

Erythro-amylosen entsprechen, addiert wird. Die Wahrscheinlichkeit der Beziehung der α -Reihe zur Amylose (Maquenne) und der β -Reihe zum Amylopektin, ist also um eine neue, experimentell scharf begründete Beobachtung vermehrt¹⁾.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß die spezif. Drehung des tierischen Glykogens von $+196.5^{\circ}$ innerhalb der Fehlergrenzen der der Erythro-amylosen entspricht. Während bei der Vergärung der Stärke durch den *Bacillus macerans* auf 6 Tle. α -Tetraamylose nur 1 Tl. β -Hexaamylose gewonnen wird²⁾, entstehen auf dieselbe Weise aus Glykogen auf 1 Tl. α -Tetraamylose 3 Tle. β -Hexaamylose³⁾. Diese Befunde rücken das Glykogen ganz in die Nähe des elektrolytfreien Amylopektins; um es als Erythro-amylose zu erklären, deren braunrote Jodfärbung es bekanntlich zeigt, fehlt nur noch die genauere Festlegung seiner Molatgröße, deren Größenordnung, allerdings auf Grund wenig zuverlässiger Methoden, ebenfalls gegen 140 000 angegeben wurde⁴⁾.

169. Carl Wahl: Über Auflockerung der Brückenbindungen.

(Eingegangen am 22. März 1922.)

Die Brückenbindungen in den Äthergruppen⁵⁾ $>C-O-C<$ und $>C-S-C<$ gelten mit Recht als fest. Es bedarf im allgemeinen der stärksten Mittel, um sie zu sprengen; doch ist schon eine Anzahl von Stoffen bekannt geworden, deren Brückenbindungen unter dem Einfluß energiereicher Gruppen (z. B. Acetyl, Benzoyl usw.) mehr oder weniger stark aufgelockert sind.

Eine systematische Bearbeitung und zusammenfassende Darstellung dieses Einflusses fehlt noch. Bis jetzt finden sich in der Literatur in der Hauptsache nur zufällige, weit zerstreute Bemerkungen. Um zu allgemeineren Schlußfolgerungen zu kommen, sind noch umfangreiche experimentelle Untersuchungen notwendig, die ich vor einiger Zeit in Angriff genommen habe. Um diese bei der zusammenfassenden Darstellung und theoretischen

¹⁾ Daß das Jod von der löslichen Stärke in 2 Stufen aufgenommen wird, geben soeben v. Euler u. Myrbäck, A. 428, Heft 1 [1922] an.

²⁾ B. 46, 2960 [1913].

³⁾ H. Pringsheim u. Lichtenstein, B. 49, 364 [1916].

⁴⁾ Gatin-Gruzewska, Archiv f. d. ges. Physiol. 105, 115 [1904]. v. Knaffl-Lenz, H. 46, 294 [1905].

⁵⁾ Die Untersuchungen sollen später auch auf andere Brücken ausgedehnt werden.

Bearbeitung berücksichtigen zu können und um Wiederholungen zu vermeiden, verzichte ich vorläufig möglichst auf historische und theoretische Ausführungen.

Der Einfluß der Phenyl- und Acetyl- bezw. Benzoylgruppe auf die Festigkeit der Schwefelbrücke zeigt sich deutlich bei dem bis jetzt unbekannten *S*-Benzyl-thioacetol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, und dem ebenfalls noch unbekannten Benzyl-phenacyl-sulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, die den Gegenstand der folgenden Ausführungen bilden.

Beschreibung der Versuche.

1. Über *S*-Benzyl-thioacetol (Benzyl-acetonyl-sulfid).

Darstellung: Das Benzyl-thioacetol entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Monohalogen-aceton auf Benzylmercaptan-Natrium: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SNa + Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = NaCl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Stellt man Benzylmercaptan-Natrium in absol. Alkohol her und gibt die berechnete Menge oder besser einen geringen Überschuß an Chlor-aceton unter Umschütteln zu, so erkennt man an der augenblicklichen Ausscheidung von Kochsalz und an der Erwärmung des Gemisches, wie leicht und rasch die Reaktion erfolgt.

Läßt man das Mercaptid und Chlorid in wasserfreiem Äther oder Benzol aufeinander einwirken und dampft nach der Reaktion das Lösungsmittel ab, so bleibt neben Kochsalz ein gelbes, öliges Produkt. Dieses wird am besten über die Bisulfit-Verbindung gereinigt, die sich leicht bildet, sich aber rasch zu Klumpen und Schollen zusammenballt, die meist noch unumgesetztes Öl einschließen. Man läßt daher besser das konz. Natriumbisulfit auf die ätherische Lösung des Öles einwirken und zerdrückt die Schollen möglichst fein. Die mit Alkohol und Äther gewaschene, rein weiße Bisulfit-Verbindung wird schließlich durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbad mit verd. Lauge oder Säure zersetzt. Das als Öl abgesonderte Benzyl-thioacetol wird mit Chlorcalcium oder Soda getrocknet und wegen der Zersetzlichkeit unter vermindertem Druck destilliert. Es geht unter 17mm bei 155—156° rein über, riecht schwach aromatisch und ist wasserhell. Hat man es vor der Destillation nicht genügend gereinigt, so behält es einen unangenehmen Schwefelgeruch und gelbe Farbe.

$C_{10}H_{12}OS$. Ber. C 66.61, H 6.71, S 17.80.
Gef. » 66.53, » 6.82, » 17.82.

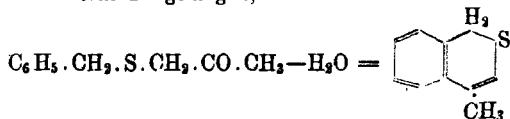
Das Sulfid mischt sich leicht mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; es ist etwas schwerer löslich in Alkohol, am schwersten in Petroläther und Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer flüchtig, viel leichter aber, wenn man starke Alkalilauge zusetzt.

Gibt man zu einer Probe des Sulfids konz. Salpetersäure, so entstehen unter heftiger Reaktion Benzaldehyd und Schwefelsäure. Auch Permanganat oxydiert die Substanz in Eisessig leicht zu Schwefelsäure, ebenso, aber weniger leicht, Hydroperoxyd.

Gibt man zu der siedenden alkoholischen Lösung von 2 g Sulfid 3 g Natrium, so bildet sich Natriumsulfid. Läßt man Natrium auf die mit Wasser unterschichtete, also feuchte, ätherische Lösung des Sulfids einwirken, so entsteht Benzylmercaptan-Natrium. Auch Zinkstaub in Eisessig reduziert zu Mercaptan. Die Einwirkung wird durch Zusatz von etwas Schwefelsäure und durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad beschleunigt.

Kocht man die alkoholische Lösung von 1 g Sulfid und 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat 1—2 Std., so entsteht Benzylmercaptan und Salmiak. Beseitigt man durch Zugabe von Natriumacetat den Einfluß der Chlorwasserstoffsäure, so entsteht unter sonst gleichen Bedingungen nicht Mercaptan und Salmiak, sondern ein farbloses, geruchloses Öl (vermutlich das gewöhnliche Oxim), das sich im Gegensatz zum ursprünglichen Sulfid in wäßriger Natronlauge leicht löst und keine Bisulfit-Reaktion gibt. Kocht man ebenso 1 g Sulfid in Alkohol, gibt aber anstelle von Hydroxylamin-Chlorhydrat 1—2 ccm starke Salzsäure zu, so entsteht kein Mercaptan.

Meine Versuche aus Benzyl-thioacetol durch Wasserabspaltung zu einem Penthiophen-Derivat zu gelangen,



scheiterten. Der Grund des Mißlingens ist aus dem vorhergehenden leicht zu erkennen. Die schwächste Stelle des Moleküls ist die Brücke, und kondensierende Mittel reißen entweder das Schwefelatom ganz heraus, wie z. B. alkoholisches Kali beim Erwärmen auf dem Wasserbad, oder aber sie verschmieren das Ganze zu einer undefinierbaren, meist schwarz gefärbten Masse.

Das Sulfid addiert in Schwefelkohlenstoff-Lösung leicht 2 Atome Brom. Das zufließende Brom entfärbt sich von Anfang bis zum Schluß augenblicklich. Substitution findet nicht

statt, auch nicht, wenn man die Lösung nach Beendigung der Reaktion kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Der Nachweis wurde dadurch geführt, daß während der Einwirkung des Broms ein stetiger Strom trockner Kohlensäure durch die Lösung geleitet und der austretende Gasstrom untersucht wurde. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein schwach gefärbtes Öl. Erhitzt man es im Vakuum, so geht unter 30 mm zwischen 50 und 70° eine gelbliche Flüssigkeit über, die — aus der Wirkung auf die Schleimhäute zu urteilen — aus Brom-aceton besteht.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Benzyl-thioacetol (1 Tl.) und Mercurichlorid (1.6 Tle.), so entsteht ein in Alkohol schwer lösliches, weißes Additionsprodukt, das, falls man von reinem Sulfid ausgeht, pulverig, feinkrystallinisch ist und bei einer Schmelzpunkts-Bestimmung langsam unter Dunkelfärbung zusammensintert, ohne eigentlich zu schmelzen. Verwendet man stark verunreinigtes, gelbes Sulfid, so entsteht ein bei 99° schmelzendes Produkt in Form weißer Nadeln.

Benzyl-acetonyl-sulfoxyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, erhält man durch vorsichtige Einwirkung von 30-proz. Hydroperoxyd (6.5 Tle.) auf das Sulfid (10 Tle.) in Eisessig unter Kühlung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und heißem Wasser, sehr schwer in Petroläther. Um das Oxyd in guter Ausbeute zu bekommen, muß man den Eisessig entfernen. Man stellt die Eisessig-Lösung in den Exiccator und wäscht die letzten Reste Eisessig mit kaltem Wasser aus. Es bleibt eine weiße Krystallmasse, die man trocknet und aus wenig warmen Benzol umkrystallisiert. Die Fällung wird durch Zugabe von Petroläther vergrößert. Das reine Produkt (glänzend weiße Blättchen) schmilzt bei 125°.

$C_{10}H_{12}O_2S$. Ber. C 61.17, H 6.17, S 16.35.
Gef. » 61.14, » 6.10, » 16.29.

Das Oxyd ist sehr empfindlich, darf daher nicht im Lösungsmittel gekocht werden. Will man den Eisessig nach der Oxydation mit Hydroperoxyd durch Destillation im Vakuum entfernen, so muß das unter geringem Druck und bei niederer Temperatur geschehen; sonst zersetzt sich leicht ein Teil des Produktes. Es destilliert dann unter 20—30 mm ein gelbliches Öl über, das einen Siedepunkt von ca. 70° (unter diesem Druck) und einen süßlichen, esterartigen Geruch hat.

Für die große Wärme-Empfindlichkeit spricht auch folgender Versuch: Einmal löste ich 10 g Sulfid in 25 g Eisessig und

gab innerhalb 1—2 Min. 8 g Hydroperoxyd zu, ohne zu kühlen. Nach kurzer Zeit kam das Gemisch zum lebhaften Sieden und färbte sich gelblich. Nach Wiederholung der Oxydation und eintägigem Stehen des Gemisches schied sich beim Verdünnen mit Wasser eine weiße Krystallmasse aus, die sich nach entsprechender Reinigung als Dibenzylidisulfoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vomr Schmp. 108° erwies.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. S 23.05. Gef. S 22.93.

Der Mechanismus der Spaltung des Sulfoxyds bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Vielleicht bildete sich unter Umlagerung zunächst $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, das dann weiter zersetzt wurde unter Bildung von Benzylmercaptan oder Dibenzyldisulfid. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Benzylmercaptan vergl.: Smythe, C. 1913, I 701.

Semicarbazon und Phenyl-hydrazon des Sulfids.

Gibt man zu der alkoholischen Lösung des Sulfids ein Gemisch der äquival. Mengen Semicarbazid-Chlorhydrat, in wenig Wasser, und Natriumacetat, in Alkohol gelöst, und schüttelt um, so beginnt sofort die Krystallbildung. Nötigenfalls gibt man etwas Wasser zu. Das Semicarbazon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$, ist leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol, Benzol, Pyridin, Essigester, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin, Äther und Petroläther. Das reine Produkt schmilzt bei 123° .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$. Ber. N 17.72, S 13.52.

Gef. » 17.78, » 13.44.

Das Phenyl-hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Sulfids mit der äquivalenten Menge reinen Phenyl-hydrazins. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad und engt dann die Lösung so weit ein, bis nach einigem Stehen und Reiben am Gefäß reichliche Krystallbildung eintritt. Man krystallisiert aus wenig heißem Benzol um, dem man nach dem Erkalten zur Vervollständigung der Fällung Petroläther zugibt. Das reine Produkt schmilzt bei 155° unter Gelbfärbung und ist leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwerer in Alkohol und Äther, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff, aus dem es in weißen Nadeln krystallisiert, am schwersten in Petroläther.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 10.36. Gef. N 10.43.

Versuch einer Indol-Synthese nach E. Fischer: Verreibt man 1 Tl. Phenyl-hydrazon mit 5 Tln. entwässerten Chlorzinks und erhitzt im Ölbad auf $160\text{--}170^\circ$, so tritt unter Entweichen von Dämpfen, Schwarzfärben und Aufblähen Reaktion ein. Bei weiterem Erhitzen auf 180° verändert sich das Gemisch äußerlich nicht mehr. Versetzt man das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und erwärmt, so entweicht Schwefelwasserstoff, und eine schwarze, auch in organischen Lösungsmitteln unlösliche Masse bleibt zurück. An der Bildung von Zinksulfid zeigt sich wieder die Schwäche der Schwefelbrücke.

2. Über Benzyl-phenacyl-sulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

In ähnlicher Weise wie Benzyl-acetonyl-sulfid erhält man auch Benzyl-phenacyl-sulfid. Gibt man zu Benzylmercaptan-Natrium in absol. Alkohol die berechnete Menge Phenacylbromid in fester Form, so beginnt das Sulfid, sich schon krystallisiert auszuschcheiden, noch bevor alles Bromid gelöst ist. Man filtriert die heiße Lösung vom Bromnatrium ab und läßt in der Kälte krystallisieren. Die Fällung wird durch Zugabe von etwas Wasser vervollständigt. Die Ausbeute beträgt bei einigem sorgfältigem Arbeiten ca. 90%. Diese Methode ist viel bequemer als die Darstellung in Äther. Das Sulfid krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die gewöhnlich bei 89° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist fast immer scharf, variiert aber etwas je nach Darstellung und Krystallisation des Sulfids.

Die Schwefel-Bestimmungen nach Carius ergaben Werte zwischen 12.0 und 12.6% (Ber. 13.24%). Das Sulfid enthält noch geringe bromfreie Verunreinigungen, die es hartnäckig festhält. Es ist mir bisher nicht gelungen, sie durch Krystallisation zu entfernen, doch verschwinden diese Verunreinigungen bei der Darstellung der Derivate.

Als ich einmal zu einem Überschuß von Mercaptid und überschüssigem Mercaptan in absol. Alkohol eine ungenügende Menge Bromid zugab, erhielt ich reines Dibenzyl-disulfid vom Schmp. 71° . Es war keine Spur Benzyl-phenacyl-sulfid entstanden, das in Alkohol bedeutend schwerer löslich ist als das Disulfid. Letzteres wurde durch seinen Schmelzpunkt, eine Schwefel-Bestimmung und die Oxydation mit Hydroperoxyd zum Disulfoxyd vom Schmp. 108° identifiziert.

Benzyl-phenacyl-sulfid ist leicht löslich in Benzol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, in Äther und Petroläther.

Gegen Oxydationsmittel ist es etwas weniger empfindlich, zeigt aber sonst große Ähnlichkeit mit dem Benzyl-thioacetol. Es löst sich leicht in rauchender Salpetersäure, in konz. Salpetersäure erst beim Erwärmen oder nach einigem Stehen unter Gelbfärbung. Verdünnt man nach dem Erwärmen mit Wasser, so tritt deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf; gibt man Bariumchlorid-Lösung zu, so entsteht Bariumsulfat. In siedendem Alkohol zersetzt sich das Sulfid langsam. Zinkstaub in Eisessig reduziert zu Mercaptan, ebenso Hydroxylamin-Chlorhydrat in kochendem Alkohol. In alkoholischer Lösung addiert es Mercurichlorid; es entsteht ein feinkrystallinisches, pulveriges Produkt, das in Alkohol schwer löslich ist.

Das Phenyl-hydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{O}_6\text{H}_5$, erhält man, wenn man 1 Tl. Keton mit 2–3 Tln. reinen Phenyl-hydrazins und wenig Alkohol übergießt und das Gemisch (ohne Kühler!) 3 Stdn. auf

100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rotbraune Masse mit verd. Essigsäure übergossen und stehen gelassen, bis das Reaktionsprodukt erstarrt ist. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 80,5°, die sich leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigester, schwer in Ligroin und kaltem Alkohol lösen.

$C_{21}H_{20}N_2S$. Ber. N 8.43, S 9.65.

Gef. » 8.55, » 9.40.

Erhitzt man das Phenyl-hydrason mit wasserfreiem Chlorzink auf 180°, so bildet sich Schwefelzink wie bei dem oben beschriebenen Phenyl-hydrason.

Benzyl-phenacyl-sulfoxyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Hydroperoxyd (0.6—0.8 Tle.) auf das Sulfid (1 Tl.) in Eisessig. Man läßt das Gemisch einen Tag stehen, fällt das Oxyd mit Wasser und krystallisiert es aus wenig warmem Benzol um, dem man nach dem Erkalten Petroläther zugibt. Man erhält so das reine Sulfoxyd in weißen Blättchen vom Schmp. 133°.

$C_{15}H_{14}O_2S$. Ber. C 69.72, H 5.46, S 12.42.

Gef. » 69.55, » 5.50, » 12.40.

Das Oxyd ist leicht löslich in Pyridin, Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Äther, sehr schwer in Petroläther.

3. Über Benzylsulfon-aceton und Benzyl-phenacyl-sulfon.

Wie erwähnt, läßt sich Benzyl-thioacetol in essigsaurer Lösung leicht bis zu Schwefelsäure oxydieren. Nimmt man an, daß das Sulfoxyd oder Sulfon unter dem Einfluß der überschüssigen Säure¹⁾ sich in leicht oxydierbare Stoffe umlagert, so wird man bei Verwendung von möglichst wenig Säure erwarten können, daß diese Umlagerung nicht oder wenigstens in geringerem Maße eintritt. In der Tat erhält man Benzylsulfon-aceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, in befriedigender Ausbeute, wenn man zu der wäßrigen Permanganat-Lösung auf je 1 g $KMnO_4$ nur 0.4—0.5 g Eisessig gibt und mit der Zugabe des Oxydationsmittels aufhört, wenn die Einwirkung desselben langsamer erfolgt. Extrahiert man dann mit Benzol, trocknet mit entwässerter Soda und krystallisiert den Auszug in Alkohol um, so erhält man weiße Nadeln, die bei 89° schmelzen und sich leicht in Pyridin, Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther lösen.

¹⁾ J. A. Lovén, B. 17, 2819 [1881].

$C_{10}H_{12}O_3S$. Ber. S 15.11. Gef. S 15.06.

Behandelt man in der gleichen Weise das Benzyl-phenacyl-sulfid, jedoch mit dem Unterschied, daß man zu dem Gemisch wenig Benzol gibt, so erhält man Benzyl-phenacyl-sulfon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dieses läßt sich sehr leicht in der besten Ausbeute gewinnen, weil die Aufnahme von Permanganat nach Beendigung der normalen Reaktion sehr viel langsamer erfolgt. Die Hauptursache dürfte in der viel geringeren Löslichkeit des Benzyl-phenacyl-sulfons gegenüber der leichteren Löslichkeit des Benzylsulfon-acetons in Wasser liegen. Auch darf man daraus wohl auf einen geringeren Einfluß der Benzoylgruppe im Vergleich zur Acetylgruppe schließen. Extrahiert man wieder mit Benzol und krystallisiert den Auszug in Alkohol um, so erhält man weiße, glänzende Blättchen, die bei 113° schmelzen, sich leicht in Pyridin, Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Äther, sehr schwer in Petroläther lösen.

$C_{15}H_{14}O_3S$. Ber. S 11.69. Gef. S 11.57.

Über das Verhalten der Sulfone gegen alkoholisches Kali.

Erhitzt man Benzylsulfon-aceton und Benzyl-phenacyl-sulfon in ca. 20-proz. alkoholischem Kali mehrere Stunden am Rückflußkühler, so entsteht, neben Essigsäure bezw. Benzoessäure, das von E. Fromm¹⁾ auf anderem Wege zuerst dargestellte Benzyl-methyl-sulfon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, vom Schmp. 127° , das aus Wasser in langen Nadeln krystallisiert.

Der Übergang des zweiwertigen Schwefels in den sechswertigen hat also zwar die S-C-Bindung gefestigt, dafür aber die benachbarte C-C-Bindung geschwächt. Man wird daraus schließen können, daß die Sulfongruppe an Energiegehalt die Benzoylgruppe und Acetylgruppe übertrifft und deren Verdrängung begünstigt.

Phenyl-hydrazon, Semicarbazon und Oxim des Benzyl- sulfon-acetons.

Erwärmt man das Gemisch von Benzylsulfon-aceton und einem geringen Überschuß an Phenyl-hydrazin in Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbad, so entsteht das Phenyl-hydrazon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(N, NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisiert, die bei 121° schmelzen, sich bei längerem Liegen verfärben und dann niedriger schmelzen. Das Phenyl-hydrazon ist leicht löslich in Pyridin, Äther und heißem Alkohol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin.

¹⁾ B 39, 3315 [1906].

$C_{16}H_{18}O_2N_2S$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.31.

Gibt man zu Benzylsulfon-aceton in Alkohol einen geringen Überschuß an Semicarbazid-Chlorhydrat, in wenig Wasser, und die entsprechende Menge Natriumacetat, in Alkohol gelöst, so entsteht das Semicarbazon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N.NH.CO.NH_2) \cdot OH$. Krystallisiert man einmal in Alkohol um, so erhält man das reine Produkt in weißen Blättchen, die bei 189° schmelzen, sich in Pyridin, Essigester und Eisessig ziemlich leicht, schwer dagegen in mäßig verd. Alkohol, in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol und Ligroin lösen.

$C_{11}H_{15}O_3N_3S$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.45.

Kocht man das Gemisch von 1 g Benzylsulfon-aceton und 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig (ca. 90-proz.) Alkohol einige Zeit am Rückflußkühler, so bildet sich das Oxim, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N.OH) \cdot CH_3$. Man filtriert heiß, engt etwas ein und überläßt der Krystallisation. Es bilden sich weiße Nadeln, die bei 151° schmelzen, sich in Pyridin und Essigester sehr leicht, in Eisessig, Äther und kaltem Alkohol schwerer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und heißem Wasser noch schwerer lösen.

$C_{10}H_{13}O_3NS$. Ber. N 6.16. Gef. N 6.13.

Phenyl-hydrazon und Oxim des Benzyl-phenacyl-sulfons.

Übergießt man 1 Tl. Keton mit 3 Tln. Phenyl-hydrazin und etwas Alkohol und erhitzt das Gemisch (ohne Kühler!) auf 100° , so entsteht das Phenyl-hydrazon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N.NH.C_6H_5) \cdot C_6H_5$. Krystallisiert man die rotbraune, feste Masse wiederholt aus Alkohol um, so erhält man sehr feine, hellgraue Nadelchen vom Schmp. 151.5° , die sich gern zu rundlichen Häufchen zusammenlagern und sich leicht in Pyridin, Benzol, Äther und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther lösen.

$C_{21}H_{20}O_2N_2S$. Ber. N 7.69. Gef. N 7.51.

Kocht man 1 Tl. Benzyl-phenacyl-sulfon und 0.5 Tle. Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig 90-proz. Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler, filtriert heiß und läßt krystallisieren, so erhält man das Oxim, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N.OH) \cdot C_6H_5$, in weißen Nadeln, die bei 163° schmelzen, sich leicht in Pyridin, Essigester und Äther, schwerer in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther lösen.

$C_{15}H_{15}O_3NS$. Ber. N 4.84. Ber. N 4.81.