

574. Julius Tafel und Alfred Mauritz:
Ueber Phenacylsulfid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

In einer Abhandlung über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren beschreibt vor Kurzem¹⁾ Alfred Delisle das Acetylphenylsulfid und kündigt die Untersuchung einer grösseren Reihe von Ketosulfiden an zum Zweck der Synthese ringförmiger Moleküle. Einem ähnlichen Gedankengange folgend hat der eine von uns vor längerer Zeit einige Derivate des Acetophenons, unter anderen das Phenacylsulfid dargestellt. Die hinsichtlich der Synthese an diese Körper geknüpften Erwartungen wurden jedoch nicht erfüllt und so blieb die Untersuchung derselben liegen. Erst in neuerer Zeit haben wir gemeinschaftlich dieselbe wieder aufgenommen. Wir lassen die beim Phenacylsulfid bisher erlangten Resultate hier folgen und verzichten mit Rücksicht auf die Publication von Delisle auf die weitere Bearbeitung des Gegenstandes.

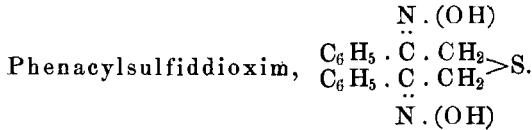
Phenacylsulfid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

100 Theile Bromacetophenon werden in 400 Theilen absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung zu einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 12 Theilen Natrium in 400 Theilen Alkohol zugegeben. Unter Gelbfärbung, heftiger Erwärmung und stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Durch kurzes Kochen am Rückflusskühler wurde die Reaction beendet. Das Sulfid krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, vollkommen farblosen Prismen. Die Ausbeute beträgt 92 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2S$
C	71.05	71.11 pCt.
H	5.64	5.19 »
S	12.02	11.85 »

Das Phenacylsulfid schmilzt bei 77°. Es ist in heissem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol und Eisessig, in Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich und löst sich in kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Das Sulfid färbt sich beim Kochen mit Alkali gelb, reducirt Fehling'sche Lösung, ohne dass sich Schwefelkupfer ausscheidet. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird Schwefelammonium gebildet.

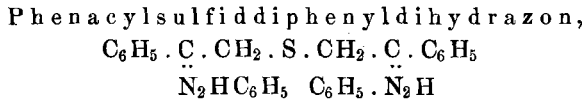
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 250.



2 g Sulfid werden in 30 ccm warmem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Aetznatron 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Essigsäure angesäuert, wobei eine farblose Krystallmasse ausfällt, welche aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wird.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$
S	10.52	10.66 pCt.
N	9.28	9.33 »

Das Oxim schmilzt bei 151° . Es ist in Wasser, Benzol und Ligroin schwer löslich, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus den heissen Lösungen krystallisiren drusenförmig vereinigte Nadelchen.



2 Theile Sulfid werden mit 3 Theilen reinem Phenylhydrazin 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Ausscheiden von Wasser wird die Masse gelb und zäh. Man verreibt sie mit verdünnter Essigsäure, worauf sie bald krystallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden feine, völlig farblose Nadeln erhalten, welche sich an der Luft bald gelb färben.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}$
N	12.33	12.44 pCt.

Das Diphenylhydrazon schmilzt bei $146\text{--}147^\circ$. Es ist in Benzol und Chloroform leicht, in warmem Alkohol und in Aether etwas schwerer löslich, fast unlöslich ist es in Wasser und verdünnten Säuren. Kalte concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelbgrüner Farbe auf.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf Phenacylbromid haben wir einen krystallisirten Körper erhalten, welcher seinem Bromgehalt nach aus zwei Molekülen Phenacylbromid unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entstanden sein muss.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$
Br	24.99	25.23 pCt.

Wir sind damit beschäftigt, seine Constitution aufzuklären.