

Durch die Möglichkeit, dass in Folge ungenügenden Zusatzes von Cyankalium oder Anwendung zu starker Ströme sich am Schlusse etwas Kupfer ausscheiden könne, wird eine Unsicherheit in die Methode nicht hineingetragen, da die geringste Menge Kupfer den weissen Silberniederschlag rosenroth färbt. Man braucht dann den Strom nur auf einige Minuten zu unterbrechen, wobei das Kupfer, das in Cyankalium viel leichter löslich ist als das Silber, in Lösung geht. Sobald das Silber wieder rein weiss geworden ist, schliesst man den Strom und elektrolysiert eventuell nach Zusatz von etwas Cyankalium, noch kurze Zeit, um mit in Lösung gegangene Spuren von Silber wieder auszufällen.

Aus der entsilberten Lösung lässt sich zwar das Kupfer durch stärkere Ströme langsam ausfällen; zweckmässiger jedoch ist es, das Cyankalium durch Eindampfen mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu zerstören und das Kupfer entweder elektrolytisch oder durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Freiberg i. S., Chemisch. Labor. der k. Bergakademie.

244. C. Paal und Herm. Stern: Zur Kenntniss der beiden Bromdiphenacyle.

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

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

Vor einigen Jahren beschrieb V. Fritz¹⁾ die Darstellung des bei 161° schmelzenden Bromdiphenacyls aus Phenacylbromid und Natriumäthylat oder alkoholischer Natronlauge. Demeler und der Eine von uns²⁾ wiesen damals nach, dass bei diesem Prozesse primär ein bei 129° schmelzendes Isomeres des Bromdiphenacyls entstehe, das erst in der Wärme theilweise in die höher schmelzende Verbindung umgelagert wird. Ferner konnten wir zeigen, dass sich ein Gemisch der beiden Isomeren auch bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf Natracetessigester bildet.

beschränkenden Zusatz gemacht vorausgesetzt, dass der Elektrolyt nicht mehr Säure enthält als nothwendig ist. Der Gehalt an Salpetersäure kann aber, sofern es sich nicht um eine Trennung von anderen Metallen handelt, wesentlich geringer sein als 3 pCt., wie Classen (l. c.) angiebt. Aber selbst durch eine 8 pCt. Salpetersäure enthaltende Lösung werden von einem Kupferniederschlage nach Neumann (l. c.) in 15 Secunden nur 0.0004 g gelöst. Das Hinüberheben der Elektroden aus einem Becherglase in das Andere erfordert aber nur eine Secunde.

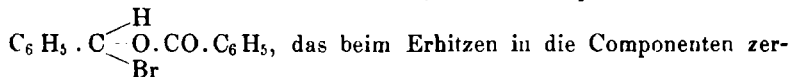
¹⁾ Diese Berichte 28, 3028 [1895]; 29, 1750 [1896].

²⁾ Diese Berichte 29, 2092 [1896].

Da das niedriger schmelzende Bromderivat durch längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung in die hochschmelzende Verbindung übergeht und beide bei der Reduction mit Zinkstaub (loc. cit.) Diphenacyl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2'\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 145° liefern, müssen beide Substanzen in sehr naher chemischer Beziehung zu einander stehen¹⁾.

Wir haben nun die beiden Bromdiphenacyle einer näheren Untersuchung unterzogen, um so, wenn möglich, einen Einblick in den die Isomerie bedingenden chemischen Bau der beiden Verbindungen zu gewinnen. Leider stellte sich heraus, dass diejenigen Reagentien, die beim Diphenacyl und den übrigen halogenfreien γ -Diketonen glatte Umsetzungen bewirken, so z. B. Hydroxylamin und Phenylhydrazin, Ammoniak und primäre Amine, wasserentziehende Mittel u. s. w. sich bei den Bromdiphenacylen wirkungslos erwiesen oder unter Elimination des Broms zu nicht krystallisirbaren, harzigen Producten führten. Bekanntlich sind die γ -Diketone befähigt, in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-Derivate überzugehen. Auch diese Reactionen treten bei den Bromdiphenacylen nicht ein. Die Darstellung von Oximen und Hydrazonen gelang ebenfalls nicht. Gelegentlich unserer Versuche, die beiden Isomeren durch Wasserabspaltung in α,α' -Diphenyl- β -bromfuran überzuführen, liesen wir, da die gebräuchlichen Mittel nicht zum Ziele führten, auch organische Säurechloride auf die beiden Bromderivate einwirken, wobei wir zu Verbindungen gelangten, die sich als Additionsproducte je eines Moleküls der Bromdiphenacyle mit 1 Molekül des betreffenden Säurechlorids herausstellten, und zwar resultirten von beiden Isomeren je eine Reihe dieser Umlagerungsproducte. Unseres Wissens sind Additionsproducte von Säurechloriden mit Diketonen bis jetzt nicht beobachtet worden.

Vom Aceton und Benzaldehyd ist dagegen bekannt, dass sie Benzoylbromid addiren. So entsteht aus Benzaldehyd und dem Säurebromid nach Claisen²⁾ das Benzylidenbrombenzoat,



das beim Erhitzen in die Componenten zerfällt und diese Zersetzung zum Theil schon beim Liegen an der Luft erfährt, im Gegensatz zu den nachfolgend zu beschreibenden Umlagerungsproducten, die sich viel beständiger erweisen.

α - und β -Bromdiphenacyl.

Zur einfacheren Unterscheidung der beiden Bromdiphenacyle wollen wir die bei der Einwirkung von Alkali auf Phenacylbromid

¹⁾ Ueber die analogen, aus Phenacylchlorid entstehenden Isomeren siehe: Diese Berichte **32**, 530 [1899].

²⁾ Diese Berichte **14**, 2475 [1881].

in der Kälte entstehende, bei 129° schmelzende Verbindung als α -, die in der Wärme durch Umlagerung aus dem niedrig schmelzenden Isomeren gebildete Substanz vom Schmp. 161° als β -Bromdiphenacyl bezeichnen. Wie schon angeführt (l. c.), entsteht entgegen den Angaben von V. Fritz (l. c.) durch Einwirkung von alkoholischem Alkali auf ω -Bromacetophenon in der Kälte ausschliesslich das α -Derivat, in der Wärme ein Gemisch der beiden Isomeren. Wir haben nun beobachtet, dass bei längerem Kochen des Reaktionsgemisches über freier Flamme fast reines β -Bromdiphenacyl erhalten wird, aber auf Kosten der Ausbeute, da bei länger dauernder Einwirkung in der Wärme die Bromdiphenacyle zum Theil zersetzt werden. Während sich das α -Derivat durch Erhitzen in alkoholischer Lösung zum Theil in die β -Verbindung umlagern lässt, ist eine Rückverwandlung in das Isomere vom Schmp. 129° bis jetzt nicht gelungen.

α -Acetylchlorbromdiphenacyl.

Die Bildung des Additionsproductes erfolgt durch längeres Kochen einer Lösung von α -Bromdiphenacyl in überschüssigem Acetylchlorid. Noch rascher kommt man zum Ziel, wenn man die Componenten (Acetylchlorid in geringem Ueberschuss) im Einschlussrohr ungefähr eine Viertelstunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt wurde im evacuirten Exsiccator über Aetzkali vom überschüssigen Säurechlorid befreit und der krystallinisch erstarrte Rückstand durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält so schöne, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 122° , die sich in Essigester, Chloroform und Benzol leicht lösen. Die Krystalle sind luftbeständig und geruchlos. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.2467 g Sbst.: 0.4908 g CO_2 , 0.0943 g H_2O . — 0.1915 g Sbst.: 0.1621 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{ClBr}$. Ber. C 54.62, H 4.04, Cl + Br 29.20.

Gef. » 54.26, » 4.22, » 29.48.

β -Acetylchlorbromdiphenacyl

wurde wie die vorstehende Verbindung dargestellt. Es krystallisirt bei langsamer Ausscheidung aus verdünntem Alkohol in wasserklaren, wohlausgebildeten, derben, kurzen Prismen vom Schmp. 91° . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1482 g Sbst.: 0.295 g CO_2 , 0.055 g H_2O . — 0.1774 g Sbst.: 0.1493 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$. — 0.186 g Sbst.: 0.1535 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{ClBr}$. Ber. C 54.62, H 4.04, Cl + Br 29.20.

Gef. » 54.29, » 4.12, » 29.33, 28.75.

α -Valerylchlorbromdiphenacyl

erhielten wir durch einstündiges Erhitzen von Valerylchlorid und α -Bromdiphenacyl im geschlossenen Rohr auf 100° . Das Additions-

product wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so in Gestalt feiner, weisser, bei 146° schmelzender Nadeln erhalten. Die Ausbeute liess zu wünschen übrig, da ein Theil des Reactionsproductes nicht krystallisirte, sondern sich als farbloser Syrup aus der alkoholischen Mutterlauge abschied.

0.105 g Sbst.: 0.078 g AgCl + AgBr.

$C_{21}H_{22}O_3ClBr$. Ber. Cl + Br 26.40. Gef. Cl + Br 25.88.

β -Valerylchlorbromdiphenacyl.

Auch β -Bromdiphenacyl liefert mit Valerylchlorid ein Additionsproduct, das aber nur schwierig krystallisirt. Die Hauptmenge der Substanz schied sich aus den verschiedenen Lösungsmitteln als farblose, gummiartige Masse ab, in der kleine, weisse, bei 101° schmelzende Krystalle eingebettet waren, deren Menge zur Analyse nicht ausreichte.

α -Benzoylchlorbromdiphenacyl

wurde durch zweistündiges Erhitzen der Componenten im Einschlussrohr auf $110-120^{\circ}$ dargestellt und entsteht auch beim Kochen einer Lösung von α -Bromdiphenacyl in Benzoylchlorid. Das in der Kälte syrupöse Reactionsproduct wurde durch Verreiben mit wenig Alkohol als Krystallbrei erhalten, den man durch Aufstreichen auf porösen Thon vom Lösungsmittel und überschüssigen Benzoylchlorid trennte. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in dünnen, weissen, seideglänzenden, bei 152° schmelzenden Nadeln.

0.148 g Sbst.: 0.325 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.149 g Sbst.: 0.108 g AgCl + AgBr.

$C_{23}H_{18}O_3ClBr$. Ber. C 60.32, H 3.93, Cl + Br 25.23.

Gef. » 59.89, » 4.24, » 25.25.

β -Benzoylchlorbromdiphenacyl

wurde wie die vorstehend beschriebene Substanz dargestellt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei $134-135^{\circ}$ schmelzenden Nadeln.

0.156 g Sbst.: 0.111 g AgCl + AgBr.

$C_{23}H_{18}O_3ClBr$. Ber. Cl + Br 25.23. Gef. Cl + Br 24.79.

Die Additionsproducte zeigen die Eigenschaft, dass die aus dem niedrig schmelzenden α -Bromdiphenacyl dargestellten Verbindungen durchwegs einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die correspondirenden Derivate aus der hochschmelzenden β -Verbindung.

Aus den alkoholischen Lösungen der Säurechloridbromdiphenacyle erhält man durch vorsichtige Behandlung mit Sodalösung in der Kälte die ursprünglichen Bromdiphenacyle zurück, während in der

Wärme aus den α -Derivaten ein Gemisch von α - und β -Bromdiphenacyl resultirt. Wendet man an Stelle von Soda Aetzalkali an, so tritt eine tiefergreifende Zersetzung unter Gelbfärbung und Bildung harziger Producte ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

245. Julius Stieglitz und E. E. Slosson: Die Constitution der Acylhalogenalkylamide.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 24. Mai 1901.)

Norton und Tscherniak¹⁾ haben vor längerer Zeit gezeigt, dass Acetyläthylamin bei der Einwirkung von Chlor in der Kälte eine unbeständige Verbindung, Acetylchloräthylamin, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$, liefert. Später hat Bender²⁾ gefunden, dass auch Acetanilid ein analoges Derivat, Acetylchloraminobenzol, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, bildet unter der Einwirkung von wässriger unterchloriger Säure. Wir haben die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction zur Darstellung nicht nur der Chlor-, sondern auch der entsprechenden Brom-Derivate³⁾ mittels unterbromiger Säure nachgewiesen, und Chattaway⁴⁾ und seine Schüler haben in neuerer Zeit eine grosse Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und untersucht⁵⁾.

Allen diesen Verbindungen von der allgemeinen Formel, $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{NR}'\cdot\text{X}$ ($\text{R}' = \text{Alky! oder Alphyl}$; $\text{X} = \text{Chlor oder Brom}$) ist von den meisten Chemikern die Constitution $\text{R}\cdot\text{CO}(\text{NX}\cdot\text{R}')$ beigelegt, d. h. sie werden als Halogenstickstoffderivate aufgefasst. Obwohl recht wichtige theoretische Beziehungen an dieser Auffassung angeknüpft worden sind⁶⁾, ist doch ein strenger Beweis dieser Constitution niemals erbracht worden, und von Comstock⁷⁾ ist mit Gewissenhaftigkeit die Möglichkeit in Betracht gezogen worden, dass die Verbindungen wohl auch die Constitution von Imidoderivaten $\text{R}\cdot\text{C}(\text{:NR})(\text{OX})$ besitzen

¹⁾ Bull. 30, 106 [1878].

²⁾ Diese Berichte 19, 2272 [1886].

³⁾ Diese Berichte 28, 3265 [1896], vergl. auch Proceed. of the Chem. Soc. 1900, 1. Ein ausführlicher Bericht über Hrn. Slosson's Arbeit, welche ihn mehrere Jahre beschäftigt hat, wird in Amerika erscheinen.

⁴⁾ Journ. of the Chem. Soc. 75, 1046 [1899] u. s. w.

⁵⁾ Vergl. auch Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. 77, 1047 [1900].

⁶⁾ Vergl. z. B. Norton und Tscherniak, loc. cit., S. 106; Armstrong loc. cit., S. 1051, Chattaway loc. cit.

⁷⁾ Americ. Chem. Journ. 12, 500 [1890].