

2.4-DNPH-HCl aus. Nach Erwärmen des Gemisches bis zur Lösung, vorsichtigem Abkühlen auf 20° und Schütteln bzw. Beimpfen erstarrte das Ganze wieder zu einem Kristallbrei, der aus reiner MV bestand, wie die spektrophotometrische Untersuchung der isolierten und mit Salzsäure sorgfältig gewaschenen Substanz zeigte (s. Tafel 3).

MV aus Isochinolin, 2.4-DNPH und Salzsäure: In gleicher Weise wie mit Chinolin erhielt man hier kurze plumpe gelbe Nadeln der MV (von den Kristallen des 2.4-DNPH-HCl äußerlich nicht unterscheidbar). Nach Stehenlassen gleicher Ansätze bei verschiedenen Temperaturen zeigten die mit Salzsäure gewaschenen Kristalle gemäß der spektrophotometrischen Analyse folgende Zusammensetzung:

nach 3 Tagen bei	10 -20°:	praktisch reine MV
„ 3 „ „	25°:	Gemisch aus MV und 2.4-DNPH-HCl
„ 3 „ „	30°:	überwiegend 2.4-DNPH-HCl, etwas MV
„ 3 „ „	37°:	praktisch reines 2.4-DNPH-HCl
„ 3 „ „	45°:	reines 2.4-DNPH-HCl
nach 6 Tagen bei	20°:	reines 2.4-DNPH-HCl

MV aus *p*-Toluidin, 2.4-DNPH und Salzsäure: 107 mg (1 mMol) *p*-Toluidin und 198 mg (1 mMol) 2.4-DNPH wurden in 8.5 ccm 5*n* HCl bis zur Auflösung erwärmt. Während des Erkaltes fielen haarförmige, voluminöse Nadeln der MV aus, die nach Waschen mit 5*n* HCl und Trocknen i. Vak. über CaCl₂ die Zusammensetzung: 1 Mol. *p*-Toluidin, 1 Mol. 2.4-DNPH und 2 Äquiv. HCl zeigte. Ein gleicher Ansatz wurde vor dem Absaugen der Kristalle 48 Stdn. bei 20° stehengelassen. Während dieser Zeit ging der voluminöse, haarförmige Kristallbrei größtenteils in Lösung, und es bildeten sich die für 2.4-DNPH-HCl charakteristischen groben Kristalle. Die Analyse der letzteren ergab, daß hier ein Gemisch aus MV und 2.4-DNPH-HCl vorlag.

Im Falle des Tryptophans, Chinolins, Isochinolins und *p*-Toluidins handelt es sich offenbar um ein grundsätzlich gleichartiges Phänomen: Zunächst scheidet sich infolge raschen Kristallwachstums die leichter lösliche Substanz (bzw. Modifikation) aus, die im Laufe der Zeit durch die langsamere kristallisierende aber weniger lösliche Substanz (andere Modifikation der MV beim Tryptophan bzw. 2.4-DNPH-HCl beim Chinolin, Isochinolin und *p*-Toluidin) verdrängt wird. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt vom Löslichkeitsunterschied zwischen den betreffenden Verbindungen und von der Temperatur ab.

120. Wilhelm Heffe und Fritz Kröhnke: Eine einfache, ergiebige Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen Dibenzoyläthylenen

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen (Baden)]

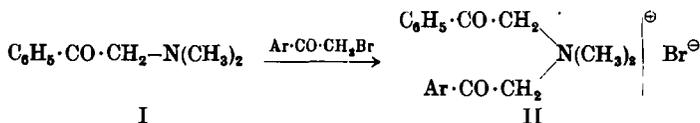
(Eingegangen am 28. November 1955)

Diphenacyl-ammoniumsalze erleiden leicht die Stevenssche Umlagerung. Die dadurch erhältlichen tertiären Amine lassen sich quantitativ in sek. Amine und Diaroyläthylene spalten. Die neue Synthese macht auch die bisher kaum bekannten unsymmetrischen Dibenzoyläthylene gut zugänglich.

Das Studium der Enolbetaine aus Phenacyl-ammoniumsalzen¹⁾ hat uns zu einer einfachen, ergiebigen und allgemeinen Synthese von Diaroyläthylenen geführt, die vor allem auch mit den bisher nur schwer zugänglichen unsymmetrisch substituierten Vertretern dieser praktisch und theoretisch interessanten Körperklasse bekannt macht.

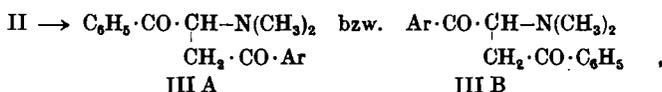
¹⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtach. chem. Ges. 70, 1720 [1937]; Dissertat. W. Heffe, Berlin 1938.

Das leicht darstellbare, gegebenenfalls im Phenylkern substituierte Phenacyldimethylamin (I) – ebenso verhalten sich Phenacyl-piperidin, -morpholin usw. – gestattet die Anlagerung eines substituierten oder unsubstituierten Phenacyl-halogenids zum quartären Salz II:



(Ar = Phenyl-, subst. Phenyl-, Naphthyl- oder Thienyl-)

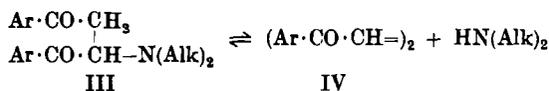
Als wir dessen Lösung in 33-proz. Dimethylamin bei 20° stehen ließen, trat glatt die Stevensche Umlagerung im Sinne der Formeln II → III ein:



wobei es in noch nicht ermittelter Weise von der Natur des Substituenten im Rest Ar abhängt, ob III A oder III B entsteht.

Einen Fall der Umlagerung II → III hatte bereits Stevens aufgefunden²⁾. Er erhielt dabei ein amorphes Produkt, das er als Pikrat zur Analyse brachte. Die Konstitution seines umgelagerten Amins gemäß III hat er nicht durch Überführung in Dibenzoyläthylen nachgewiesen, sondern dadurch, daß er es mit Dimethylsulfat kochte und dann mit Zink in saurer Lösung zum Diphenacyl reduzierte³⁾. Die Verwendung von Dimethylamin ließ uns erstmals auf diesem Wege die umgelagerte Verbindung in reiner Form und guter Ausbeute gewinnen.

Verbindungen der Konstitution III sind identisch mit den an sich bereits bekannten³⁾ Anlagerungsprodukten von sek. Aminen an Dibenzoyläthylene (IV):



Durch die Umkehrung dieser Reaktion, die Abspaltung von Aminen aus III zu IV, kann man nun durch Erwärmen der Salze von III in neutraler bis schwach saurer, wäßriger Lösung mit quantitativen Ausbeuten zu den Diaroyläthylenen (IV) selbst gelangen; stärker saures Milieu erschwert oder verhindert die Spaltung.

Obwohl auch die Spaltung gemäß III → IV bereits von R. E. Lutz und Mitarbb.³⁾ ausgeführt worden ist, hat man die Stufen I → II → III → IV

²⁾ Th. Thomson u. Th. St. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1932, 1932.

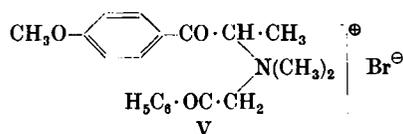
³⁾ R. E. Lutz, P. S. Bailey u. N. H. Shearer jr., J. Amer. chem. Soc. 68, 2224 [1946].

bisher nicht zu einer lohnenden Synthese zusammengefaßt, offensichtlich, weil die Reaktionsfolge in ihrer empfindlichsten Phase, der Stevensschen Umlagerung II \rightarrow III, noch nicht zu einheitlichen, kristallisierten Verbindungen geführt hatte. Die methodische Verbesserung jeder der einzelnen Arbeitsgänge hat uns dann zu einem Verfahren geführt, das die Diaroyläthylene in Ausbeuten von 50–90 % d.Th., bezogen auf das nahezu quantitativ aus den Komponenten erhältliche Diphenacyl-ammoniumsalz (II), zugänglich macht.

Soweit es sich um die Gewinnung von symmetrischen Dibenzoyläthylenen handelt, kann man übrigens die Darstellung von II in einer Operation aus zwei Moll. (subst.) Phenacylbromid und einem Mol. Dialkylamin erreichen.

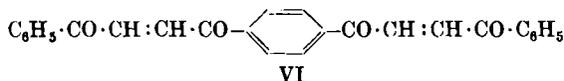
Bei der Darstellung des α -*m*-Nitrobenzoyl- β -benzoyläthylens und des α , β -Bis-[*p*-brom-benzoyl]-äthylens und später auch in zahlreichen anderen Fällen haben wir die Stevenssche Umlagerung mit Erfolg mittels $2n$ NaOH herbeigeführt unter gleichzeitigem Schütteln mit Chloroform. Es ist ein besonderer Vorteil dieses Vorgehens, daß man dann das Fortschreiten der Umlagerung gut durch das Abnehmen und das schließliche Aufhören der „Pikrylchlorid-Reaktion“⁴⁾ verfolgen kann, während sich beim Arbeiten mit Dimethylamin keine Farbreaktion mit Pikrylchlorid beobachten läßt. Ein längeres Erhitzen mit der Natronlauge schädigt die Ausbeute. Überhaupt treten, wie schon erwähnt, die Verluste des Verfahrens bei der Phase der Stevensschen Umlagerung auf, die daher möglichst schonend durchgeführt werden muß. Man kann stets in wenigstens 10 % d. Theorie das Auftreten des betr. Acetophenons feststellen; das zugehörige Spaltstück konnte nicht kristallisiert gewonnen werden.

Stevenssche Umlagerung tritt auch ein, wenn in einem Diphenacyl-dimethyl-ammoniumsalz eine der Methylgruppen durch Methyl substituiert ist: das [*p*-Methoxy- ω -methyl-phenacyl]-phenacyl-dimethyl-ammoniumbromid (V)



gibt bei der Umlagerung mit $2n$ NaOH zwei isomere, tertiäre Basen, bei denen es vorerst unentschieden bleibt, ob es sich um Diastereomere handelt oder ob Strukturisomerie vorliegt. Die Salze beider Basen zeigen beim Kochen mit Wasser keine Spaltung.

Man kann nach unserem Verfahren auch kompliziertere Verbindungen mit Diacyläthylen-Gruppen aufbauen: so erhielten wir aus 1,4-Bis-bromacetylbenzol glatt die Verbindung VI:

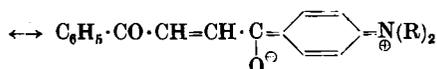


⁴⁾ F. Kröhnke, Angew. Chem. 65, 606 [1953].

Ihre nicht besonders tiefe, gelbe Farbe läßt es möglich erscheinen, daß in ihr *cis,trans*-Konfiguration vorliegt. — Wir haben noch nicht geprüft, ob das Prinzip sich auch zu intramolekularen Kondensationen, etwa zur Synthese von 1.4-Naphthochinonen, heranziehen läßt.

Alle erhaltenen Diaroyläthylene sind die gelben *trans*-Verbindungen; durch Sonnenlicht gehen ihre Lösungen in Methanol usw. mit einer von der Konstitution erheblich abhängigen Geschwindigkeit in die der *cis*-Isomeren über⁵⁾, von denen der Versuchsteil 31 neue Vertreter beschreibt. Die Lichteinwirkung scheint u. U. über die Bildung der *cis*-Verbindungen hinauszuführen. — Die Schmelzpunkte der *cis*-Verbindungen liegen teils über, teils unter denen der *trans*-Formen; entsprechend verhalten sich die Löslichkeiten. Kurzes Kochen der Lösungen in Gegenwart von Säurespuren bewirkt quantitative *cis*→*trans*-Umlagerung.

Die beträchtlich tiefere, nämlich gelbrote Farbe der durch *p*-Amino- und *p*-Dimethylamino-Gruppen substituierten Dibenzoyläthylene wird jedenfalls durch die Mitbeteiligung einer Grenzstruktur



verursacht. Die Äthylen-Doppelbindung erscheint darin einbezogen in ein durchkonjugiertes, energieärmeres System von Doppelbindungen, das auf Lichteinwirkung nicht mehr anspricht: die *cis*-Umlagerung bleibt aus.

Eine allgemein anwendbare und einfache Darstellungsweise für Diaroyläthylene hat bisher gefehlt. Das ergibt sich aus einer kritischen Übersicht von N. Campbell und N. M. Khanna⁶⁾ über die bekannten Methoden und ferner daraus, daß die Zahl der beschriebenen, vor allem der unsymmetrisch substituierten Vertreter vordem gering war. In den Tafeln des Versuchsteils werden 33 unsymmetrische und 2 symmetrische Vertreter aufgeführt, die noch nicht bekannt waren, darunter auch Naphthoyl- und Thenoyläthylene.

C. Paal und H. Schulze⁵⁾ stellten zuerst Dibenzoyläthylen durch Erhitzen von Dibenzoyl-äpfelsäure über ihren Schmelzpunkt her. J. B. Conant und R. E. Lutz⁷⁾ gewinnen symmetrische Dibenzoyläthylene aus Benzol bzw. subst. Benzolen und Fumarylchlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid.

Unsymmetrische Dibenzoyläthylene sind durch Kondensation von Acetophenonen mit Phenylglyoxalen erhältlich. Diese Methode ist von I. Smedley⁸⁾ angegeben und von C. Weygand und W. Lanzendorf⁹⁾ verbessert worden. Durch Dehydrierung von Diaroyläthanen mittels Selenioxyds oder durch ihre Bromierung und folgende Bromwasserstoffabspaltung mittels Chinolins oder Pyridins gelangten Campbell und Khanna⁶⁾ zu Dibenzoyläthylenen. Die Autoren betonen jedoch selbst, daß es für die Ausgangsstoffe keine günstigen Verfahren gibt; wohl aber sind nunmehr die Dibenzoyläthane durch

⁵⁾ C. Paal u. H. Schulze, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3796 [1900]; **35**, 168 [1902].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] (S) **1949**, 33. ⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **45**, 1303 [1923].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **95**, 219 [1909].

⁹⁾ J. prakt. Chem. **151**, 204 [1938]; C. Weygand, „Organ.-chem. Experimentierkunst“, 2. Aufl., Verlag J. A. Barth, Leipzig 1948, S. 556.

Reduktion der Dibenzoyläthylene leicht zugänglich. K. F. Armstrong und R. Robinson¹⁰⁾ hatten schon vorher Acetylaceton mittels Selenioxyds in Diacetyläthylene übergeführt und damit den ersten aliphatischen Vertreter dieser Klasse synthetisiert.

Die engen Grenzen dieser älteren Verfahren und der Methode von Bogolovskii¹¹⁾, der ω -Brom-acetophenon mittels wäßrig-alkoholischer Kalilauge in Dibenzoyläthylen überführt, sind bei Campbell und Khanna⁶⁾ geschildert.

Eine weitere Bildungsweise der Dibenzoyläthylene ist die thermische Zersetzung von ω -Diazo-acetophenon in Gegenwart von Kupferoxyd¹²⁾.

Bemerkenswert ist auch die Bildung des Dibenzoyläthylens durch Sublimation des „Enolbetains“ aus Pyridin und ω -Brom-acetophenon bei 150°/0.001 Torr¹³⁾.

Die chinonartigen Dibenzoyläthylene können in Molekülverbindungen, „Chinhydrone“, je nach ihrer und ihres Partners Natur, Donatoren oder Acceptoren von Elektronen sein. So gibt das *trans*-Dibenzoyläthylene mit konz. Schwefelsäure nur eine goldgelbe Lösungsfarbe. Macht man es basischer, etwa durch Einführung von Methylgruppen in die Phenylkerne, so vertieft sich im Tetramethyl-dibenzoyläthylene die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure zu Granatrot. Das *p*-Methoxy-dibenzoyläthylene gibt damit eine tief dunkelrote Farbe, ist also ein noch stärkerer Elektronendonator, während erwartungsgemäß *p*-Nitro-dibenzoyläthylene sich ohne Farbvertiefung in konz. Schwefelsäure auflöst. Bekanntlich verhält sich ja etwa auch Durochinon gegenüber konz. Schwefelsäure als „Hydrochinon“, als Elektronendonator¹⁴⁾.

Wie bei den Chinonen und den „redoxbathochromen“ Salzen¹⁵⁾ kann man durch Einführung geeigneter Substituenten die Beziehung umkehren: gegenüber einer passenden benzoiden Komponente wirkt Dibenzoyläthylene als Chinon, als Elektronenacceptor; es löst sich in Dimethylanilin tief orange-rot. Methyl- oder Methoxy-Gruppen im „Chinon“ haben nun einen hypsochromen Effekt (hell gelbrot), eine Nitrogruppe aber einen bathochromen (tief rot).

Zu erwähnen sind noch Molekülverbindungen, die wir im Laufe unserer Arbeit, z. B. aus Phenacyl-morpholin-hydrobromid + Morpholin-hydrobromid (1:2) oder aus Phenacyl-piperidin-hydrobromid + auffallenderweise 4 Moll. Piperidin-hydrobromid, in die Hände bekamen.

Diaroyläthylene sind Fungistatica¹⁶⁾. Unter unseren neu dargestellten Substanzen fanden sich einige mit sehr beträchtlicher antimykotischer Wirkung. Durchweg waren es die, die sich besonders gut, vor allem in Methanol, lösen. So wirken das *trans*-2.4-Dimethyl- und das 2.4.5-Trimethyl-dibenzoyläthylen auf Kulturen von *Trichophyton interdigitale* und andere Pilze auf Sabourand-Agar noch in Verdünnung 1:500000 wachstumshemmend. In Kombination mit Undecylenalkohol, der allein noch bei 1:100000 Wachstumshemmung zeigt, war ein deutlicher Potenzierungseffekt zu beobachten

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 1650. ¹¹⁾ J. gen. Chem. Russ. 14, 993 [1944].

¹²⁾ Ch. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. 536, 29 [1938].

¹³⁾ A. H. Cook, J. Downer u. B. Hornung, J. chem. Soc. [London] 1941, 503.

¹⁴⁾ P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 2. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart 1927, S. 284 ff.; F. Hein, Chemische Koordinationslehre, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1950, S. 456.

¹⁵⁾ F. Kröhnke, unveröffentlicht; vergl. auch Chem. Ber. 88, 856 [1955].

¹⁶⁾ W. B. Geiger, Arch. Biochemistry 16, 423 [1948]; E. Schraufstätter u. S. Deutsch, Z. Naturforsch. 4 b, 276 [1949]; Patente: E. J. du Pont de Nemours & Co., Amer. Pat. 2532558 und Amer. Pat. 2532579, C. 1951 II, 2632; Hoffmann-La Roche AG., Amer. Pat. 2641599, C. A. 1954, 4005^a.

(1:700000 bis zu 1:1 Million). Jedoch reagierten mehr als 10% der auf Mykosen behandelten Patienten mit Ekzemen wohl allergischer Natur. Etwas günstiger, aber auch allergisierend, wirkten die zugehörigen, etwa gleichwirksamen *cis*-Verbindungen. Gleichlaufend mit der fungistatischen zeigte sich an den Diaroyläthylenen eine beträchtliche tuberkulostatische Wirksamkeit, die ebenfalls bereits Geiger¹⁸⁾ gefunden hatte, jedoch sonst keine nennenswerte bakteriostatische Wirkung. Die Ausgangssalze, die Diphenacyl-dimethyl-ammoniumsalze, erwiesen sich als *in vitro* etwa ebenso tuberkulostatisch wirksam wie *p*-Aminosalicylsäure. Die Umlagerungssalze daraus zeigten die antimykotische Wirkung der Diaroyläthylene, die wohl auf deren Entstehen *in situ* beruht.

Die pharmakologischen Prüfungen wurden in der Wissenschaftlichen Abteilung der Dr. A. Wander A.G., Bern (Leiter Priv.-Dozent Dr. G. Schönholzer), von den Herren Dr. Dr. E. Eichenberger, H. Hurni und J. Schenk, die Mikroanalysen ebenda durch Hrn. Dr. H. Lechner ausgeführt. Den genannten Herren sprechen wir dafür unseren herzlichen Dank aus. Ebenso danken wir den Herren Horst Schikorra und Wilfried Strack für ihre unermüdete Mitarbeit am chemischen Teil dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Ausgangssalze

a) Herstellung: Beim Stehenlassen oder Erwärmen einer Äther- oder Benzol-Lösung eines tertiären Phenacylamins und des jeweiligen Phenacylhalogenids bilden sich in meist nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Ammoniumsalze. So liefert das Schütteln einer Mischung von Äther, ω -Dimethylamino-acetophenon-hydrobromid und $1n$ NaOH (50% Überschuß) eine ätherische Aminlösung, die nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zu dem Halogenketon gegeben wird. Bei 50° Badtemperatur destilliert man den Äther ab; der Rückstand verbleibt noch 2 Stdn. bei 50°. Verfärbungen sind zumeist acetonlöslich. Umkristallisiert wird fast stets aus Methanol + Äther. Die Diphenacylsalze bilden leicht Hydrate und andere Molekülverbindungen. Alle untersuchten Diphenacylsalze zeigen die

b) Pikrylchlorid-Reaktion: Beim Schütteln mit einer Pikrylchlorid/Chloroform-Lösung (1:800) und $1n$ Na₂CO₃ färbt sich die Chloroformschicht kirschrot.

Für die Darstellung des meistgebrauchten Zwischenprodukts verfahren wir wie folgt:

c) ω -Dimethylamino-acetophenon-hydrobromid: 100 g ω -Brom-acetophenon, gelöst in 90 ccm Benzol, läßt man zu einer intensiv gerührten (Vibro-Mischer) Benzol/Wasser/Dimethylamin-Lösung*) zutropfen (40 Min.). Anschließend wird auf 50° erwärmt (15 Min.). Die Benzolschicht wird abgetrennt, mit wenig Natronlauge und wenig Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat) und das Benzol abdestilliert. Nach Aufnehmen des Rückstandes in wenig Methanol wird mit konz. Bromwasserstoffsäure neutralisiert und *in vacuo* zur Trockne gedampft. Aus Methanol/Äther werden 100 g Salz erhalten (82% d. Th.).

2. Herstellung der Äthylene

Es wurden 3 Arbeitsmethoden benutzt und nach den Eigenschaften der Ausgangsammoniumsalze und der entstehenden tertiären Amine variiert.

Methode A: Die Lösung von 1 Gew.-Tl. des Salzes in 10 Vol.-Tln. wäßr. 33-proz. Dimethylaminlösung wird 45 Min. bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Methode B: Das Salz wird mit $2n$ NaOH (1 Äquiv. + 10%) auf dem Dampfbad behandelt.

Methode C: Das Salz wird 2 Stdn. mit Chloroform und überschüss. $2n$ NaOH geschüttelt.

*) 200 ccm Benzol (zurückgewonnen vom Voransatz)

230 ccm Dimethylaminlösung (33-proz.) = 69 g Dimethylamin

220 ccm wäßrige Schicht vom Voransatz = 21 g „ „

Insgesamt 90 g Dimethylamin (frei),

d. h. 4 Moll., bezogen auf die Bromacetophenon-Menge.

Erläuterungen

Zu Methode A: Nach einer schnell vergänglichten Gelbfärbung beginnt sich die Lösung zu trüben und scheidet, zumeist ölformig, das Umlagerungsamin aus. (Durch zeitgerechte Kühlung auf 0° lassen sich die tertiären Umlagerungsamine, die sich als warme und lichtempfindlich erweisen, kristallisiert erhalten.) Neutralisation mit konz. Salzsäure bei evtl. Zugabe von Alkohol und anschließendes längeres Erwärmen auf dem Dampfbad (bis keine weitere Fällung erfolgt) liefert die Dibenzoyläthylene. Die Reaktion der Lösung soll dabei stets neutral bis leicht sauer sein. (Die Salzlösung wirkt als Pufferlösung.) Die vorliegende Methode versagt bei schwer löslichen Ausgangssalzen. Nachteilig ist der große Dimethylanin-Überschuß sowie die Schwierigkeit, den Endpunkt der Umlagerung zu erkennen (in Gegenwart von viel Dimethylanin versagt die Pikrylchlorid-Reaktion). Andererseits erweist sich Dimethylaninlösung bei empfindlichen Substanzen als schonendes Umlagerungsmittel.

Zu Methode B: Hier folgt der schnell vergänglichten Gelbfärbung eine starke Schwarzfärbung, die sich mit fortschreitender Reaktion nach Orange und Gelb aufhellt. Diese Dunkelfärbung ist bei Methode A nicht zu bemerken. Der Endpunkt der Umlagerung ist hier leicht mit dem Ausbleiben der kirschroten Chloroform-Färbung einer Pikrylchlorid-Lösung zu ermitteln.

Die Umlagerungsamine bilden meist beim Erwärmen leicht fließende Öle, so daß die Salzoberfläche für die weitere Umlagerung frei ist. Bei der Neutralisation der noch warmen Reaktionslösung mit $2n\text{HCl}$ bis p_{H} 6–7 muß gut gerührt werden. Der p_{H} -Wert muß beim weiteren Erwärmen der Mischung zur Aufspaltung kontrolliert werden. Der Säureverbrauch ist geringer als dem angewendeten Alkali entspricht, da etwas Umlagerungsamin schon thermisch gespalten wird (Geruch der Lösung nach Dimethylanin neben Acetophenon).

Für einige Salze ist auch diese Methode nicht anwendbar.

Zu Methode C: Bei schwerlöslichen Salzen und Substanzen, die bei den voranstehenden Methoden Nebenreaktionen erleiden, erweist sich die Beigabe eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels als vorteilhaft. Das Umlagerungsamin wandert hierbei in die Chlorformschicht, ist vor weiteren Umlagerungen geschützt und die Reaktion kann auch bei schwerlöslichen Salzen vorangehen. Hier kann ebenfalls das Reaktionsende durch das Ausbleiben der positiven Farbreaktion mit Pikrylchlorid bestimmt werden.

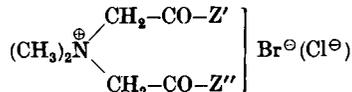
Zur Aufarbeitung trennt man die Chlorformschicht ab, vertreibt das Chloroform, nimmt mit Alkohol auf und neutralisiert mit $2n\text{HCl}$. Nach Zugabe von Wasser wird der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert und solange weiter erwärmt, bis sich aus der Lösung nichts mehr abscheidet. Man filtriert das ausgeschiedene Rohäthyl ab.

Reinigung der Äthylene: Die Rohprodukte, krümelig feste, gelbe Massen, werden meist aus Methanol umkristallisiert. Die reinen Äthylene zeigen meist große Kristallisationsneigung. Schwerer lösliche Äthylene können aus Chloroform oder Aceton umkristallisiert werden. In den Mutterlaugen befinden sich außer dem jeweiligen Acetophenon gelbliche Öle, die neben umgewandeltem Phenylglyoxal die Nebenprodukte der Stevensschen Umlagerung enthalten (mindestens 10% der angewandten Menge).

Umwandlung in die *cis*-Verbindungen: Werden methanolische Lösungen (oder solche in Aceton oder anderen Lösungsmitteln) der gelben *trans*-Verbindungen dem Licht ausgesetzt, so bilden sich die farblosen *cis*-Formen. Meist ist die gelbe Farbe nach zwei Tagen verblaßt (wir benutzten 35 cm lange schmale Reagenzgläser). – Zu langes bzw. zu intensives Belichten vermindert bei einigen Verbindungen die Ausbeute. Da sowohl die Schmelzpunkte wie auch die Löslichkeitsunterschiede zwischen *cis*- und *trans*-Form von der jeweiligen Konstitution abhängen, kristallisieren die *cis*-Verbindungen mitunter schon bei der Belichtung aus, sonst müssen sie durch Einengen der Lösungen gewonnen werden. Die *cis*-Derivate werden mit konz. Schwefelsäure olivgrün, später oft blauviolett. Von einigen Verbindungen können keine *cis*-Verbindungen erhalten werden. Die umgekehrte Reaktion (*cis* → *trans*) gelingt leicht durch kurzes Kochen der angesäuerten Lösung.

Zu den Tafeln: Die Numerierung der neu dargestellten *trans*- und *cis* Diaroyläthylene sowie der zugehörigen Ausgangsammoniumsalze ist in den Tafeln so gewählt, daß Verbindungen gleicher Nummer zusammengehören (Ausgangssalz, *trans*- und *cis*-Form).

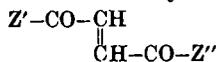
Tafel I. Diphenacyl-dimethyl-ammoniumsalze


 (Z' bzw. Z'' = subst. Phenyl-, bei Nr. 7 und 31 = β -Naphthyl-, bei Nr. 32 u. 33 = α -Thienyl-)

Nr.	Substituenten in den Phenylringen von Z' und Z''		Kristallform Schmelzpunkt	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
1.	H	<i>p</i> -C ₂ H ₅ -	prismatische Nadeln Schmp. 185°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N]Br (390.3) Ber. C 81.54 H 6.20 N 3.59 Br 20.47 Gef. C 81.85 H 6.31 N 3.54 Br 20.67
2.	H	<i>p-n</i> -C ₃ H ₇ -	trigonale Prismen Schmp. 184°	[C ₂₁ H ₂₆ O ₂ N]Br (404.3) Ber. C 82.38 H 6.48 Gef. C 82.18 H 6.32
3.	H	<i>p-n</i> -C ₄ H ₉ -	feine Prismen Schmp. 152–153°	[C ₂₂ H ₂₈ O ₂ N]Br (418.4) Ber. C 83.15 H 6.75 N 3.35 Br 19.10 Gef. C 82.78 H 6.81 N 3.17 Br 19.35
4.	H	<i>p-iso</i> -C ₃ H ₇ -	rechteckige Tafeln u. Prismen Schmp. 187°	[C ₂₁ H ₂₆ O ₂ N]Br (404.3) Ber. C 82.38 H 6.48 Gef. C 82.18 H 6.55
5.	H	<i>p-iso</i> -C ₄ H ₁₁ -	lange Nadeln Schmp. 142–143°	[C ₂₃ H ₃₀ O ₂ N]Br (423.4) Ber. C 83.88 H 6.90 Gef. C 83.01 H 7.49
6.	H	<i>p</i> -Phenyl-	federig verfilzte Nadeln Schmp. 168°	[C ₂₄ H ₂₄ O ₂ N]Br + H ₂ O (456.3) Ber. C 63.18 H 5.74 Gef. C 63.56 H 5.95
7.	II	β -Naphthyl-	Nadeln Schmp. 157°	[C ₂₂ H ₂₂ O ₂ N]Br + $\frac{3}{4}$ H ₂ O (425.8) Ber. C 62.05 H 5.56 Gef. C 62.36 H 5.65
8.	II	<i>p</i> -Cyclohexyl-	keilförmige Kristalle Schmp. 166–167° (rote Schmelze)	[C ₂₁ H ₃₀ O ₂ N]Cl + H ₂ O (417.9) Ber. C 68.96 H 7.72 Cl 8.48 Gef. C 68.08 H 7.83 Cl 8.55
9.	II	2.4-Dimethyl-	Rhomboeder Schmp. 155°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N]Br (390.3) Ber. C 61.54 H 6.20 Gef. C 61.39 H 6.50
10.	H	2.5-Dimethyl-	prismatische Nadeln Schmp. 172°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N]Br (390.3) Ber. C 61.54 H 6.20 Gef. C 61.53 H 6.28
11.	H	3.4-Dimethyl-	Rhomben Schmp. 153–154°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N]Br (390.3) Ber. C 61.54 H 6.20 Gef. C 61.53 H 6.29
12.	H	2.4.5-Trimethyl-	quarzähnliche Drusen Schmp. 171–172°	[C ₂₁ H ₂₆ O ₂ N]Br (404.3) Ber. C 82.38 H 6.48 Gef. C 82.06 H 6.64
13.	H	<i>p</i> -CH ₃ O-	prismatische Nadeln 164° (trübe), 174° (klar)	[C ₁₉ H ₂₀ O ₃ N]Br (392.1) Ber. C 58.15 H 5.66 Gef. C 57.81 H 5.62
14.	H	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O-	prismatische Nadeln Schmp. 156°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₃ N]Br (406.3) Ber. C 59.12 H 5.95 Gef. C 58.94 H 6.06
15.	H	<i>p</i> -Cl-	verzahnte Vierecke Schmp. 187°; ab 178° braun	[C ₁₈ H ₁₆ O ₂ NCl]Br (396.7) Ber. C 54.49 H 4.83 Gef. C 54.70 H 5.05
16.	H	<i>p</i> -Br-	kleine, derbe Prismen Schmp. 194°	[C ₁₈ H ₁₆ O ₂ NBr]Br (441.2) Ber. C 49.00 H 4.34 Gef. C 49.05 H 4.65

Fortsetzung der Tafel 1

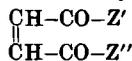
Nr.	Substituenten in den Phenylringen Z' und Z''		Kristallform Schmelzpunkt	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
17.	H	<i>m</i> -NO ₂	weißartige, prismat. Nadeln Schmp. 185°	[C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂]Br (407.1) Ber. C 53.06 H 4.72 N 6.88 Gef. C 53.04 H 4.80 N 6.85
18.	H	<i>p</i> -NO ₂	lange, flache Nadeln Schmp. 181°	[C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂]Br (407.1) Ber. C 53.06 H 4.72 N 6.88 Gef. C 52.75 H 4.77 N 6.80
19.	H	<i>m</i> -Acetamino	derbe, spitze Prismen Schmp. 177–180°	[C ₂₀ H ₂₂ O ₂ N ₂]Br (419.3) Ber. C 57.28 H 5.53 N 6.68 Gef. C 56.44 H 5.90 N 5.97
20.	H	<i>p</i> -Acetamino	rechteckige Tafeln Schmp. 181–183°	[C ₂₀ H ₂₂ O ₂ N ₂]Br + 1/2 H ₂ O (437.3) Ber. C 54.92 H 5.76 N 6.40 Gef. C 54.90 H 5.65 N 5.96
21.	H	<i>m</i> -CN	feine Nadeln Schmp. 164–165°	[C ₁₀ H ₉ O ₂ N ₂]Br (387.3) Ber. C 58.92 H 4.95 N 7.23 Gef. C 58.73 H 5.00 N 7.02
22.	H	<i>m</i> -CONH ₂	feine Nadeln Schmp. 201°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₂]Br (405.3) Ber. C 56.30 H 5.23 N 6.91 Gef. C 56.21 H 5.30 N 7.15
23.	H	<i>o</i> -CH ₃ , <i>p</i> -Cl	rechteckige Blättchen Schmp. 94–95°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NCl]Cl + H ₂ O (384.3) Ber. C 59.38 H 6.03 Cl 18.45 Gef. C 59.88 H 6.04 Cl 18.78
24.	H	<i>m</i> -CH ₃ , <i>p</i> -Cl	prismatische Nadeln Schmp. 181°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NCl]Cl (366.3) Ber. C 62.30 H 5.78 Gef. C 62.04 H 5.57
25.	H	<i>p</i> -CH ₃ , <i>o</i> -Cl	sechseckige Tafeln Schmp. 141–142°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NCl]Br (410.7) Ber. C 55.26 H 5.15 Br 19.46 Gef. C 55.70 H 5.29 Br 19.30
26.	H	2,5-Dimethyl- 4-chlor	krüpförmige, gefaltete Krist. Schmp. 147°	[C ₂₀ H ₂₂ O ₂ NCl]Cl + H ₂ O (380.3) Ber. C 60.30 H 6.33 Cl 8.90 Gef. C 60.26 H 6.38 Cl 8.90
27.	H	2-Methyl- 4,5-dichlor	dreikantige Säulen Schmp. 163.5°	[C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NCl ₂]Cl (400.7) Ber. C 58.94 H 5.03 Gef. C 58.57 H 5.18
28.	H	3-Methyl- 4,6-dichlor	spitze Rhomben Schmp. 162–163°	[C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NCl ₂]Cl + H ₂ O (418.7) Ber. C 54.49 H 5.30 Gef. C 54.48 H 5.36
29.	<i>p</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ O	achteckige, derbe Tafeln Schmp. 181°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N]Br (408.3) Ber. C 59.12 H 5.95 Gef. C 59.18 H 6.13
30.	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -CH ₃ O	prismatische Nadeln Schmp. 192–193°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N]Br + 3/4 H ₂ O (438.8) Ber. C 52.24 H 5.42 Gef. C 52.26 H 5.04
31.	3-Naphthyl	β-Naphthyl	Nadeln Schmp. 184°	[C ₂₀ H ₁₈ O ₂ N]Br + 1/2 H ₂ O (471.1) Ber. C 66.26 H 5.15 Gef. C 66.23 H 5.35
32.	H	α-Thienyl	prismatische Nadeln Schmp. 128–130°	[C ₁₀ H ₁₀ O ₂ NS]Cl + H ₂ O (341.8) Ber. C 56.21 H 5.90 Cl 10.37 Gef. C 56.90 H 5.71 Cl 10.59
33.	α-Thienyl	α-Thienyl	Nadeln Schmp. 181°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ NS ₂]Br (374.3) Ber. C 44.92 H 4.31 Gef. C 43.58 H 4.38
34.	H	<i>p</i> -NH ₂	kleine, derbe Kristalle Schmp. 171°	[C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N ₂]Br + 1/2 H ₂ O (386.3) Ber. C 55.96 H 5.74 N 7.25 Gef. C 55.80 H 5.69 N 7.11
35.	H	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	derbe, rechteckige Kristalle Schmp. 174°	[C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂]Br (405.3) Ber. C 59.26 H 6.22 Gef. C 59.05 H 6.19

Tafel 2. *trans*-Dibenzoyläthylene

 (Z' bzw. Z'' = subst. Phenyl-, bei Nr. 7 und 31 = β -Naphthyl-, bei Nr. 32 u. 33 = α -Thienyl-)

Nr.	Substituenten in den Phenylkernen von Z' und Z''		Umkristallisiert aus (x), Farbe, Kristallform Schmelzpunkt (M = Methanol)	Färbung mit konz. H ₂ SO ₄	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
1.	H	<i>p</i> -C ₂ H ₅ -	x 6 Tln. M., gelbe, derbe rhomb. Tafeln Schmp. 77°–78°	bräunlich orange	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.52 H 6.01
2.	H	<i>p-n</i> -C ₃ H ₇ -	x 5 Tln. M., gelbe, große Blättchen Schmp. 66.5°	orange	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.3) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 82.29 H 6.55
3.	H	<i>p-n</i> -C ₄ H ₉ -	x 3 Tln. M., gelbe, rhomb. Blättchen oder verfilzte Nadeln Schmp. 56.5°	braun-orange	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 81.77 H 6.82
4.	H	<i>p-iso</i> -C ₃ H ₇ -	x 4 Tln. M., gelbe, derbe hexagonale Kristalle Schmp. 66.5°	oliv-braun	C ₁₉ H ₁₈ O ₂ (278.3) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 82.07 H 6.50
5.	H	<i>p-iso</i> -C ₅ H ₁₁ -	x 5 Tln. M., hellgelbe, sechseckige Tafeln u. Rhomben Schmp. 77°	orange	C ₂₁ H ₂₂ O ₂ (306.4) Ber. C 82.32 H 7.24 Gef. C 82.07 H 7.13
6.	H	<i>p</i> -Phenyl-	x Aceton + M., gelbl. faserige, flache Nadeln Schmp. 155°–156°	dunkelviolett	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ (312.3) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.58 H 5.18
7.	H	β -Naphthyl-	x 50 Tln. M., gelbe Prismen von bräunlichem Metallglanz Schmp. 121°	dunkelbraun	C ₂₆ H ₁₄ O ₂ (386.3) Ber. C 83.89 H 4.93 O 11.18 Gef. C 83.89 H 4.91 O 11.40
8.	H	<i>p</i> -Cyclohexyl-	x 20 Tln. M., gelbe, rechteckige Tafeln Schmp. 101°–102°	orange, wird braun-	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ (318.4) Ber. C 82.98 H 6.97 Gef. C 83.05 H 7.08
9.	H	2.4-Dimethyl-	x 3 Tln. M., gelbe, prismatische Nadeln Schmp. 68°	orange	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.92 H 6.10
10.	H	2.5-Dimethyl-	x 1 Tl. M., gelbe, derbe Rhomboeder Schmp. 56°	orange-braun	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 80.85 H 6.21
11.	H	3.4-Dimethyl-	x 7 Tln. Aceton, gelbe, rhomb. u. trapezförmige Tafeln Schmp. 123°	dunkelorange	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 82.02 H 6.23
12.	H	2.4.5-Trimethyl-	x 3 Tln. M., gelbe, vierkantige Prismen Schmp. 87°	dunkelorange	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (278.3) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.91 H 6.50
13.	H	<i>p</i> -CH ₃ O-	x 8 Tln. M., gelbe, derbe, meißelförmige Prismen Schmp. 80°	ziegelrot	C ₁₇ H ₁₄ O ₂ (266.1) Ber. C 78.70 H 5.30 O 18.00 Gef. C 75.93 H 5.39 O 18.60
14.	H	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O-	x M., hellgelbe Bündel faseriger Nadeln Schmp. 82°	ziegelrot	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 77.12 H 5.79
15.	H	<i>p</i> -Cl-	x 45 Tln. M., gelbe, flache Nadeln Schmp. 122°	gelb-orange	C ₁₇ H ₁₁ O ₂ Cl (270.7) Ber. C 70.91 H 4.09 Gef. C 70.66 H 4.13
16.	H	<i>p</i> -Br-	x 55 Tln. M., gelbe, flache Nadeln Schmp. 127°	bräunlich orange	C ₁₈ H ₁₁ O ₂ Br (315.2) Ber. C 60.97 H 3.52 Gef. C 60.65 H 3.72
17.	H	<i>m</i> -NO ₂ -	x 36 Tln. M., blaßgelbe, rhomb. Blättchen (langsam) u. derbe Formen (schnell), Schmp. 106°	hellgelb	C ₁₈ H ₁₁ O ₂ N (281.1) Ber. C 68.50 H 3.95 N 4.98 Gef. C 68.52 H 4.04 N 4.87

Fortsetzung der Tafel 2

Nr.	Substituenten in den Phenylkernen von Z' und Z''		Umkristallisiert aus (x), Farbe, Kristallform Schmelzpunkt (M - Methanol)	Färbung mit konz. H ₂ SO ₄	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
18.	H	<i>p</i> -NO ₂ -	x 250 Tln. M., gelbe, glänzende Blättchen Schmp. 150°	hellgelb	C ₁₆ H ₁₁ O ₄ N (281.1) Ber. C 68.50 H 3.95 Gef. C 68.10 H 3.98
19.	H	<i>m</i> -Acetamino-	x 28 Tln. M., gelbe, flache Nadeln Schmp. 166.5°	hellgelb wird bräunlich	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N (293.3) Ber. C 73.10 H 5.16 N 4.78 Gef. C 73.21 H 5.33 N 4.50
20.	H	<i>p</i> -Acetamino-	x 25 Tln. M., gelbe Nadeln Schmp. 176°	hellgelb, wird bräunlich	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ N (293.3) Ber. C 73.10 H 5.16 Gef. C 73.49 H 5.12
21.	H	<i>m</i> -CN-	x 45 Tln. M., gelbe Blättchen Schmp. 130°	hellgelb	C ₁₇ H ₁₁ O ₂ N (261.3) Ber. C 78.15 H 4.24 Gef. C 78.01 H 4.25
22.	H	<i>m</i> -CONH ₂ -	x 50 Tln. M., schwach gelbliche Nadeln Schmp. 174°	hellgelb	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ N (279.3) Ber. C 73.10 H 4.69 Gef. C 73.20 H 4.51
23.	H	<i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Cl-	x 10 Tln. M., gelbe, flache faserige Nadeln Schmp. 87°-88°	gelb- orange	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl (284.7) Ber. C 71.70 H 4.60 Cl 12.45 Gef. C 71.90 H 4.64 Cl 12.86
24.	H	<i>m</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Cl-	x 15 Tln. M., gelbe, sechseckige u. rhomb. Tafeln Schmp. 100.5°	dunkel- orange	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl (284.7) Ber. C 71.70 H 4.60 Cl 12.45 Gef. C 71.96 H 4.51 Cl 12.40
25.	H	<i>p</i> -CH ₃ - <i>o</i> -Cl-	x 2 Tln. M., gelbe, rhombische Blättchen Schmp. 58°-64°	hell- orange	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl (284.7) Ber. C 71.70 H 4.60 Cl 12.45 Gef. C 71.83 H 4.51 Cl 12.40
26.	H	2.5-Dimethyl- 4-chlor-	x 12 Tln. M., gelbe, lange, flache Sechsecke Schmp. 93.5°	rot- orange	C ₁₈ H ₁₅ O ₂ Cl (298.8) Ber. C 72.36 H 5.06 Cl 11.87 Gef. C 72.43 H 4.95 Cl 11.65
27.	H	2-Methyl- 4.5-dichlor-	x 37 Tln. M., goldgelbe, lange, sechseckige Tafeln Schmp. 99°-100°	hell- orange	C ₁₇ H ₁₁ O ₂ Cl ₂ (319.2) Ber. C 63.97 H 3.79 Cl 22.22 Gef. C 63.93 H 3.72 Cl 22.36
28.	H	3-Methyl- 4.6-dichlor-	x 15 Tln. M., gelbe, derbe, un- symmetrische, keilfg. Kristalle Schmp. 97°-98°	hell- orange	C ₁₇ H ₁₁ O ₂ Cl ₂ (319.2) Ber. C 63.97 H 3.79 Cl 22.22 Gef. C 64.11 H 4.00 Cl 22.33
29.	<i>p</i> -CH ₃ -	<i>p</i> -CH ₃ O-	x 17 Tln. M., gelbe, tannennadel- artige Kristalle Schmp. 111°	ziegel- rot	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.69 Gef. C 76.92 H 5.86
30.	<i>m</i> -NO ₂ -	<i>p</i> -CH ₃ O-	x 25 Tln. Aceton/M. (1:1), eigelbe, derbe Sechsecke Schmp. 147°-148°	orange, wird braun	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N (311.3) Ber. C 65.59 H 4.21 Gef. C 65.49 H 4.44
31.	β-Naphthyl-	β-Naphthyl-	x 15 Tln. Chloroform, dann 30 Tln. M., hellgelbe, X-förmige Kristalle, Schmp. 193.5°	braun- schwarz	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (336.4) Ber. C 85.70 H 4.80 Gef. C 85.47 H 4.97
32.	H	α-Thienyl-	x 22 Tln. M., gelbe, flache Nadeln Schmp. 122°-123°	orange	C ₁₄ H ₁₀ O ₂ S (242.3) Ber. C 69.40 H 4.16 Gef. C 69.55 H 4.14
33.	α-Thienyl-	α-Thienyl-	x 85 Tln. Aceton, hellgelbe flache Nadeln Schmp. 189°	hell- orange	C ₁₃ H ₈ O ₂ S ₂ (248.3) Ber. C 58.04 H 3.25 Gef. C 58.12 H 3.32
34.	H	<i>p</i> -NH ₂ -	x M., bandförmige, orange Nadeln Schmp. 171°	himbeer- farben	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N (251.3) Ber. C 76.48 H 5.22 N 5.57 Gef. C 76.38 H 5.49 N 5.71
35.	H	<i>p</i> -N(C ₂ H ₅) ₂ -	x 100 Tln. M., orange Nadeln Schmp. 157°	kirsch- rot	C ₁₉ H ₁₇ O ₂ N (279.3) Ber. C 77.40 H 6.14 Gef. C 76.84 H 6.12

Tafel 3. *cis*-Dibenzoyläthylene

 (Z' bzw. Z'' = subst. Phenyl-, bei Nr. 7 und 31 = β -Naphthyl-, bei Nr. 32 u. 33 = α -Thienyl-)

Nr.	Substituenten in den Phenylkernen von Z' und Z''		Umkristallisiert aus (x), Farbe, Kristallform Schmelzpunkt (M = Methanol)	Färbung mit konz. H ₂ SO ₄	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
1.	H	<i>p</i> -C ₂ H ₅ -	x 6 Tln. M., derbe, spitze Prismen Schmp. 85.5°	smaragdgrün	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.66 H 6.25
2.	H	<i>p</i> - <i>n</i> -C ₃ H ₇ -	x M., hellgelbliche, prismatische Nadeln Schmp. 70°–71°	smaragdgrün, b. Stehenlassen braun	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (278.3) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.96 H 6.55
3.	H	<i>p</i> - <i>n</i> -C ₄ H ₉ -	x 12 Tln. M., Nadelbüschel Schmp. 57°	smaragdgrün	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ (292.4) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.24 H 6.89
4.	H	<i>p</i> - <i>iso</i> -C ₃ H ₇ -	x 6 Tln. M., farblose, vierkantige, prismat. Nadeln Schmp. 92°	smaragdgr., dann tief blau, violett, blaurot	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (278.3) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.99 H 6.46
5.	H	<i>p</i> - <i>iso</i> -C ₆ H ₁₁ -	x 8 Tln. M., derbe, verwachsene Prismen Schmp. 62.5°	smaragdgrün	C ₂₁ H ₂₂ O ₂ (306.4) Ber. C 82.32 H 7.24 Gef. C 82.14 H 7.28
6.	H	<i>p</i> -Phenyl-	x 150 Tln. M. + 50 Tln. Aceton, faserige Nadelchen Schmp. 171°–172°	blau, dann smaragdgrün, olivgrün	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ (312.3) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.35 H 5.15
7.	H	β -Naphthyl-	x 75 Tln. M., lange Rechtecke Schmp. 129°	blaugrün	C ₂₀ H ₁₄ O ₂ (286.3) Ber. C 83.89 H 4.93 Gef. C 83.95 H 4.97
8.	H	<i>p</i> -Cyclohexyl-	x 50 Tln. M., abgedachte, vierkantige Säulen Schmp. 139°	smaragdgrün, wird violett	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ (318.4) Ber. C 82.98 H 6.97 Gef. C 82.95 H 7.14
9.	H	2.4-Dimethyl-	x M., farblose, rechteck. zerklüftete Blättchen Schmp. 88°	olivgrün, geht smaragdgrün in Lösung	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.74 H 6.20
10.	H	2.5-Dimethyl-	x M., farblose Nadeln Schmp. 68.5°	schmutzig gelbbraun	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.94 H 6.27
11.	H	3.4-Dimethyl-	x Aceton, farblose, schneeartige Krist. Schmp. 102°	smaragdgrün	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.70 H 6.38
12.	H	2.4.5-Trimethyl-	x 7 Tln. M., farblose Nadeln Schmp. 97°	olivgrün, geht smaragdgrün in Lösung	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ (278.3) Ber. C 81.98 H 6.52 Gef. C 81.68 H 6.68
13.	H	<i>p</i> -CH ₃ O-	x M., derbe, trigonale Kristalle Schmp. 101.5°	violettrot	C ₁₇ H ₁₄ O ₃ (266.1) Ber. C 76.67 H 5.30 Gef. C 76.98 H 5.53
14.	H	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O-	x M., farblose Nadeln Schmp. 100°	rotviolett	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 77.25 H 5.70
15.	H	<i>p</i> -Cl-	x 1 Tl. M., derbe Rhomboeder Schmp. 83°	hell olivgrün	C ₁₈ H ₁₁ O ₂ Cl (270.7) Ber. C 70.91 H 4.09 Gef. C 70.83 H 4.33

Fortsetzung der Tafel 3

Nr.	Substituenten in den Phenylkernen von Z' und Z''		Umkristallisiert aus (x), Farbe, Kristallform Schmelzpunkt (M = Methanol)	Färbung mit konz. H ₂ SO ₄	Summenformel, Mol.-Gew. Analyse
16.	H	<i>p</i> -Br-	x 5 Tln. M., farblose, flache Nadeln Schmp. 103.5°	olivgrün, wird braun	C ₁₆ H ₁₁ O ₂ Br (315.0) Ber. C 60.97 H 3.52 Br 25.36 Gef. C 60.97 H 3.64 Br 25.19
17.	H	<i>m</i> -NO ₂ -	x12 Tln. M., stark abgeschrägte, vierkantige Säulen Schmp. 80°	hell- gelb	C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N (281.3) Ber. C 68.32 H 3.94 N 4.98 Gef. C 68.32 H 3.87 N 4.87
18.	H	<i>p</i> -NO ₂ -	x 40 Tln. M., rhombische Zwillingsblättchen Schmp. 93°–94°	hellgelb, dann schmutzig grün, violett- stichtig	C ₁₆ H ₁₁ O ₂ N (281.3) Ber. C 68.32 H 3.94 N 4.98 Gef. C 68.52 H 4.01 N 4.90
19.	H	<i>m</i> -Acetamino-	x 8 Tln. M., keilförmige Trapeze Schmp. 141°	hellgelb, langsam dunkelgrün, violett	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N (293.3) Ber. C 73.70 H 5.16 N 4.78 Gef. C 73.68 H 5.39 N 4.64
20.	H	<i>p</i> -Acetamino-	x wenig M., rechteckige Mehrfachprismen Schmp. 155°	hell olivgrün, später braun	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ N (293.3) Ber. C 73.70 H 5.16 N 4.78 Gef. C 73.75 H 5.30 N 4.78
21.	H	<i>m</i> -CN-	x 20 Tln. M., lange Rhomben Schmp. 117°–118°	schwach hellgelb, dann grünlich gelb	C ₁₇ H ₁₁ O ₂ N (261.3) Ber. C 78.15 H 4.24 N 5.36 Gef. C 78.17 H 4.31 N 5.31
22.	H	<i>m</i> -CONH ₂ -	x 8 Tln. M., vierkantige, prismatische Nadeln Schmp. 126°	schwach grünlich gelb, wird braun	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N (279.3) Ber. C 73.10 H 4.69 N 5.02 Gef. C 72.94 H 4.92 N 5.05
23.	II	<i>o</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Cl-	x 4 Tln. M., rechteckige, ab- geschrägte Blättchen Schmp. 92°	gelboliv, orange- braun	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl (284.7) Ber. C 71.70 H 4.60 Cl 12.45 Gef. C 71.62 H 4.64 Cl 12.60
24.	II	<i>m</i> -CH ₃ - <i>p</i> -Cl-	x 4 Tln. M., faserige Nadeln Schmp. 78°–79°	gelb- orange	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl (284.7) Ber. C 71.70 H 4.60 Cl 12.45 Gef. C 71.59 H 4.60 Cl 12.30
25.	II	<i>p</i> -CH ₃ - <i>o</i> -Cl-	x 2 Tln. M., glänzende, schräge Blättchen Schmp. 82°–83°	smaragd- grün	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ Cl (284.7) Ber. C 71.70 H 4.60 Cl 12.45 Gef. C 71.82 H 4.75 Cl 12.23
26.	H	2.5-Dimethyl- 4-chlor-	x 30 Tln. M., verfilzte Nadeln Schmp. 127°	schmutzig braunrot	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ Cl (298.8) Ber. C 72.38 H 5.06 Cl 11.87 Gef. C 72.48 H 5.21 Cl 12.06
27.	H	2-Methyl- 4.5-dichlor-	x 10 Tln. M., Büschel feiner Nadeln Schmp. 78.5°	gelb- oliv	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂ (319.2) Ber. C 63.97 H 3.79 Cl 22.22 Gef. C 64.04 H 3.79 Cl 22.26
28.	H	3-Methyl- 4.6-dichlor-	x 3 Tln. M., Nadelbündel Schmp. 88°	oliv- orange, wird braun	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ Cl ₂ (319.2) Ber. C 63.97 H 3.79 Cl 22.22 Gef. C 63.97 H 3.78 Cl 22.01
29.	<i>p</i> -CH ₃ -	<i>p</i> -CH ₃ O-	x 1 Tl. M., vierkantige Prismen u. Bipyramiden Schmp. 99°	violett, b. Stehenlassen smaragd- grün	C ₁₈ H ₁₆ O ₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.69 Gef. C 77.33 H 5.85
30.	<i>m</i> -NO ₂ -	<i>p</i> -CH ₃ O-	x 65 Tln. M., domat. Prismen Schmp. 115°	orange- rot	C ₁₇ H ₁₃ O ₂ N (311.3) Ber. C 65.59 H 4.21 Gef. C 65.55 H 4.65
31.	β-Naphthyl-	β-Naphthyl-	x 350 Tln. M., Bündel flacher Nadeln Schmp 179°–180°	ultra- marin	C ₂₄ H ₁₆ O ₃ (336.4) Ber. C 85.69 H 4.80 Gef. C 85.77 H 4.92

Tafel 1 enthält die Diphenacyl-ammoniumsalze und ihnen entsprechende Verbindungen.

Tafel 2 enthält die *trans*-Äthylen-Verbindungen.

Tafel 3 enthält die *cis*-Äthylen-Verbindungen.

Die Ammoniumsalze schmelzen zumeist unter Zersetzung. Die Verbrennung der *trans*-Äthylene, vor allem der kohlenstoffreichen Verbindungen, liefert oft etwas zu niedrige Kohlenstoffwerte. Die *cis*-Verbindungen verhalten sich bei der Verbrennung normal.

Die auffällig tiefer farbigen, nämlich gelbroten *p*-amino- und *p*-dimethylamino-substituierten Dibenzoyläthylene bleiben bei der Belichtung unverändert. Die schwefelhaltigen Derivate erleiden beim Belichten anderweitige Zersetzungen.

Beispiel für die Darstellung eines Umlagerungsamins

ω -Phenacyl- ω -dimethylamino-acetophenon: Diphenacyl-dimethyl-ammoniumbromid wird bei Zimmertemperatur in 10 Tln. wäbr. 33-proz. Dimethylaminlösung verrührt. Nach kurzer Zeit verblaßt die gelbe Farbe, und die Lösung wird milchig trübe. Man kühlt auf 0° und befördert die Kristallisation durch Animpfen. Nach 8 Stdn. bei 0° wird filtriert und mit wenig Wasser gewaschen; Ausb. 78% d. Theorie. Die Mutterlauge scheidet beim Verdünnen nochmals 3% bis 7% der Substanz ab. Die 2. Fraktion ist durch ein orangefarbenes Harz verunreinigt. Aus Methanol farblose, derbe, domatische Kristalle vom Schmp. 65°.

$C_{18}H_{19}O_2N$ (281.2) Ber. C 76.81 H 6.83 N 4.98 Gef. C 76.57 H 6.75 N 4.90

Beispiele für die Reduktion der Äthylene zu den Äthanen

α -[2.4-Dimethyl-benzoyl]- β -benzoyl-äthan: 65 ccm Eisessig werden mit 8 g ($SnCl_2 + H_2O$) und 10 ccm konz. Salzsäure auf 50° erwärmt. Nach der Zugabe von 8 g α -[2.4-Dimethyl-benzoyl]- β -benzoyl-äthylen schüttelt man bis zum Verschwinden der Gelbfärbung (2 Min.). Dann wird mit 15 ccm Eisessig der Rand von Kristallen frei gespült. Man kühlt in Eiswasser und versetzt nach und nach unter Reiben mit 200 ccm Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um: 7.5 g farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 81–83° (93% d. Th.).

$C_{18}H_{18}O_2$ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.27 H 6.93

Ebenso wurden dargestellt:

α -[2.4.5-Trimethyl-benzoyl]- β -benzoyl-äthan: Farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 94–96°.

$C_{19}H_{20}O_2$ (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 81.33 H 7.28

und

α -*p*-Methoxybenzoyl- β -benzoyl-äthan: Farblose Blättchen vom Schmp. 100° bis 101°.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 76.05 H 6.17

Beispiele für Molekülverbindungen der ω -Aminoacetophenon-Salze

1. Bei der Umsetzung von ω -Brom-acetophenon mit Morpholin in Methanol wurde eine Molekülverbindung aus 1 Mol. ω -Morpholino-acetophenon-hydrobromid und 2 Moll. Morpholin-hydrobromid isoliert. Viereckige Blättchen aus 10 Tln. Alkohol vom Schmp. 186°.

$C_{12}H_{15}O_2N \cdot HBr + 2 C_4H_9ON \cdot HBr$ (622.3) Ber. C 38.60 H 5.83 O 10.29
Gef. C 39.16 H 5.88 O 11.1

2. Aus 1 Mol. ω -Piperidino-acetophenon-hydrobromid (A) und 4 Moll. Piperidin-hydrobromid (B) in Methanol erhält man eine Molekülverbindung der Zusammensetzung (A) + (4 B). Sie bildet aus Methanol viereckige Blättchen, die bei 175° trübe, bei 185° klar geschmolzen sind. Fraktioniertes Kristallisieren aus Methanol führt zu keiner Auftrennung der Verbindung.

$C_{13}H_{17}ON \cdot HBr + 4 C_5H_{11}N \cdot HBr$ (948.5) Ber. C 41.79 H 7.01 Gef. C 40.96 H 6.88

Die gleiche Molekülverbindung war uns zuerst bei der Herstellung von ω -Piperidino-acetophenon in die Hände gefallen, als wir die Mutterlauge davon untersuchten.

[*p*-Methoxy- ω -methyl-phenacyl]-phenacyl-dimethyl-ammoniumbromid: Aus ω -Dimethylamino-acetophenon und *p*-Methoxy-*ms*-brompropionphenon: rhombische Täfelchen vom Schmp. 150°; die Pikrylchlorid-Reaktion ist bräunlich rot. Bei der Behandlung mit 2*n*NaOH werden zwei tertiäre Basen erhalten. I: gelbe Rhomben vom Schmp. 117°. II: spitze, gelbe Pyramiden vom Schmp. 93°.

$C_{20}H_{23}O_3N$ (325.4) Ber. C 73.82 H 7.13 N 4.31 Gef. C 73.60 H 6.92 N 4.29 (Base I)
Gef. C 73.83 H 7.01 N 4.21 (Base II)

Die entsprechenden Hydrobromide zeigen folgende Analysenwerte:

$C_{20}H_{23}O_3N \cdot HBr$ (406.3)

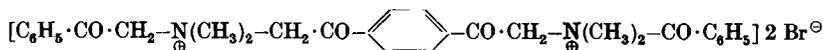
Ber. C 59.12 H 5.95 N 3.45 Br 19.67

Gef. C 59.09 H 5.88 N 3.32 Br 19.64 (Hydrobromid I vom Schmp. 177°)

Gef. C 59.22 H 6.01 N 3.32 Br 19.65 (Hydrobromid II vom Schmp. 185°).

Beide Salze erleiden beim Kochen in Wasser keine Spaltung.

Aus 1.4-Bis-bromacetyl-benzol und ω -Dimethylamino-acetophenon in 20 Tln. Aceton erhält man in fast quantitativer Ausbeute das Salz



Die erst entstehende, harzige Fällung hat sich nach 12 Stdn. in ein Kristallpulver umgewandelt. Aus wäßr. Aceton werden feine Kristalle von Schmp. 193° (Aufschäumen) erhalten.

$(C_{30}H_{34}O_4N_2)Br_2 + H_2O$ (864.4) Ber. C 54.23 H 5.46 Br 24.05

Gef. C 54.19 H 5.29 Br 23.40

Das („doppelte“) Dibenzoyläthylen (VI) erhielt man daraus nach Methode B. Zwischen durch wurde die Reaktion unterbrochen, um das ausgeschiedene, feste Harz zu pulverisieren. Das Rohprodukt wurde mit Methanol gewaschen und aus Chloroform zu gelben, flachen Nadelchen vom Schmp. 201–202° umkristallisiert.

$C_{26}H_{18}O_4$ (394.4) Ber. C 79.17 H 4.60 Gef. C 79.02 H 4.56

121. Wolfgang Kirmse und Leopold Horner: Beitrag zum induzierten Zerfall der Perbenzoesäure

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz]

(Eingegangen am 30. November 1955)

Es wird gezeigt, daß man dem Perbenzoat-Anion durch Oxydationsmittel ein Elektron entziehen kann. Hierdurch wird ein Kettenzerfall zu Benzoat und Sauerstoff eingeleitet. Zwischen p_H 6–9 wirkt in diesem Sinne die freie Perbenzoesäure oxydierend auf ihr Anion und gibt gleichzeitig Anlaß zur Bildung von Dibenzoylperoxyd.

Reaktion Benzolsulfochlorid-Natriumperbenzoat

Bei Versuchen zur Darstellung gemischter Acyl-sulfonylperoxyde ließ man Benzolsulfochlorid auf Natriumperbenzoat-Lösungen einwirken in der Absicht, zum Benzolsulfonyl-benzoyl-peroxyd zu gelangen. Die Reaktion nahm jedoch nicht den gewünschten Verlauf.

In wäßriger Suspension zersetzte sich das Perbenzoat weitgehend unter Sauerstoffentwicklung. In geringer Menge konnte ein kristallines Peroxyd