

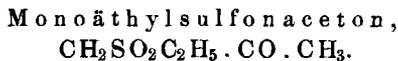
152. Robert Otto und Julius Tröger: Zur Kenntniss des Aethylsulfonacetons und Diäthylsulfonacetons.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

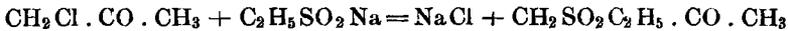
(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gemeinschaftlich mit Wilhelm Otto hat der Eine von uns bereits im Jahre 1887 als Prototypen der von ihnen Sulfonketone genannten Verbindungen das Monophenylsulfonacetone und das Diphenylsulfonacetone, wie auch die entsprechenden Paratolylverbindungen dargestellt und einer ausführlichen Untersuchung behufs Feststellung ihres wesentlichsten chemischen Charakters unterzogen¹⁾. Sulfonketone mit Sulfongruppen, welche der Reihe der aliphatischen Verbindungen angehören, sind bislang nicht beschrieben worden. Angeregt namentlich durch einen von W. Autenrieth erwähnten, aber erfolglos gebliebenen Versuch, ein derartiges Sulfonketone, das Aethylsulfonacetone, durch Oxydation aus dem Thioäthylacetone mittelst Kaliumpermanganat zu erhalten²⁾, haben wir dieses von dem Einen von uns schon gelegentlich seiner Arbeit über die genannten aromatischen Sulfonketone dargestellte, aber bis dahin nicht weiter verwerthete Sulfonketone so weit untersucht, dass sich die Frage entscheiden lässt, ob sich dasselbe im Wesentlichen den beschriebenen aromatischen Verbindungen analog verhält.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche eine bejahende Antwort auf die Frage enthalten, mögen hier einen Platz finden.



Ist leicht nach der für die Darstellung der entsprechenden Phenylverbindungen angegebenen Methode, durch Einwirkung von Chloracetone auf äthylsulfin-saures Natrium, die gemäss der Gleichung:



ausnehmend schnell und anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander reagieren, zu erhalten, und stellt ein gelbliches, mit Wasser, Spiritus und Benzol mischbares Oel dar, welches in Aether weit weniger löslich ist und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigen lässt. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkler und nimmt einen eigenthümlichen, an Pyrotraubensäure erinnernden Geruch an. Das so veränderte Präparat löst sich nicht mehr klar in Wasser auf.

1) R. Otto und W. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone. Journ. für prakt. Chem. 36, 401.

2) Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons, diese Berichte XXIV, 159.

Die Verbindung gleicht, so weit die angestellten Versuche dies ersehen lassen, in ihrem chemischen Verhalten durchaus der entsprechenden Phenylverbindung. Sie verbindet sich mit saurem schwefligsauren Natrium zu einer krystallinischen Verbindung, auch mit Hydroxylamin zu einem Körper, der weisse bei 101° schmelzende Krystalle darstellt, die in Aether, Benzol, Spiritus, wie auch in Wasser sich löslich zeigten. Durch Zink und Salzsäure wird das Sulfonketon schnell unter Bildung von Mercaptan zerlegt.

Wie das Phenylsulfonaceton durch Kalilauge in Essigsäure und Phenylmethylsulfon, so wird die entsprechende Aethylverbindung durch das Agens, gemäss der Gleichung:

$$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$

in Essigsäure und Methyläthylsulfon (Schmelzpunkt 36°) und zwar un schwer, gespalten.

Auch Kaliumpermanganat (eine 3 procentige wässrige Lösung) wirkte auf das Sulfonketon analog ein, wie auf die Phenylverbindung, d. h. zerlegte es nach Gleichung:

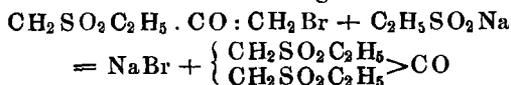
$$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$$

in Kohlendioxyd, Essigsäure und Aethylsulfonsäure. Letztere konnte mit völliger Sicherheit durch Ueberführung ihres in kleinen Blättchen aus Alkohol krystallisirenden Kaliumsalzes in das ölige, so charakteristisch nach Senföl riechende Chlorid nachgewiesen werden. Sulfat war bei der Reaction nicht gebildet.

Diäthylsulfonaceton,



Wie aus dem Phenylsulfonaceton durch Einwirkung einer Molekel Brom leicht ein Monobromsubstitut von der Struktur $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsteht, so entsteht ebenso leicht aus der Aethylverbindung die analoge Bromverbindung, wenn man beide Körper in Wasser auf einander einwirken lässt. Sie bildet in Wasser nur wenig, reichlich in Weingeist lösliche bei 80° schmelzende kleine Krystalle, aus welchen durch Einwirkung einer Molekel äthylsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung leicht nach Gleichung:



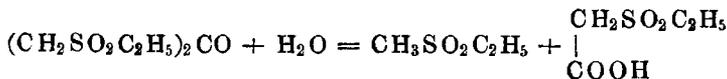
das symmetrische Diäthylsulfondimethylketon resultirt, wiederum in völliger Uebereinstimmung mit der entsprechenden Phenylverbindung.

Das Diäthylsulfonaceton bildet kleine, bei 119° schmelzende Blättchen, die sich bei gelindem Erwärmen leicht in Wasser und Weingeist lösen, schwer dagegen in Aether und Benzol löslich sind.

0.2449 g der Verbindung gaben 0.4706 Baryumsulfat, entsprechend 26.4 pCt. Schwefel.

Die Formel $(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ verlangt 26.45 pCt. Schwefel.

Durch Kali wird die Verbindung ähnlich der entsprechenden Phenylverbindung, zunächst gemäss der Gleichung:



in Methyläthylsulfon und Aethylsulfonacetsäuresalz verwandelt. Dadurch ist der Beweis für die symmetrische Struktur der Verbindung erbracht und auch dargethan, dass das Bromsubstitut des Monoäthylsulfonacetons, aus welchem jene durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz sich bildete, die der Formel $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsprechende Constitution besitzt¹⁾.

Einige Gramm des Diäthylsulfonacetons wurden am Rückflusskühler einige Zeit mit concentrirter Kalilauge erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser entzog Benzol der alkalischen Flüssigkeit einen bei 36—37° schmelzenden Körper von den Eigenschaften des Methyläthylsulfons. Der Rückstand der alkalischen Lösung, welche mit Zink und Salzsäure Aethylmercaptan entwickelte, gab nach dem Erhitzen auf 110° an Benzol eine neue Menge von Methyläthylsulfon ab und enthielt reichlich Carbonat.

Er konnte also bei Lage der Sache nur Aethylsulfonacetsäures Kalium enthalten haben, welches unter den angegebenen Bedingungen Sulfonspaltung erleiden müsste.

Es möge bei dieser Gelegenheit schliesslich noch erwähnt werden, dass das Phenylsulfonaceton nach Untersuchungen, welche auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Oscar Liebreich im Pharmakologischen Institute der Universität Berlin ausgeführt worden sind, sich als ein ganz indifferenten Körper erwiesen hat.

153. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber Amidotolyloxamsäure.
(Eingegangen am 20. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer letzthin in diesen Berichten XXIV, 687, mitgetheilten Notiz wurde festgestellt, dass Säureresidua bei ihrer Einwirkung auf Metatolylendiamin zuerst in die zum Methyl in Parastellung sich befindende Amidogruppe substituierend eintreten. Das aus Toluyl-

¹⁾ Nicht etwa der Formel $\text{CHBrSO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entspricht (vergl. d. a. A. S. 418 u. f.).