

391. C. Paal und C. Demeler: Ueber zwei isomere Bromdiphenacyle.

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

(Eingegangen am 8. August.)

Bei Untersuchungen über die Einwirkung des Bromacetophenons auf Natriummalonsäureäther fanden W. Kues und der Eine von uns¹⁾ in den durch wässriges Alkali nicht verseifbaren Producten der Reaction eine in Nadeln krystallisirende bromhaltige Substanz, welche damals ihrer geringen Menge wegen nicht weiter beachtet wurde.

Demselben Körper begegneten ein paar Jahre später A. Hoermann und der Eine von uns²⁾, als wir die durch verdünntes, wässriges Alkali nicht verseifbaren Nebenproducte studirten, welche bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Natracetessigester neben dem Hauptproduct — Phenacylacetessigester — entstehen. Es gelang uns damals, aus diesen Nebenproducten den Diphenacylacetessigester und die erwähnte bromhaltige Substanz vom Schmp. 153° abzuscheiden, letztere allerdings wieder nur in geringer Quantität. Auf Grund der Analyse, deren Unrichtigkeit sich erst später herausstellte, schrieben wir der Substanz die Formel $C_{16}H_{13}BrO$ zu. Die Untersuchung wurde dann wegen Mangel an Material nicht weiter geführt.

Als wir kürzlich zu synthetischen Zwecken Diphenacylacetessigester darstellten und bemüht waren, diesen werthvollen Körper in besserer Ausbeute zu erhalten, wurden auch einige Gramm des bromhaltigen Nebenproducts gewonnen, welches sich jedoch als ein Gemenge zweier Verbindungen von der gleichen empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{13}BrO_2$ herausstellte, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht von einander trennen liessen. Die höher schmelzende Substanz (Schmp. 161°) war identisch mit der seiner Zeit von W. Kues, A. Hoermann und dem Einen von uns erwähnten Verbindung (loc. cit.), welche wir damals, wie der zu niedrig angegebene Schmp. 153° zeigt, nicht in ganz reinem Zustande in Händen hatten. Dieselbe Substanz wurde neuerdings von A. Pusch³⁾ auf dem von Kues und Paal eingeschlagenen Wege erhalten und ihr die Formel $C_{16}H_{15}BrO_3$ zuertheilt. Ihre richtige Zusammensetzung ermittelte kürzlich V. Fritz⁴⁾, welcher sie aus Phenacylbromid und Natriumalkoholat oder alkoholischer Natronlauge in grösserer Quantität gewann. V. Fritz zeigte, dass die Verbindung bei der Reduction Brom abgibt und in Diphenacyl übergeht. Sie

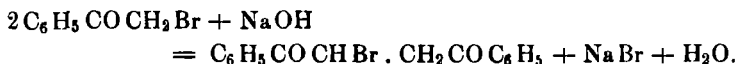
¹⁾ Diese Berichte 19, 3146.

³⁾ Diese Berichte 28, 2102.

²⁾ Diese Berichte 22, 3225.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 3028, 29, 1750.

ist daher als Bromdiphenacyl, nach folgender Gleichung entstanden, aufzufassen:



Die von uns isolirte, niedriger schmelzende und leichter lösliche Substanz (Schmp. 129°) zeigte dieselbe Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie ebenfalls in Diphenacyl übergeführt. Beide Körper müssen also in sehr naher chemischer Beziehung zu einander stehen, eine Annahme, die besonders durch die Thatsache gestützt wird, dass es leicht gelingt, das niedrig schmelzende Bromdiphenacyl durch Kochen in alkoholischer Lösung in das höher schmelzende Isomere umzuwandeln.

Da bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester nur sehr geringe Ausbeuten an beiden Isomeren erhalten werden, so versuchten wir, ob es nicht möglich sei, auf dem von Fritz eingeschlagenen einfacheren Wege auch zu dem niedrig schmelzenden Bromdiphenacyl zu gelangen. Wir hofften, nachdem einmal die Eigenschaften des Körpers bekannt waren, denselben in den Mutterlaugen vom schwerer löslichen, hochschmelzenden Isomeren auffinden zu können. Zu unserer grossen Ueberraschung erhielten wir aber, genau nach den Angaben von Fritz arbeitend, das hochschmelzende Bromdiphenacyl überhaupt nicht, sondern ausschliesslich die von uns gesuchte Verbindung vom Schmp. 129°. Selbst als wir den Versuch nicht in der Kälte, wie Fritz vorschreibt, sondern bei Zimmertemperatur vornahmen und an Stelle von Natriumalkoholat alkoholische Kalilauge in geringem Ueberschuss anwandten, entstand wieder nur die letztgenannte Verbindung. Den höher schmelzenden Körper darzustellen, gelang erst, als die alkoholische Bromacetophenonlösung mit alkoholischer Kalilauge oder Natriumalkoholat mehrere Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde. Aber auch jetzt bestand das Reactionsproduct nur zu $\frac{1}{3}$ aus dem bei 161° schmelzenden und zu $\frac{2}{3}$ aus dem bei 129° schmelzenden Isomeren.

Da, wie schon erwähnt, das niedriger schmelzende Bromdiphenacyl durch Erhitzen in das höher schmelzende umgelagert wird, erscheint es uns zweifellos, dass auch bei dem letztgenannten Versuch zuerst die Verbindung vom Schmp. 129° gebildet und erst durch die Wirkung der Wärme in das Isomere übergeführt wurde.

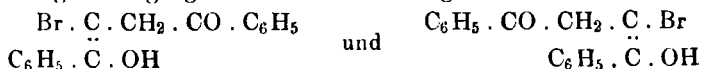
Da beide Verbindungen bei der Reduction Diphenacyl liefern und die eine in die andere übergeführt werden kann, so muss in beiden das Brom an eines der zwei im Diphenacyl vorhandenen mittelständigen Kohlenstoffatome gebunden sein. In diesem Falle ist aber Isomerie nur denkbar, wenn wenigstens in einem der beiden Bromdiphenacyle ein Sauerstoffatom nicht als Keton- sondern als Hydroxyl-

sauerstoff enthalten ist. Folgende Formeln kommen hierbei in Betracht:

- I. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
- II. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
- III¹⁾. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
- IV. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CBr} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Bromdiphenacyl würde dann zu den bisher nur in geringer Zahl bekannten Verbindungen zu rechnen sein, welche sowohl in der Keton- als auch in der Enolform existenzfähig sind, Verbindungen, deren Kenntniss man den interessanten Untersuchungen von Guthzeit²⁾, Claisen³⁾ und W. Wislicenus⁴⁾ verdankt.

Es liegt aber auch die Möglichkeit vor, dass beiden Bromdiphenacylen ein und dieselbe Strukturformel II, III oder IV zukommt und dass sie nur stereochemisch verschieden sind, beispielsweise unter Zugrundelegung der Formel II in folgender Art:



Bromdiphenacyl, Schmp. 129⁰, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$.

Wie eingangs erwähnt, haben wir diese Substanz zuerst in den Nebenproducten, welche sich bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester bilden, aufgefunden. Die Nebenproducte, welche aus einer öligen Substanz und drei krystallisirenden Körpern, den beiden Bromdiphenacylen und dem Diphenacylacetessigester, bestehen, werden vom Hauptproduct, dem Phenacylacetessigester, durch Behandlung mit 2procentiger wässriger Kalilauge in der Kälte getrennt, wobei letzterer unter Verseifung in Lösung geht⁵⁾. Als an Stelle der 2procentigen Kalilauge concentrirteres Alkali (6 pCt. KHO) angewendet wurde, bemerkten wir, dass die Nebenproducte frei von Diphenacylacetessigester waren und nur aus dem Oel und den zwei Bromdiphenacylen bestanden. Offenbar wird durch die 6procentige Lauge auch der Triketonester verseift, obwohl derselbe nach Beobachtungen von Hoermann und dem Einen von uns (loc. cit.) in krystallisirtem Zustande von ätzendem Alkali in der Kälte nur schwierig angegriffen wird.

Durch dieses Verhalten des Esters wird die Isolirung der beiden Bromdiphenacyle sehr vereinfacht. Man verreibt den nicht verseif-

¹⁾ Die Formel III erscheint am wenigsten wahrscheinlich, da erfahrungsgemäss die Enolisation (Umlagerung der Form $\cdot \text{CO} \cdot \text{CH} <$ in $\cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C} <$) am leichtesten dann stattfindet, wenn der mit dem Carbonyl verbundene Methankohlenstoff einen negativen Rest (in unserem Falle das Bromatom) enthält; s. Claisen, diese Berichte 25, 1736 und Ann. d. Chem. 291, 37.

²⁾ Ann. d. Chem. 285, 35.

³⁾ Ann. d. Chem. 291, 25 u. 111.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 291, 147.

⁵⁾ Diese Berichte 16, 2865.

baren Antheil, welcher eine öldurchtränkte, krystallinische Masse darstellt, in der Kälte mit wenig Alkohol und löst den auf diese Weise von öligter Substanz befreiten Rückstand in der eben nöthigen Menge siedenden Alkohols. Beim Erkalten scheidet sich das Isomere vom Schmp. 161° in derben Prismen, die Verbindung vom Schmp. 129° dagegen in feinen, weissen Nadeln aus. Die Mutterlange enthält überwiegend letztere Substanz. Zur Trennung giebt man zu der krystallinisch erstarrten Masse vorsichtig kaltes Benzol, welches nur die niedrig schmelzende Verbindung rasch und leicht löst.

Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man den durch Verdunsten der benzol-alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol um, bis die Substanz den Schmp. 129° zeigt. Ist dies nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren nicht der Fall, so ist nochmalige Behandlung mit Benzol erforderlich.

Das reine Bromdiphenacyl ist in Essigäther, Chloroform und Benzol sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich und wurde aus allen Lösungsmitteln stets nur in Form feiner, weisser Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.

Gef. » » 60.15, » 4.16, » 24.59.

Weit einfacher und ergiebiger gestaltet sich die Darstellung der Verbindung nach dem Verfahren, welches von V. Fritz zur Gewinnung des bei 161° schmelzenden Isomeren angegeben wurde. Wie schon erwähnt, wird hierbei stets, gleichgültig ob man mit Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge bei Eiskälte oder bei Zimmertemperatur operirt, nur das niedrig schmelzende Isomere gebildet, welches sich aus der Lösung direct krystallinisch abscheidet. Die Mutterlaugen, die nach Bromacetophenon riechen, waren niemals rothbraun, sondern nur gelb gefärbt. Als Ausgangsmaterial diente von uns dargestelltes, reines Bromacetophenon und ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, das an Reinheit ebenfalls nichts zu wünschen übrig liess.

Aus 10 g Phenacylbromid erhielten wir regelmässig 5 g reines, einmal aus Alkohol umkrystallisirtes Bromdiphenacyl, dabei ist das in der Mutterlange gelöst gebliebene nicht mit eingerechnet.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.

Gef. » » 60.34, » 4.32, » 24.98.

Phenylhydrazin in ätherischer Lösung wirkt auf die Verbindung nicht ein.

Kocht man Bromdiphenacyl mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung einige Minuten, so wird ein Theil des Broms abgespalten und es resultirt ein mit viel Harz verunreinigtes, krystal-

linisches Product, das noch nicht näher untersucht wurde. Auch Hydroxylamin wirkt in verdünnter, alkoholischer Lösung selbst bei einstündigem Kochen auf die Substanz nicht merklich ein. Beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung wird das Brom theilweise eliminirt und man erhält ein Gemenge zweier in Nadelchen krystallisirender Körper, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können.

Diphenacyl, $C_{16}H_{14}O_2$.

Wie V. Fritz gezeigt hat, geht das bei 161° schmelzende Isomere durch Reduction leicht in Diphenacyl über. Ebenso verhält sich das Bromdiphenacyl vom Schmp. 129° , welches in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reducirt wurde. Nach einstündigem Kochen ist alles Brom eliminirt. Neben dem in Alkohol und Aether schwer löslichen Diphenacyl bilden sich reichliche Mengen von öligen, nicht flüchtigen Producten und auch Acetophenon, das durch Geruch und Flüchtigkeit identificirt wurde. Das Diphenacyl erhielten wir nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen, langen, weissen, bei 145 — 146° schmelzenden Nadeln, welche die charakteristische Farbenreaction mit conc. Schwefelsäure zeigten. Es war vollkommen bromfrei.

Die Ausbeute liess zu wünschen übrig.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$.

Procente: C 80.67, H 5.88.

Gef. » » 80.37, » 6.52.

Bromdiphenacyl, Schmp. 161° , $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus den nicht verseifbaren Nebenproducten der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester und ihre Trennung vom niedrig schmelzenden Isomeren wurde vorstehend beschrieben. Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln, aus Chloroform in grossen, wasserklaren, flächenreichen Krystallen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}BrO_2$.

Procente: C 60.57, H 4.10, Br 25.24.

Gef. » » 60.71, » 4.22, » 25.43.

Aus Phenacylbromid und Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge entsteht die Verbindung im Gegensatz zu den Angaben von Fritz erst bei mehrstündigem, gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei gelb. Das Auftreten einer rothbraunen Färbung wurde nicht beobachtet. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge der beiden Isomeren, welches ungefähr zu $\frac{1}{3}$ aus der hoch schmelzenden, zu $\frac{2}{3}$ aus der niedriger schmelzenden Verbindung besteht, welche in der schon angegebenen Weise durch kaltes Benzol getrennt werden.

Wie eingangs erwähnt, ist es auch gelungen, das niedrig schmelzende Bromdiphenacyl in das vom Schmp. 161° umzulagern. Die Umlagerung wurde durch 6—7 stündiges Kochen in conc. alkoholischer Lösung bewerkstelligt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher mit wenig kaltem Benzol behandelt wurde. Auf diese Weise bekamen wir ungefähr $\frac{1}{3}$ der angewandten Substanz in Gestalt des reinen, bei 161° schmelzenden Bromdiphenacyls. Die übrigen $\frac{2}{3}$ erwiesen sich als unverändert. Nebenproducte waren nicht entstanden.

Auffallend ist, dass bei Einwirkung von Bromacetophenon auf Natracetessigester, wobei nur ganz kurze Zeit erwärmt wird, doch beide Isomere neben einander in ungefähr gleicher Menge entstehen. Der Betrag der Umlagerung des einen Isomeren in das andere scheint also nicht bloss von der Dauer des Erhitzens, sondern auch von anderen, bis jetzt unbekannten Factoren abhängig zu sein.

Das bei 161° schmelzende Bromdiphenacyl wird von Phenylhydrazin in der Kälte nicht angegriffen. Erhitzt man es mit diesem Reagens in essigsaurer Lösung, so wird das Brom theilweise eliminiert. Anilin bewirkt gleichfalls partielle Bromabspaltung; ausserdem wurde ein in gelben Täfelchen krystallisirender, bromhaltiger Körper vom Schmp. 164° erhalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

392. Stephan S. Minovici:

Ueber einige aromatische Oxazole und Imidazole.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Nach der Beobachtung von E. Fischer¹⁾ vereinigen sich Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin bei Einwirkung von Salzsäure zu β, μ -Diphenyloxazol.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Fischer habe ich diese Reaction benutzt für die Bereitung von neuen Oxazolen durch Combination von Benzaldehydcyanhydrin mit Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd, ferner von Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl, Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd. In allen 7 Fällen verläuft die Reaction in gleichem Sinne, erfordert aber verschieden lange Zeit und giebt sehr verschiedene Ausbeute. In zwei Fällen (Combination von Anisaldehyd mit Benzaldehydcyanhydrin und Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl) wurden als Nebenproduct die Verbin-

¹⁾ Diese Berichte 29, 205.