

69. C. Paal und Herm. Stern: Ueber zwei isomere  
Chlordiphenacyle.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 20. Febr.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit C. Demeler<sup>1)</sup> »über zwei isomere Bromdiphenacyle«, welche als Nebenproducte bei der Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacyl-bromid) auf Natracetessigester beobachtet worden waren, die sich aber bequemer und in reichlicherer Ausbeute auf dem von V. Fritz<sup>2)</sup> eingeschlagenen Wege der Behandlung von Bromacetophenon mit Natrium-alkoholat oder alkoholischer Kali- und Natron-Lauge gewinnen lassen. Dabei fanden wir, dass, im Gegensatz zu den Angaben von Fritz, beim Arbeiten in der Kälte nur das niedriger schmelzende Isomere, in der Wärme dagegen ein Gemisch der beiden Bromdiphenacyle gebildet wird. Es lag nahe, diese Versuche auch auf das  $\alpha$ -Chloracetophenon zu übertragen, um so zu den analogen Chlordiphenacylen zu gelangen.

Mit diesen Versuchen beschäftigt, fanden wir, dass in Beilstein's Handbuch d. org. Chemie<sup>3)</sup> zwei Verbindungen von der empirischen Formel des Chlordiphenacyls  $C_{16}H_{13}ClO_2$  angeführt sind. Diese Substanzen waren vor mehr als 20 Jahren von W. Staedel und L. Rügheimer<sup>4)</sup> als Nebenproducte bei der Einwirkung von Ammoniak auf »Chloracetylbenzol« (Phenacylchlorid) gewonnen worden. Die beiden Forscher stellten für die zwei Isomeren die Formeln:  $C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$  oder  $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$  auf, hielten jedoch die letztere deshalb für wahrscheinlicher, »weil sich so die Bildung zweier Isomeren leichter verstehen lässt«. Wir stellten die beiden Verbindungen sowohl nach den Angaben Staedel's und Rügheimer's durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf das in Aether gelöste Chloracetophenon, als auch durch Behandlung einer absolut alkoholischen Lösung des letzteren mit Natrium-alkoholat dar. Diese Methode lieferte, wie vorauszusehen, bessere Ausbeuten, stets aber entstanden beide Isomere neben einander und wurden nach dem Verfahren Staedel's und Rügheimer's getrennt.

Bei der völligen Gleichheit, welche zwischen der Bildungsweise der beiden Bromdiphenacyle (l. c.) und der zwei isomeren Chlorverbindungen besteht, war die Auffassung letzterer als Chlordiphenacyle gerechtfertigt und fand ihre Bestätigung in dem Verhalten dieser Körper bei der Reduction, wodurch beide in das bei 145°

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2092. <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3028, 1750.

<sup>3)</sup> Bd. III, pag. 120 (III. Auflage).

<sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 1758; 13, 836.

schmelzende Diphenacyl  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  übergeführt wurden.

Ob die Verschiedenheit der beiden Chlordiphenacyle auf Desmotropie, oder auf räumliche Isomerie im Sinne der für die beiden Bromdiphenacyle aufgestellten möglichen Formeln (l. c.) zurückzuführen ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

Chlordiphenacyl vom Schmelzpunkt 117°

wurde sowohl nach dem Verfahren von Staedel und Rügheimer (Einleiten von Ammoniak in die ätherische Chloracetophenonlösung), als auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf in Alkohol gelöstes Chloracetophenon dargestellt. Das hierbei nach beiden Methoden entstehende Gemisch der zwei Isomeren wurde durch Behandlung mit kaltem Benzol getrennt, in welchem sich, wie ebenfalls schon von Staedel und Rügheimer angegeben ist, die niedriger schmelzende Verbindung erheblich leichter löst, als die Substanz vom Schmp. 154°. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird das Chlordiphenacyl in Form weisser, bei 117° schmelzender Nadeln erhalten.

0.1386 g Sbst.: 0.3571 g  $CO_2$ , 0.0625 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{13}ClO_2$ . Ber. C 70.46, H 4.77.

Gef. » 70.27, » 5.01.

Chlordiphenacyl vom Schmelzpunkt 154—155°.

Das durch Umkristallisiren gereinigte Präparat zeigte die von Staedel und Rügheimer angegebenen Eigenschaften.

0.197 g Sbst.: 0.507 g  $CO_2$  und 0.0864 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{13}ClO_2$ . Ber. C 70.46, H 4.77.

Gef. » 70.19, » 4.87.

Reduction der beiden Chlordiphenacyle.

Die beiden Isomeren lieferten durch Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Zinkstaub glatt das bei 145—146° schmelzende Diphenacyl.

0.1355 g Sbst.: 0.402 g  $CO_2$  und 0.0795 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}O_2$ . Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.91, » 6.32.

Neben dem Diketon entstanden bei der Reduction auch ölige Nebenprodukte, die der Hauptsache nach aus Acetophenon bestanden, das durch Geruch und Flüchtigkeit als solches erkannt wurde.

Die Chlordiphenacyle verhalten sich demnach bei der Reduction genau wie die beiden Bromdiphenacyle.