

Auch die Untersuchung alkylirter Lactame, wie des *N*-Methylcarbstyrils, des Methylanthranils und solcher ringförmiger Körper, die die Gruppe $\text{.CO.N(CH}_3\text{).C:}$ und .CO.N:C: enthalten, ist in Aussicht genommen.

Bei einigen der vorstehend beschriebenen Versuche hat Hr. Dr. L. Kesselkaul mich unterstützt.

Aachen, Technische Hochschule.

76. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.
XIII. Weitere Mittheilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. Januar 1904.)

Wie ich vor ungefähr zwei Jahren¹⁾ gezeigt habe, findet in ungesättigten Ketonen, deren Doppelbindung der Ketogruppe benachbart steht, eine ganz gesetzmässige Beeinflussung der Ketogruppe durch die Doppelbindung statt, die durch Anhäufung von Alkylgruppen im Molekül verstärkt wird. Diese Beeinflussung zeigt sich darin, dass die Ketogruppe in Folge der Nachbarschaft der Doppelbindung in dem Maasse, wie die Wasserstoffe des Systems durch Alkylgruppen ersetzt werden, mehr und mehr ihre Reactionsfähigkeit gegen Mercaptane verliert. Besonders stark zeigt sich diese Beeinflussung naturgemäss, wenn eine Ketogruppe zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen steht. Hier ist die Ketogruppe in keinem Fall mehr zur Sulfonbildung befähigt. Die Reaction dieser doppelt ungesättigten Ketone beschränkt sich also darauf, dass die beiden Doppelbindungen Mercaptane anlagern. In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit werde ich zeigen, dass diese Additionsfähigkeit der Doppelbindungen nicht durch die Nachbarschaft der Ketogruppe bedingt ist, sondern den Kohlenstoffdoppelbindungen ganz allgemein, also auch in Kohlenwasserstoffen, zukommt.

Da mir die zweifellose Feststellung dieser Beeinflussung für eine andere Arbeit, mit der ich noch beschäftigt bin, von Wichtigkeit erschien, zog ich, ausser den schon früher behandelten, noch eine Reihe neuer, ungesättigter Ketone in den Kreis meiner Untersuchung. Das experimentelle Ergebniss dieser Nachprüfung möchte ich heute kurz mittheilen. Das theoretische Ergebniss ist vor allem eine völlige Be-

¹⁾ Diese Berichte 35, 799 [1902].

stätigung der angegebenen Gesetzmässigkeit. So zeigt sich bei den einfach ungesättigten Ketonen jetzt noch deutlicher als früher die Abnahme der normalen Ketoreaction bei Anhäufung von Alkylgruppen, und namentlich von Phenylresten. Während z. B. das Benzalacetone, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, noch mit allen Mercaptanen an der Ketogruppe reagirt, thun dies das Dypnone, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$, und das Benzalacetophenon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, nur noch mit dem am stärksten reagirenden Aethylmercaptan, das Benzaldehydoxybenzoin, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$, aber auch mit diesem nicht mehr, d. h. es zeigt nur noch die Additionsfähigkeit der Doppelbindung. Als neues Resultat der vorliegenden Arbeit wäre zu erwähnen, dass die Beeinflussung der Ketogruppe durch die Doppelbindung in merkbarer Weise nur stattfindet, wenn beide benachbart zu einander stehen, d. h. in der Gruppierung $\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:O$. So reagiren im Methylheptenon, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, im Gegensatz zu dem früher untersuchten Mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$, sowohl Doppelbindung als auch Ketogruppe in normaler Weise. Dieser Einfluss der Entfernung beider Gruppen von einander stimmt durchaus mit meinen früher¹⁾ bei den Diketonen gemachten Erfahrungen überein.

Auch in Bezug auf doppelt ungesättigte Ketone werden durch die vorliegenden Versuche die Ergebnisse der früheren vollkommen bestätigt, dass in der Gruppierung $\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}$ stets nur eine Anlage-

Ortung an beide Doppelbindungen stattfindet, die Ketogruppe aber die Fähigkeit, ein Disulfon zu bilden, völlig eingebüsst hat. Nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen scheint diese Reaktionsunfähigkeit der Ketogruppe nicht auf die obige Gruppierung beschränkt zu sein, sondern sie wurde auch bei zwei Ketonen von der Gruppierung $\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:C:\overset{\cdot}{C}O$ constatirt.

Schliesslich möchte ich schon jetzt eine Vermuthung aussprechen, für die ich später experimentelle Beweise geben zu können hoffe. Es erscheint mir sehr wahrscheinlich, dass die erste Reaction zwischen dem System $\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:\overset{\cdot}{C}:O$ und Mercaptan im Sinne der Thiele'schen Theorie verläuft, d. h., dass eine Anlagerung an die Endpunkte dieser Systeme conjugirter Doppelbindungen stattfindet. Hiernach würde durch Anlagerung des Mercaptans $X.SH$ zunächst die enolartige Verbindung $\overset{\cdot}{C}(SX):\overset{\cdot}{C}:C.OH$ entstehen, die sich aber im allgemeinen

¹⁾ Diese Berichte 35, 496 [1902].

sofort in die Ketoform $\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:O}$ umlagert, d. h. in dasselbe Product, das durch einfache Addition von X.SH an die Kohlenstoffdoppelbindung erhalten werden würde. Die Reaction der doppelt ungesättigten Ketone von der Gruppierung $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}$ wäre dann so

- zu deuten, dass die mittelständige Ketogruppe nach einander mit den beiden Kohlenstoffdoppelbindungen als conjugirtes System reagirt. Die schliesslich resultirende Verbindung würde also in folgenden Phasen entstehen: 1. Anlagerung eines Moleküls X.SH: $\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}$.
2. Umlagerung der Enolform in die Ketoform: $\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}$.
3. Addition des zweiten Mercaptans: $\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})$.
4. Zweite Umlagerung der Enolform in die Ketoform:

$$\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}\text{:}\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{SX})$$

Experimenteller Theil.

1. Ketone mit einer Doppelbindung.

In allen Fällen, bei denen nichts anderes angegeben ist, deckt sich die Arbeitsweise mit der früher¹⁾ beschriebenen.

Aethylidenaceton. Das aus Aethylidenaceton mit Aethylmercaptan erhaltene ölige Product lieferte bei der Oxydation ein hellgelbes Oel, das nach einigen Tagen erstarrte. Die krystallinische Masse gab nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 106°, die in Wasser schwer, in Chloroform ziemlich schwer und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Körper erwies sich als

2.4.4-Triäthylsulfonpentan (Aethylidenacetontriäthylsulfon),



0.1254 g Sbst.: 0.1729 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.0900 g Sbst.:
0.1794 g BaSO₄.

C₁₁H₂₄O₆S₃. Ber. C 37.8, H 6.8, S 27.7.

Gef. » 37.6, » 6.8, » 27.4.

In analoger Weise wurde unter Anwendung von Benzylmercaptan erhalten:

¹⁾ Diese Berichte 35, 804 [1902].

2.4.4-Tribenzylsulfonpentan (Aethylidenacetontribenzylsulfon),



weisses, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmp. 187—188°. Leicht löslich in Aether, Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser.

0.1348 g Sbst.: 0.1803 g BaSO₄.

C₂₅H₃₀O₆S₃. Ber. S 18.0. Gef. S 18.3.

Benzaldesoxybenzoïn. 5.6 g Benzaldesoxybenzoïn wurden mit 3.8 g Aethylmercaptan und 50 ccm mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 40—50° erwärmt. Gelbes, knolliges Product, welches sich kaum in Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol löst und aus Letzterem in feinen, rhombischen Nadelchen krystallisirt. Schmp. 172°.

1.2.3-Triphenyl-1-thioäthylpropan-3-on (Thioäthyl-benzyl-desoxybenzoïn),



0.0993 g Sbst.: 0.2885 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.0789 g Sbst.: 0.0539 g BaSO₄. — 0.1529 g Sbst.: 0.1003 g BaSO₄.

C₂₃H₂₂OS. Ber. C 79.8, H 6.3, S 9.2.

Gef. » 79.3, » 6.5, » 9.4, 9.0.

Zur Darstellung des Sulfons wurde dieses Product in Eisessig gelöst und oxydirt. Es resultirte ein krystallinisches Product, das in Wasser schwer, in Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht löslich war. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 206—207° erhalten. Dieselben sind:

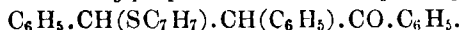
1.2.3-Triphenyl-1-äthylsulfonpropan-3-on (Aethylsulfonbenzyl-desoxybenzoïn), C₆H₅ · CH(SO₂ · C₂H₅) · CH(C₆H₅) · CO · C₆H₅.

0.1285 g Sbst.: 0.0803 g BaSO₄.

C₂₃H₂₂O₃S. Ber. S 8.5. Gef. S 8.6.

Mit Benzylmercaptan reagirte das Benzaldesoxybenzoïn bei Gegenwart von Salzsäure-gesättigtem Eisessig schon in der Kälte. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol in strahlig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 207°, zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Aethylproduct und war:

1.2.3-Triphenyl-1-thiobenzylpropan-3-on (Thiobenzyl-benzyl-desoxybenzoïn),



0.0976 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 0.0567 g BaSO₄.

C₂₈H₂₄OS. Ber. C 82.3, H 5.9, S 7.9.

Gef. » 82.6, » 5.8, » 7.8.

Bei der Oxydation in Chloroformlösung lieferte diese Verbindung:

1.2.3-Triphenyl-1-benzylsulfonpropan-3-on (*Benzylsulfonbenzyl-desoxybenzoin*), $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Dünne, spitze Nadeln aus Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser. Schmp. 252—254°.

0.1642 g Sbst.: 0.0900 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{24}O_3S$. Ber. S 7.3. Gef. S 7.5.

Benzalpinakolin. Bei der Reaction zwischen Benzalpinakolin und Aethylmercaptan wurde ein öliges Product erhalten, das bei der Oxydation

1-Phenyl-1-äthylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (*Aethylsulfonbenzylpinakolin*), $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$,

lieferte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es ebenso wie in Chloroform sehr leicht löslich ist, und schmilzt bei 122—124°.

0.0912 g Sbst.: 0.0762 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{22}SO_3$. Ber. S 11.4. Gef. S 11.5.

Mit Benzylmercaptan lieferte dasselbe Keton ein festes Reactionsproduct, das in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser kaum löslich ist und aus Alkohol in derben, rhombischen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 62—63° und ist

1-Phenyl 1-thiobenzyl-4-dimethylpentan-3-on (*Thiobenzylbenzylpinakolin*), $C_6H_5 \cdot CH(SC_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

0.1192 g Sbst.: 0.0874 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{24}OS$. Ber. S 10.4. Gef. S 10.1.

Bei der Oxydation in Chloroformlösung lieferte es:

1-Phenyl 1-benzylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (*Benzylsulfonbenzylpinakolin*), $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

Farblose, breite Nadeln aus Alkohol, die bei 133—134° schmelzen, leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und wenig löslich in Wasser sind.

0.1146 g Sbst.: 0.2942 g CO_2 , 0.0681 g H_2O . — 0.1016 g Sbst.: 0.0704 g $BaSO_4$.

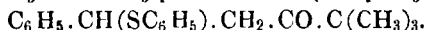
$C_{20}H_{24}O_3S$. Ber. C 69.8, H 7.0, S 9.3.

Gef. » 70.0, » 6.6, » 9.5.

Auch mit Thiophenol lieferte Benzalpinakolin ein krystallinisches Additionsproduct, das aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln

krystallisirt. Schmp. 86—88°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Aether. Es ist:

1 Phenyl-1-thiophenyl-4-dimethylpentan-3-on (Thiophenylbenzylpinakolin).

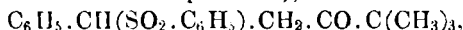


0.1524 g Sbst.: 0.1178 g BaSO₄.

C₁₉H₂₃O₂S. Ber. S 10.7. Gef. S 10.6.

Das bei der Oxydation entstehende

1-Phenyl-1-phenylsulfon-4 dimethylpentan-3-on (Phenylsulfonbenzylpinakolin),



krystallisirt als feines, weisses Pulver aus Alkohol, und ist in diesem, sowie in Eisessig und Chloroform leicht löslich. Es schmilzt bei 161—164°.

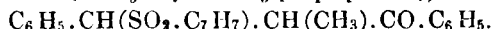
0.1124 g Sbst.: 0.0776 g BaSO₄.

C₁₉H₂₂O₃S. Ber. S 9.7. Gef. S 9.5.

Benzalpropiophenon. Das mit Benzalpropiophenon und Benzylmercaptan erhaltene ölige Product ergab bei der Oxydation:

1-Benzylsulfon-1.3-diphenyl-2-methylpropan-3-on

(Benzylsulfon-benzylpropiophenon),



Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Prismen vom Schmp. 152—153°.

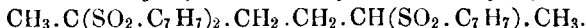
0.0834 g Sbst.: 0.2223 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 0.0636 g BaSO₄.

C₂₃H₂₃O₃S. Ber. C 72.8, H 6.1, S 8.4.

Gef. » 72.7, » 6.1, » 8.7.

Allylacetone. Bei der Oxydation des mit Benzylmercaptan erhaltenen Condensationsproductes entstand

2.2.5-Tribenzylsulfonhexan (Allylacetontribenzylsulfon),



Warzenförmig angeordnete Nadelchen aus heissem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 129—130°.

0.1214 g Sbst.: 0.2630 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1114 g Sbst.: 0.1441 g BaSO₄.

C₃₇H₃₂O₆S₃. Ber. C 59.1, H 5.8, S 17.5.

Gef. » 59.1, » 6.3, » 17.8.

In ganz analoger Weise entstand bei Anwendung von Aethylmercaptan

2.2.5-Triäthylsulfonylhexan (Allylacetontriäthylsulfon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3,$

das erst nach mehreren Wochen krystallinisch wurde. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 125–130°, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform lösen.

0.1442 g Sbst.: 0.2085 g CO_2 , 0.0903 g H_2O . — 0.1248 g Sbst.: 0.2428 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3$. Ber. C 39.8, H 7.2, S 26.5.

Gef. » 39.4, » 7.0, » 26.7.

Allylacetophenon lieferte in gleicher Weise:

1-Phenyl-1.1.4-Triäthylsulfonylpentan (Allylacetophenontriäthylsulfon),
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3.$

Farblose, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 163°.

1-Phenyl-1.1.4-tribenzylsulfonylpentan (Allylacetophenontribenzylsulfon),
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_3.$

Krystalle vom Schmp. 225° aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform.

0.1120 g Sbst.: 0.2597 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.1786 g BaSO_4 .

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{S}_3$. Ber. C 63.0, H 5.6, S 15.7.

Gef. » 63.2, » 5.5, » 15.4.

Methylhepton ergab die folgenden beiden Sulfone:

2-Methyl-2.6.6-triäthylsulfonylheptan (Methylheptontriäthylsulfon),
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3.$

Dieser Körper wurde durch mehrfaches Umlösen aus heissem Wasser gereinigt, konnte jedoch nicht krystallisiert und daher auch nicht völlig rein erhalten werden. Trotzdem steht nach der Analyse seine Zusammensetzung ausser Zweifel.

0.0436 g Sbst.: 0.0719 g BaSO_4 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_3$. Ber. S 24.6. Gef. S 22.7.

2-Methyl-2.6.6-tribenzylsulfonylheptan (Methylheptontribenzylsulfon),
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_3.$

Farblose, mattglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 158°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Alkohol, schwerer in Eisessig.

0.0922 g Sbst.: 0.2092 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.0984 g Sbst.: 0.1171 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3$. Ber. C 60.4, H 6.3, S 16.7.

Gef. » 60.0, » 6.4, » 16.4.

2. Ketone mit zwei Doppelbindungen.

Dibenzaldiäthylketon. Es wurden erhalten:

1.5-Diphenyl-1.5-diäthylsulfon-2.4-dimethylpentan-3-on (*Diäthylsulfon-dibenzyl-diäthylketon*),



Dasselbe konnte nicht fest erhalten werden und wurde daher roh analysirt.

0.1118 g Sbst.: 0.1008 g BaSO_4 .

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. S 14.2. Gef. S 12.4.

1.5-Diphenyl-1.5-dibenzylsulfon-2.4-dimethylpentan-3-on (*Dibenzylsulfon-dibenzyl-diäthylketon*),



Rosettenförmig angeordnete Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 209—210°.

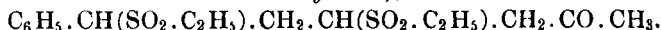
0.1347 g Sbst.: 0.3398 g CO_2 , 0.0734 g H_2O . — 0.1431 g Sbst.: 0.1188 g BaSO_4 .

$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 69.0, H 5.9, S 11.2.

Gef. » 68.8, » 6.1, » 11.4.

Cinnamylidenacetone. Dieses Keton wurde mit Mercaptan und salzsäuregesättigtem Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 50° erhitzt und die resultirenden Oele nach der üblichen Reinigung oxydirt. Es wurden erhalten:

1-Phenyl-1.3-diäthylsulfonhexan-3-on (*Diäthylsulfonphenylbutyl-methylketone*),



Halbfeste Masse, die sich nicht umkrystallisiren liess, deren Zusammensetzung aber durch folgende Analyse sichergestellt ist.

0.0956 g Sbst.: 0.1322 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. S 17.8. Gef. S 19.0.

1-Phenyl-1.3-dibenzylsulfonhexan-5-on (*Dibenzylsulfon-phenylbutyl-methylketone*),



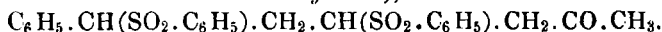
Feine Nadelchen aus Eisessig. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig in Wasser. Schmp. 265°.

0.1435 g Sbst.: 0.3378 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1243 g Sbst.: 0.1181 g BaSO_4 .

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 64.5, H 5.8, S 13.2.

Gef. » 64.2, » 6.1, » 13.1.

1-Phenyl-1.3-diphenylsulfonylhexan-5-on (Diphenylsulfonylphenylbutylmethylketon),



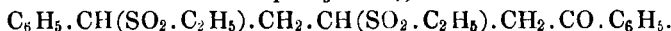
Feine Nadelchen vom Schmp. 107—109° aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.0616 g Sbst.: 0.0621 g BaSO₄.

C₂₄H₂₄O₅S₂. Ber. S 14.0. Gef. S 13.8.

Cinnamylidenacetophenon lieferte in üblicher Weise folgende drei Sulfone:

1.3-Aethyl-disulfonyl-1.5-diphenylpentan-5-on (Diäthylsulfonylphenylbutylphenylketon),

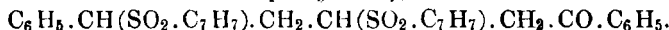


Konnte nicht krystallinisch und daher auch nicht in reinem Zustande erhalten werden, doch deutet die Analyse des schwer flüssigen Oels mit Bestimmtheit auf vorstehende Verbindung.

0.0342 g Sbst.: 0.0413 g BaSO₄.

C₂₁H₂₆O₅S₂. Ber. S 15.2. Gef. S 16.5.

1.3-Dibenzylsulfonyl-1.5-diphenylpentan-5-on (Dibenzylsulfonylphenylbutylphenylketon),



0.1066 g Sbst.: 0.2137 g CO₂, 0.0443 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 0.0831 g BaSO₄.

C₃₁H₃₀O₅S₂. Ber. C 68.1, H 5.5, N 11.7.

Gef. » 67.8, » 5.8, » 11.4.

1.3-Dithiophenyl-1.5-diphenylpentan-5-on (Dithiophenylphenylbutylphenylketon),



Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.0682 g Sbst.: 0.0705 g BaSO₄.

C₂₉H₂₆OS₂. Ber. S 14.1. Gef. S 14.2.

Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte merkwürdigerweise keine einheitliche Substanz gewonnen werden.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde von Hrn. Dr. S. Wermer ausgeführt, in dessen Dissertation¹⁾ sich die ausführlichen Angaben über die angewandten Arbeitsmethoden finden.

Greifswald, Januar 1904.

¹⁾ S. Wermer, Inaug.-Dissert., Greifswald 1903.