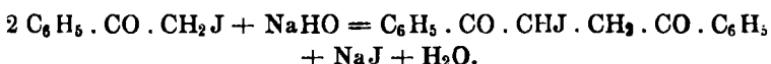


70. C. Paal und Herm. Stern: Ueber Joddiphenacyl.

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

Im Anschlusse an die vorhergehende Mittheilung berichten wir über Versuche, aus dem Phenacyljodid zu den zwei isomeren Joddiphenacylen zu gelangen:



Phenacyljodid, das unseres Wissens noch nicht beschrieben wurde, bildet sich leicht und glatt durch Einwirkung von überschüssigem Jodkalium auf ω -Chlor- oder Brom-Acetophenon:



Die Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalium- und Natron-Lauge auf das Jodacetophenon nimmt dagegen keinen glatten Verlauf. Neben viel amorphen Producten konnte eine hochschmelzende, krystallisirte Substanz erhalten werden, die auf Grund der Bildungsweise und Zusammensetzung als Joddiphenacyl aufzufassen ist. Ein Isomeres desselben zu isoliren, gelang nicht, wenigstens konnte aus den amorphen Reactionsproducten nichts Krystallisirbares abgeschieden werden.

Phenacyljodid (ω -Jodacetophenon), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{J}$.

Zu seiner Darstellung wurde ω -Chlor- oder Brom-Acetophenon (1 Mol.-Gew.) in der 3—4-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, eine möglichst concentrirte, wässrige Jodkaliumlösung (2 Mol.-Gew.) hinzugegeben und die Mischung 1—2 Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Umsetzung ist eine vollständige. Nach beendiger Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene, schwere, dunkle Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit wässrigem, unterschwefligsaurem Natrium entfärbt, dann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im evakuirten Exsiccatore, vor Licht geschützt, verdunstet. Wir erhielten so das Phenacyljodid als schwach gelbliches, schweres Oel, das bei Winterkälte zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, die schon bei Zimmertemperatur wieder schmilzt. Bemerkenswerth ist die enorme Löslichkeit der Substanz in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Selbst mit niedrig siedendem Petroleumäther ist sie in jedem Verhältniss mischbar, die Krystalle zerfliessen schon in petrolätherhaltiger Luft infolge Absorption der Petroleumätherdämpfe.

Die Jodverbindung durch Umkrystallisiren vollständig zu reinigen, war nicht möglich, da sie auch bei niedriger Temperatur erst nach

vollständiger Entfernung des Lösungsmittels in den krystallinischen Zustand — derbe, weisse Nadeln oder Spiesse — übergeht.

Die Verbindung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und besitzt denselben stechenden Geruch, wie die analoge Chlor- und Brom-Verbindung.

Phenacyljodid zersetzt sich am Lichte langsam unter Freiwerden von Jod. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

0.252 g Sbst.: 0.240 g AgJ.

$C_8H_7JO_2$. Ber. J 51.62, Gef. 51.49.

Joddiphenacyl, $C_{16}H_{13}JO_2$.

Wird das vorstehend beschriebene Phenacyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat in ganz geringem Ueberschuss versetzt, so beginnt sogleich die Einwirkung unter Ausscheidung eines Gemenges von Jodnatrium und Joddiphenacyl. Die Ausscheidung wurde nach längerem Stehen von der Lösung abfiltrirt, durch Waschen mit Wasser das Jodnatrium entfernt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die neue Verbindung krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in feinen, verfilzten, lichtbeständigen Nadeln vom Schmp. 215°, die sich nur schwer in Alkohol, leichter in Essigester lösen. Die Substanz ist durchaus einheitlicher Natur. Da die Ausbeute sehr zu wünschen übrig liess, so wurde auch die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kali- und Natron-Lauge auf das Phenacyljodid versucht und zwar sowohl in der Kälte als auch bei längerer Erwärmung. Aber es gelang so, weder die Ausbeute zu verbessern, noch das gesuchte Isomere aufzufinden.

0.1316 g Sbst.: 0.254 g CO_2 , 0.0433 g H_2O .

0.1455 g Sbst.: 0.093 g AgJ.

$C_{16}H_{13}JO_2$. Ber. C 52.75, H 3.57, J 34.88.

Gef. » 52.71, » 3.65, » 34.54.

Da das isomere Joddiphenacyl leichter löslich und somit in den alkoholischen Mutterlaugen vorhanden sein konnte, so wurden auch diese, welche mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute an schwerlöslichem Joddiphenacyl das Hauptproduct der Reaction enthalten mussten, mit Wasser gefällt. Es resultirte eine amorphe, gelbliche Masse, welche von den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel aufgenommen wurde, aus der aber kein krystallisirender Körper gewonnen werden konnte.