Die Substanz bleibt bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Theil unverändert. Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin in Eisessiglösung verwandeln das Chlorjodderivat in der Wärme in ein Harz. Auch durch längeres Erhitzen in alkoholisch-wässriger Lösung, rasch auf Zusatz von Alkali, wird die Verbindung zerstört.

416. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber ein Cyandiphenacyl.

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

(Eingegangen am 8. Juli 1903.)

In der vorstehenden Mittheilung wurde gezeigt, dass sich im α - und β -Bromdiphenacyl das Brom durch Jod ersetzen lässt. In der Erwartung, in analoger Weise auch den Cyanrest an Stelle des Broms einführen zu können, haben wir Cyankalium auf die beiden Bromderivate einwirken lassen. Aus beiden Bromdiphenacylen resultirte ein und dasselbe Reactionsproduct, leider in so geringer Ausbeute, dass eine eingehendere Untersuchung desselben vorläufig unterbleiben musste.

In der vorhergehenden Mittheilung wurde erwähnt, dass sich α -Joddiphenacyl leicht in das β -Derivat umlagert. Dieser Vorgang scheint sich besonders rasch und vollständig bei dem aus α -Bromdiphenacyl und Cyankalium intermediär entstehenden α -Cyandiphenacyl zu vollziehen; denn da aus beiden Bromdiphenacylen dasselbe Cyandiphenacyl sich bildet, ein Uebergang von der β -Form in die α -Modification niemals beobachtet wurde, wohl aber der umgekehrte Vorgang, und da ferner die Krystalle des Cyandiphenacyls den Habitus der β -Halogendiphenacyle zeigen, so ist auch die neue Verbindung als β -Derivat aufzufassen.

β -Cyandiphenacyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

3 g α -Bromdiphenacyl wurden in warmem Alkohol gelöst, 2,5 g Cyankalium in concentrirter, wässriger Lösung hinzugegeben und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Auf Wasserzusatz fällt das Reactionsproduct als harzige Masse aus, die man in wenig verdünntem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisirt das Nitril in langen, farblosen, bei 118° schmelzenden Nadeln aus, die sich leicht in Aether, Alkohol, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol lösen. Bei langsamer Verdunstung aus Essigäther schei-

den sich wasserklare, gut ausgebildete Krystalle ab, die denen des β -Chlor- und β -Brom-Diphenacyls gleichen und daher wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

In der oben angegebenen Weise wurde das Cyandiphenacyl auch aus β -Bromdiphenacyl durch Einwirkung von Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung dargestellt. Das so erhaltene Product erwies sich mit dem aus α -Bromdiphenacyl gewonnenen identisch. Aus beiden Bromdiphenacylen entsteht das Cyanderivat nur in geringer Menge.

0.1804 g Sbst.: 9 ccm N (19^0 , 740 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.33.

417. C. Paal und Heinrich Schulze: Ueber die Einwirkung von Silberacetat auf die Halogendiphenacyle.

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

(Eingegangen am 8. Juli 1903.).

Wie aus den beiden vorhergehenden Mittheilungen ersichtlich ist, lässt sich das Halogen in den α -, β - und γ -Chlor- und Brom-Diphenacylen mehr oder minder glatt durch Jod und in den α - und β -Bromdiphenacylen auch durch den Cyanrest ersetzen. Wir haben nun gefunden, dass Silberacetat ebenfalls auf gewisse Halogendiphenacyle unter Elimination des Halogenatoms einwirkt. Erhitzt man β -Bromdiphenacyl in Eisessiglösung mit Silberacetat, so entstehen Acetoxydiphenacyl und Bromsilber. Während sich bei Anwendung von β -Bromdiphenacyl ein völlig halogenfreies Reactionsproduct nur schwierig erhalten lässt, verläuft die Reaction zwischen β - und δ -Joddiphenacyl und Silberacetat weit glatter. Die aus beiden Jodiden erhaltenen Acetate waren unter sich und mit dem aus β -Bromid gewonnenen identisch.

Wenn auch in Folge der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials eine eingehende Untersuchung des Acetoxydiphenacyls noch nicht hat stattfinden können, so erlaubt doch das Verhalten des Körpers bei der Verseifung einen Schluss auf seine wahrscheinliche Structur zu ziehen.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wurde aus dem β -Acetat ein öliges Product erhalten, das bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid wieder die ursprüngliche Verbindung lieferte.

Wie in der vorstehenden ersten Mittheilung ausgeführt wurde, findet die chemische Constitution der Halogendiphenacyle (mit Ausnahme der γ -Verbindungen) auf Grund ihres chemischen Verhaltens