 g H₂O aus δ-Jodid.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.95,

H 5.45.

Gef. » 73.22, 73.04, 72.60, » 5.89, 5.66, 5.81.

Das Acetat zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Uebergiesst man eine kleine Menge der Substanz mit der Säure, so löst sie sich darin mit gelblicher Farbe, und es tritt eine prächtige, hellgrüne Fluorescenz auf, die bei gelindem Erwärmen noch intensiver wird und sich wochenlang unverändert erhält, aber auf Zusatz von Wasser verschwindet. Extrahirt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether, so nimmt dieser ein Oel auf, das mit concentrirter Schwefelsäure wieder die schöne Fluorescenzerscheinung zeigt.

In Eisessig-Chlorwasserstoff löst sich der Acetylcster mit gelblicher Farbe, die bei längerem Stehen in dunkelgrün übergeht. Wasser fällt daraus eine amorphe, gelbe Masse, aus der sich nichts Krystallisirbares gewinnen liess. Mit Phenylhydrazin erhitzt, verwandelt sich das Acetat in eine harzige Substanz. Mit Hydrazinhydrat entsteht ein gelbliches Oel, das noch nicht untersucht werden konnte.

Verseifung des Acetoxydiphenacyls.

Ein Versuch, die Substanz in wässrig-alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd durch zweistündiges Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr zu verseifen, misslang. Der grösste Theil des Acetats blieb unangegriffen.

0.5 g des Esters wurden hierauf mit 1.5 g 10-procentigem, alkoholischem Kali eine halbe Minute gekocht, wobei sich die Lösung orangegelb färbte. Die mit Wasser verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit wurde dann mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten ein schwachgelbes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die ölige Substanz, in der, wie schon Eingangs erwähnt, das Ketodiol, C₆H₅.CO.CH(OH).CH:C(OH).C₆H₅, vorlag, zeigt in concentrirter Schwefelsäure dieselbe schön grüne Fluorescenz wie das Acetat.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem, essigsaurem Natrium versuchten wir, das Verseifungsproduct wieder zu acetylire. Das Acetylirungsgemisch wurde nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung verdunstet. Wir bekamen so einen krystallinischen Rückstand, dem noch etwas ölige Substanz anhaftete. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte das Pro-

duct weisse Nadeln dar, die sich durch den Schmp. 98° und die charakteristische Fluorescenz mit concentrirter Schwefelsäure als Acetoxydiphenacyl identificiren liessen. Die Ausbeute betrug über 70 pCt. der theoretischen Menge.

Einwirkung von Silberacetat auf die Anlagerungsproducte aus β -Bromdiphenacyl und Acetylbromid und aus β -Chlordiphenacyl und Chlorwasserstoff.

Wir versuchten die Einwirkung des Silberacetats auf die beiden Additionsproducte in der Erwartung, das in ihnen enthaltene Halogen auf diese Weise ganz oder theilweise eliminiren zu können. Als das Additionsproduct aus β -Bromdiphenacyl und Acetylbromid in Eisessiglösung mit überschüssigem Silberacetat fünf Minuten gekocht wurde, trat Dunkelfärbung¹⁾ ein, auch war die Bildung von Bromsilber nachweisbar. Das Reactionsproduct stellte eine nicht krystallisirende, glasige, fast farblose Masse dar, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe und grüner Fluorescenz löste.

Aehnlich verlief der Versuch mit dem Anlagerungsproduct aus β -Chlordiphenacyl und Salzsäure, das in Eisessig mit Silberacetat eine halbe Stunde erhitzt wurde. Aus der mit Wasser gefällten und getrockneten Reactionsmasse extrahirte Aether eine gelbliche, spröde, amorphe Substanz, aus der ebenfalls nichts Krystallisirbares abgeschieden werden konnte. Mit Hydrazinhydrat und Eisessig erhitzt, lieferte sie ein gelbes Harz. Da die Reactionsproducte in Folge ihrer amorphen Beschaffenheit nicht näher charakterisirt werden konnten, wurden die Versuche abgebrochen.

II. Einwirkung von Silberacetat auf α -Bromdiphenacyl.

Um einer Umlagerung des α -Bromdiphenacyls in die β -Form, die möglicherweise durch längeres Erhitzen in Eisessig eintreten konnte, thunlichst vorzubeugen, wurde Ersteres (3 g) in siedendem Eisessig, der 5 g Silberacetat suspendirt enthielt, eingetragen, sodass es sofort mit dem im Ueberschuss vorhandenen Salze in Reaction treten konnte. Nach dreiviertelstündigem, rückfliessendem Sieden wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und im Soxhlet-Apparat zwei Stunden mit Aether extrahirt. Nach Verdunstung des Lösungsmittels verblieb eine öldurchtränkte, krystallinische Masse, die durch Waschen mit wenig Aether von der öligen Beimengung befreit wurde. Der Rückstand stellt das

Bis-Anhydrooxydiphenacyl, $C_{32}H_{24}O_4$

dar. Zur Reinigung wurde es in siedendem Aceton, von dem es ziemlich leicht gelöst wird, aufgenommen, mit Wasser bis zur begin-

¹⁾ Diese Dunkelfärbung tritt auch ein, wenn Silberacetat für sich mit Eisessig erhitzt wird.

nenden Trübung versetzt, aufgeköcht und stehen gelassen. Die Substanz krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in concentrisch gruppirten, wetzsteinförmigen Gebilden, die aus sehr feinen Nadelchen zusammengesetzt sind. Sie ist ausser in Aceton auch in Chloroform löslich, etwas weniger in Aether, Essigester, Eisessig und Benzol, mässig schwerlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute ist gering. Aus 3 g α -Bromdiphenacyl wurden 0.25 g des reinen Präparates erhalten. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Bei gelindem Erwärmen wird die Lösung dunkelgrün und fluorescirt mit derselben Farbe. Bei längerem Stehen verblasst die Färbung. Die Anhydroverbindung zeigt ein ungewöhnliches Verhalten in der Wärme. Erhitzt man eine sehr kleine Menge der Substanz im Proberöhrchen rasch über freier Flamme, so schmilzt sie für einen Augenblick zu einer farblosen Flüssigkeit, die sofort wieder erstarrt. Wie schon Eingangs angeführt, tritt hierbei eine Umlagerung ein. Die umgelagerte Verbindung zeigt den Schmp. 276° (in ganz reinem Zustande 279°). Bestimmt man den Schmelzpunkt der Anhydroverbindung auf die übliche Weise, so findet man ebenfalls den Schmp. 276° , d. h. es ist während des langsamen Erhitzens vollständige Umlagerung eingetreten, ohne dass vorher, wie bei raschem Erhitzen, Schmelzen stattfindet. Der Schmelzpunkt des Bis-Anhydrooxydiphenacyls ist daher auf dem gebräuchlichen Wege nicht bestimmbar¹⁾.

0.1872 g Sbst.: 0.5565 g CO_2 , 0.088 g H_2O . — 0.1851 g Sbst.: 0.5501 g CO_2 , 0.0855 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. C 81.32, H 5.12.
Gef. » 81.09, 81.11, » 5.25, 5.17.

Molekulargewichtsbestimmung.

Gefriermethode, Lösungsmittel: Benzol.

| Gewicht des Lösungsmittels | Substanz | Depression | Gef. Mol.-Gew. | Ber. Mol.-Gew. |
|----------------------------|----------|--------------------|----------------|----------------|
| 19.2 g | 0.1485 g | 0.087 ⁰ | 443 | 472. |

Durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Eisessiglösung wird die Verbindung nicht verändert. Wird sie dagegen in essigsaurer Lösung mit Hydrazinhydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, so bildet sich ein gelbes Oel neben einem festen, über 300° schmelzenden

¹⁾ Der wirkliche Schmelzpunkt wird sich voraussichtlich dadurch ermitteln lassen, dass man Proben der Substanz, in Capillarröhrchen eingeschlossen in verschieden hoch erhitztes Paraffin eintaucht und beobachtet, bei welcher niedersten Temperatur Verflüssigung eintritt.

Körper. Die Reaction konnte aus Mangel an Material noch nicht weiter verfolgt werden.

Die Lösung des Körpers in Aceton entfärbt verdünnte Kaliumpermanganatlösung nach einigem Stehen. Eine Umlagerung in die Iso-Verbindung (s. u.) durch einstündiges Sieden in Eisessig wurde nicht beobachtet.

Iso-Bisanhydrooxydiphenacyl, $C_{32}H_{24}O_4$,

entsteht neben dem vorstehend beschriebenen Isomeren bei der Einwirkung von Silberacetat auf α -Bromdiphenacyl. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit bleibt die Isoverbindung in dem mit Aether extrahirten Rückstande, dem sie durch zweitägiges Extrahiren mit Chloroform im Soxhlet-Apparat entzogen wird. Dieselbe Substanz entsteht auch, wie erwähnt, durch vorsichtiges Schmelzen oder langsames Erhitzen des Bisanhydrooxydiphenacyls. Sie ist so gut wie unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton und Ligroin, sehr schwer löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Aethylenbromid, Epichlorhydrin und Naphtalin, etwas leichter in siedendem Nitrobenzol. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich der Körper auf Zusatz von Alkohol in feinen, weissen Nadelchen ab, die unter dem Mikroskop als abgestumpfte Prismen erscheinen. Ebenso krystallisirt er aus Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 279° .

Aus 3 g α -Bromdiphenacyl wurden 0.45 g der Isoverbindung gewonnen. Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sie genau dieselben Erscheinungen wie die vorher beschriebene Anhydroverbindung. Beim Kochen des Körpers mit Hydrazinhydrat in Eisessig tritt keine Veränderung ein.

0.2279 g Sbst.: 0.6819 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.185 g Sbst.: 0.554 g CO_2 , 0.0832 g H_2O .

$C_{32}H_{24}O_4$. Ber. C 81.32, H 5.12.
Gef. » 81.62, 81.67, » 4.93, 5.03.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.