

20 Emil Fromm und Alfred Ehrhardt: Stereoisomere Abkömmlinge des Phenacylsulfids.

[Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1920.)

Das Phenacylsulfid, $C_6H_5.CO.CH_2.S.CH_2.CO.C_6H_5$, von Tafel und Mauritz¹⁾ wurde von Fromm und Flaschen²⁾ zum entsprechenden Phenacylsulfon, $C_6H_5.CO.CH_2.SO_2.CH_2.CO.C_6H_5$, oxydiert. Beide Stoffe sind Diketone und zeigen in ihren Oximen und Hydrazonen analoge Isomerie-Erscheinungen wie die Benzil- und Dioxo-bernsteinsäureester. So haben Fromm, Flaschen und Schömer³⁾ die 5 isomeren Phenylhydrazone und die 5 isomeren Oxime des Phenacylsulfons dargestellt und ihre Konfigurationen bestimmt. Zur Vervollständigung des Bildes dieser Isomeren wurden nun auch die Hydrazone und Semicarbazone hergestellt. Sie werden im Folgenden beschrieben, wobei insbesondere die Hydrazone des Phenacylsulfons Aufmerksamkeit verdienen, da sie geradezu als ein Schulbeispiel dieser Isomerie-Erscheinungen dienen können. Das Sulfon hat durch seine beiden Methylengruppen, welche zwischen CO und SO₂ stehen, deutlich saure Eigenschaften und kann mit diesen sauren Gruppen anziehend auf Hydrazinhydrat oder auf die freie Aminogruppe eines Hydrazons wirken. Das sind besonders günstige Bedingungen für die scharfe Abgrenzung von *syn*-, *anti*- und *amphi*-Formen.

Hydrazone.

Phenacylsulfid-monohydrzon-anhydrid.

Kocht man Phenacylsulfid mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Eisessig-Lösung längere Zeit unter Rückfluß, so treten auf je 1 Mol. Sulfon und Hydrazin 2 Mol. Wasser aus, und man erhält aus Eisessig oder Alkohol weiße Krystalle, Schmp. 175°, eines Stoffes mit einem siebengliedrigen Ringe des Phenacylsulfid-monohydrzon-anhydrids, $C_6H_5.C \begin{matrix} \text{N} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} S.C \begin{matrix} \text{N} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} .C_6H_5$.

0.111 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.1013 g Sbst.: 9.6 ccm N (21.5°, 751 mm). — 0.140 g Sbst.: 0.1224 g BaSO₄.

$C_{16}H_{14}N_2S$. Ber. C 72.17, H 5.27, N 10.52, S 12.03.

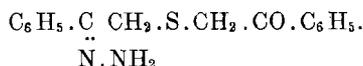
Gef. » 72.4, » 5.45, » 11.02, » 12.0.

Dasselbe Anhydrid entsteht aus den sogleich zu beschreibenden beiden Hydrazonen durch kürzeres oder längeres Kochen mit Eisessig

¹⁾ B. 23, 3474 [1890]. ²⁾ A. 394, 310. ³⁾ A. 394, 310 und 399, 353

Phenacylsulfid-*syn*-monohydrazon.

Durch längeres Kochen des Anhydrids mit verd. Alkohol steigt der Schmelzpunkt der weißen Krystalle auf 225°, wobei 1 Mol. Wasser aufgenommen wird. Dem so entstandenen Stoff kann nur die Formel der *syn*-Verbindung zukommen, weil er aus dem Anhydrid so leicht entsteht und in dasselbe durch kurzes Kochen mit Eisessig wieder zurückverwandelt werden kann.

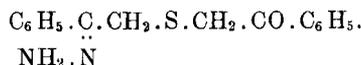


0.106 g Sbst.: 0.2616 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.131 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 746 mm). — 0.131 g Sbst.: 0.108 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆ON₂S. Ber. C 67.6, H 5.6, N 9.8, S 11.2.
Gef. » 67.3, » 5.5, » 9.6, » 11.3.

Phenacylsulfid-*anti*-monohydrazon.

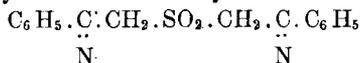
Werden gleiche Mol. Phenacylsulfid und Hydrazinhydrat in alkoholischer (durch das Hydrazin alkalisch reagierender) Lösung gekocht, so bildet sich ein zweites Monohydrazon: weiße Krystalle aus Alkohol, Schmp. 128°. Dasselbe Hydrazon entsteht auch aus dem Sulfid und Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel. Es verwandelt sich durch kurzes Kochen mit Eisessig in das Synhydrazon, Schmp. 225°, durch längeres Kochen mit Eisessig in das Anhydrid, Schmp. 175°, und ist daher die Antiverbindung



0.1045 g Sbst.: 0.2595 g CO₂, 0.053 g H₂O. 0.125 g Sbst.: 10.75 ccm N (19°, 744 mm). — 0.118 g Sbst.: 0.0939 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆ON₂S. Ber. C 67.60, H 5.66, N 9.86, S 11.26.
Gef. » 67.70, » 5.67, » 9.62, » 10.93.

Phenacylsulfon-monohydrazon-anhydrid,



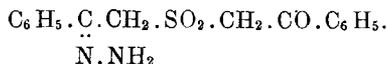
Aus Phenacylsulfon und überschüssigem Hydrazinhydrat durch Kochen in Eisessiglösung, Krystalle aus Alkohol oder Eisessig, Schmp. 206°. Entsteht auch aus den beiden entsprechenden Monohydrazonen sowie aus den Dihydrazonen durch kürzeres oder längeres Kochen in Eisessig.

0.121 g Sbst.: 0.2857 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 9.9 ccm N (19°, 752 mm). — 0.136 g Sbst.: 0.106 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₂N₂S. Ber. C 64.4, H 4.69, N 9.39, S 10.7.
Gef. » 64.39, » 4.39, » 9.79, 10.7.

Phenacylsulfon-*syn*-monohydrazon.

Das Sulfonanhydrid nimmt bei längerem Kochen mit verd. Alkohol 1 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in ein Monohydrazon, Schmp. 185°. Dieser Stoff ist ohne Zweifel die *syn*-Verbindung, da er so leicht aus dem Anhydrid entsteht und durch kurzes Kochen in Eisessig sich wieder in das Anhydrid verwandeln läßt:



0.0993 g Sbst.: 0.2199 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.121 g Sbst.: 9.3 ccm N (22°, 750 mm). — 0.131 g Sbst.: 0.0983 g BaSO₄.

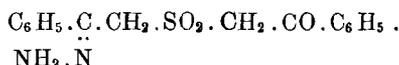
C₁₆H₁₆O₃N₂S. Ber. C 60.7, H 5.0, N 8.8, S 10.1.

Gef. » 60.39, » 5.09, » 8.5, » 10.3.

Kocht man das *syn*-Hydrazon mit Benzaldehyd, so bildet sich nicht das erwartete Benzalderivat, sondern es spaltet sich Wasser ab, und man erhält wieder das oben beschriebene Anhydrid vom Schmp. 206°. Das ist wohl nur eine Folge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserabspaltung, jedenfalls nicht auf sterische Hinderung zurückzuführen, weil sich, wie nachher gezeigt werden soll, aus dem *syn*-Dihydrazon glatt das Benzalderivat bildet.

Phenacylsulfon-*anti*-monohydrazon.

Entsteht aus Phenacylsulfon und Hydrazinhydrat zu gleichen Mol. in alkoholischer (durch Hydrazin alkalischer) Lösung. Weiße Krystalle aus Alkohol, Schmp. 158°, welche durch kurzes Kochen mit Eisessig in die *syn*-Verbindung, Schmp. 185°, durch längeres Kochen mit Eisessig in das Anhydrid, Schmp. 206°, verwandelt werden und der folgenden Formel entsprechen:



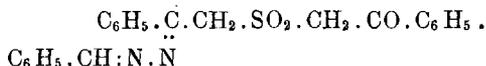
0.104 g Sbst.: 0.2303 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.114 g Sbst.: 9.1 ccm N (22°, 742 mm). — 0.126 g Sbst.: 0.0926 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆O₃N₂S. Ber. C 60.7, H 5.0, N 8.8, S 10.1.

Gef. » 60.39, » 5.3, » 8.78, » 10.09.

Phenacylsulfon-*anti*-monobenzalhydrazon.

Das eben beschriebene *anti*-Monohydrazon wurde mit Benzaldehyd bis zur klaren Lösung erhitzt. Aus der Lösung schieden sich gelbe Krystalle ab. Man krystallisiert aus Benzol um, Schmp. 150°, wenig löslich in Alkohol.



0.1266 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.109 g Sbst.: 6.8 ccm N (15°, 746 mm). 0.114 g Sbst.: 0.0631 g BaSO₄.

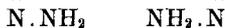
C₂₃H₂₀O₃N₂S. Ber. C 68.3, H 4.9, N 6.9, S 7.9.
Gef. » 68.7, » 5.1, » 7.1, » 7.6.

Phenacylsulfon-dihydrzone.

Alle drei im Folgenden zu beschreibenden Dihydrzone spalten bei andauerndem Kochen mit Eisessig einen der beiden Hydrazinreste ab und gehen über das *syn*-Monohydrzon in das oben beschriebene Phenacylsulfon-monohydrzon-anhydrid über. Im übrigen gelten die bei den Monohydrzonen ermittelten Regeln auch für die Bildung der Dihydrzone, d. h. der neu eintretende Hydrazinrest wird aus essigsaurer Lösung in die *syn*-Stellung aus hydrazinhaltiger, alkoholischer, also schwach alkalischer Lösung in die *anti* Stellung eingefügt.

Phenacylsulfon-*syn*-dihydrzon.

Das beständigeste aller Dihydrzone entsteht in schwach saurer Lösung, wenn man eine alkoholische Lösung von 1 Äquiv. Phenacylsulfon und 2 Äquiv. Hydrazinhydrat mit Essigsäure schwach ansäuert und kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt. Derselbe Stoff entsteht auch aus *syn*-Monohydrzon beim Erhitzen in schwach saurer Lösung mit Hydrazinhydrat, schließlich auch aus *anti*-Monohydrzon bei derselben Behandlung, da sich ja das letztere bei kurzem Kochen mit Essigsäure in das *syn*-Monohydrzon umlagert. Das Phenacylsulfon-*syn*-dihydrzon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bildet weiße



Kristalle, Schmp. 156°, aus Alkohol.

0.130 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.099 g Sbst.: 15 ccm N (20° 742 mm). — 0.125 g Sbst.: 0.0888 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂N₄S. Ber. C 58.1, H 5.4, N 16.96, S 9.6.
Gef. » 58.4, » 5.09, » 16.8, » 9.75.

Phenacylsulfon-*syn*-dibenzalhydrzon.

Man löst das *syn*-Dihydrzon in Benzaldehyd auf. Gelbe Kristalle aus Benzol, schwer löslich in Alkohol, Schmp. 178°.

0.1086 g Sbst.: 0.2839 g CO₂, 0.0514 g H₂O. 0.0975 g Sbst.: 9.9 ccm N (23°, 739 mm). — 0.120 g Sbst.: 0.0541 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆O₂N₄S. Ber. C 71.1, H 5.1, N 11.0, S 6.3.
Gef. » 71.8, » 5.29, » 11.0, 6.19.

Phenacylsulfon-*anti*-dihydrzon.

Kocht man Phenacylsulfon in alkoholischer Lösung mit 2 Äquiv. Hydrazinhydrat, also in schwach alkalischer Lösung, so entstehen

zwei Stoffe. In Alkohol leichter löslich ist das *anti*-Dihydrazon vom Schmp. 172°, in Alkohol schwer löslich dagegen das *amphi*-Dihydrazon, Schmp. 188°.

Daß dem Dihydrazon vom Schmp. 172° die *anti*-Konfiguration $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$ zukommt, geht daraus hervor, daß



man diesen Stoff ausschließlich bekommt, wenn man das *anti*-Monohydrazon, Schmp. 158°, mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung behandelt.

0.0874 g Sbst.: 0.1874 g CO₂, 0.043 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 17.5 ccm N (22°, 740 mm). 0.118 g Sbst.: 0.0808 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂N₄S. Ber. C 58.1, H 5.4, N 16.96, S 9.6.
Gef. » 58.46, » 5.5, » 16.63, » 9.4.

Phenacylsulfon-*anti*-dibenzalhydrazon.

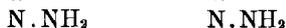
Aus dem vorbeschriebenen Dihydrazon und Benzaldehyd. Gelbe Krystalle aus Benzol, Schmp. 194°, wenig löslich in Alkohol.

0.0741 g Sbst.: 0.193 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 10.0 ccm N (23°, 739 mm). 0.113 g Sbst.: 0.521 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆O₂N₄S. Ber. C 71.1, H 5.1, N 11.0, S 6.3.
Gef. » 71.0, » 5.19, » 11.1, » 6.3.

Phenacylsulfon-*amphi*-dihydrazon.

Das oben erwähnte *amphi*-Dihydrazon bildet weiße Krystalle aus Benzol, Schmp. 188°, schwer löslich in Alkohol. Daß diesem Stoff die *amphi*-Konfiguration $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$ zukommt,



läßt sich durch die folgende Synthese zeigen. Man erhitzt das *syn*-Monohydrazon, Schmp. 185°, mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung und erhält so ausschließlich das Dihydrazon vom Schmp. 188°.

0.124 g Sbst.: 0.2654 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.108 g Sbst.: 16.1 ccm N (20°, 748 mm). — 0.121 g Sbst.: 0.0823 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂N₄S. Ber. C 58.1, H 5.4, N 16.96, S 9.6.
Gef. » 58.3, » 5.19, » 16.69, » 9.34.

Phenacylsulfon-*amphi*-dibenzalhydrazon.

Aus Benzaldehyd und dem *amphi*-Hydrazon ohne Lösungsmittel. Gelbe Krystalle aus Benzol. Schmp. 171°.

0.1222 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 749 mm). — 0.118 g Sbst.: 0.0535 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆O₂N₄S. Ber. N 11.0, S 6.3.
Gef. 10.9, » 6.22.

Semicarbazone.

Phenacylsulfid-monosemicarbazon.

Aus gleichen Molekülen Phenacylsulfid und Semicarbazid-Chlorhydrat beim Kochen in alkoholischer Lösung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, Schmp. 237°.

0.1031 g Sbst.: 0.2344 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 740 mm).

C₁₇H₁₇O₂N₃S. Ber. C 62.3, H 5.1, N 12.8.
Gef. » 62.0, » 5.4, » 13.0.

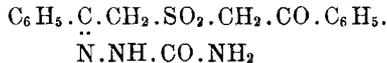
Phenacylsulfid-disemicarbazon.

Aus Phenacylsulfid und überschüssigem Semicarbazid-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung. Weiße Krystalle, Schmp. 232°, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1075 g Sbst.: 0.221 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 23.5 ccm N (26°, 741 mm).

C₁₈H₂₀O₂N₆S. Ber. C 56.2, H 5.2, N 21.8.
Gef. » 56.0, » 5.29, » 22.0.

Phenacylsulfon-monosemicarbazon,



Entsteht durch Kochen gleicher Mol. Phenacylsulfon und Semicarbazid-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung als sehr schwer in Alkohol und Äther lösliche Krystalle, Schmp. 258°.

0.117 g Sbst.: 0.2433 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 743 mm).

C₁₇H₁₇O₄N₃S. Ber. C 56.8, H 4.7, N 11.6.
Gef. » 56.7, » 4.8, » 11.3.

Phenacylsulfon-diamino-biuret.

Während das Phenacylsulfid mit überschüssigem Semicarbazid-Chlorhydrat ein Disemicarbazon bildet, ist das bei dem entsprechenden Sulfon nicht der Fall. Hier erhält man in alkoholischer Lösung einen Stoff vom Schmp. 252°, welcher in Alkohol und Äther sehr schwer löslich ist und um ein Mol. NH₃ weniger enthält als die erwartete Substanz. Demnach dürfte wohl das *N,N'*-Phenacylsulfon-1.5-diamino-biuret, C₆H₅ · $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ — CH₂ · SO₂ — CH₂ · $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ · C₆H₅ vorliegen, ein



Stoff mit einem 12-gliedrigen Ringe.

0.113 g Sbst.: 0.225 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.1033 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 743 mm). — 0.121 g Sbst.: 0.0696 g BaSO₄.

C₁₈H₁₇O₄N₃S. Ber. C 54.2, H 4.2, N 17.3; S 8.0.
Gef. » 54.3, » 4.4, » 17.5, » 7.9.

Phenacylsulfon-carbohydrazon.

Wurde Phenacylsulfon statt mit Semicarbazid-Chlorhydrat mit freiem Semicarbazid in alkoholischer Lösung erhitzt, so entstand auch kein Disemicarbazon, sondern ein Stoff, der ein Mol. Harnstoff weniger enthält, also wohl das Carbazon C₆H₅.C.CH₂.SO₂.CH₂.C.C₆H₅,



welches in Alkohol und Äther sehr schwer löslich ist und bei 250° schmilzt.

0.1071 g Sbst.: 0.2246 g CO₂, 0.045 g H₂O. — 0.121 g Sbst.: 17.2 ccm N (22°, 740 mm). — 0.1046 g Sbst.: 0.0671 g BaSO₄.

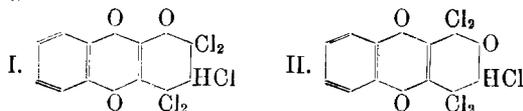
C₁₇H₁₆O₃N₄S. Ber. C 57.3, H 4.4, N 15.7, S 8.9.
Gef. » 57.2, » 4.7, » 15.6, » 8.8.

21. K. Fries und W. Hartmann: Abbaureaktionen in der Anthrachinon-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. November 1920.)

In der ersten, diesen Gegenstand betreffenden Mitteilung¹⁾ wurde über die Umwandlung der aus α -Amino-anthrachinon durch Chlorierung entstehenden Verbindung (I.) in die *o*-[Tetrachloroxy-benzoyl]-benzoesäure (III.) berichtet; sie tritt durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ein. Das der Pentachlor- α -keto-Verbindung I. isomere β -Keto-tetrahydro-anthrachinon-Derivat II, aus β -Amino-anthrachinon durch Chlorierung zu gewinnen, erleidet unter gleichartigen Bedingungen durch Schwefelsäure keine Veränderung.



Versuche, die bezweckten, aus den Pentachlorverbindungen I. und II. durch Chlorwasserstoff-Abspaltung die Dihydro-anthrachinon-

¹⁾ B. 53, 23 [1920]. — Es wurde damals übersehen, daß A. Eckert und K. Steiner, B. 47, 2628 [1914], schon früher über eine Spaltung des mittleren Kernes im Anthrachinon durch energische Chlorierung mit Antimonpentachlorid berichtet haben.