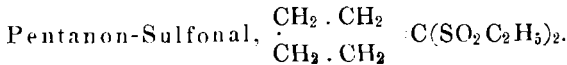


63. O. Wallach und Walther Borsche:  
 Ueber Sulfonale cyclischer Ketone.

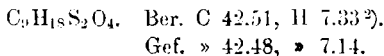
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]  
 (Eingegangen am 1. März.)

Nachdem sich an einer ganzen Reihe von Beispielen schon hatte zeigen lassen<sup>1)</sup>, eine wie grosse Aehnlichkeit hinsichtlich ihrer Condensationsneigung die cyclischen Ketone mit dem gewöhnlichen Aceton aufweisen, lag es nahe anzunehmen, dass sich von cyclischen Verbindungen auch ebenso leicht Mercaptole und Sulfonale würden ableiten lassen, wie von dem einfachsten Keton. Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussicht vollkommen bestätigt, und im Folgenden sollen einige der Verbindungen beschrieben werden, welche wir aus penta- hexa- und hepta-cyclischen Ketonen erhalten haben.

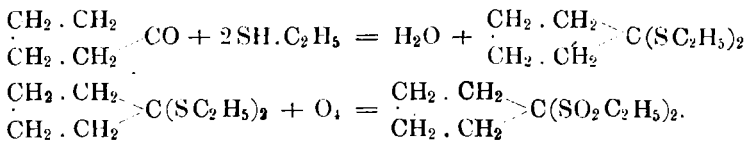


In eine eiskalte, aus 1 Mol. Pentanon und 2 Mol. Aethylmercaptan hergestellte Mischung wurde bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas eingeléitet. Die Flüssigkeit trübt sich unter Erwärmung fast augenblicklich. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das nicht in Reaction getretene Mercaptan durch Waschen mit verdünnter Natronlauge entfernt. Es blieb ein hellgelbes Oel zurück, das mit einer fünfprocentigen Permanganatlösung durchgeschüttelt wurde, bis die rothe Farbe des Oxydationsmittels bestehen blieb. Die aufgekochte Flüssigkeit wurde heiss filtrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt. Das auf dem Filter bleibende Mangansuperoxyd, welches ziemlich viel von dem entstandenen Product zurückhält, wurde mit Alkohol und Aether ausgezogen.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle bestanden aus dem erwarteten Pentanonsulfonal.



Die Reaction hat sich also in folgender Weise vollzogen:

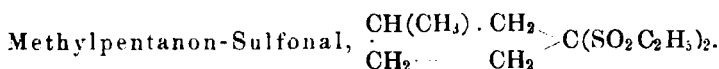


Das Pentanonsulfonal ist in kaltem Wasser fast unlöslich; aus heissem Wasser krystallisirt es in federartig ausgebildeten Krystallen, aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1595, 2955; 30, 1094.

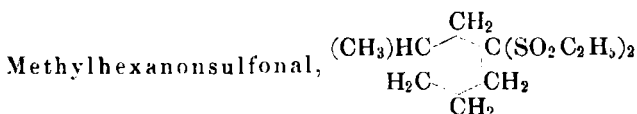
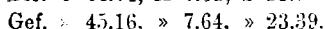
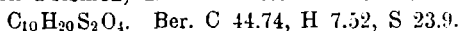
<sup>2)</sup> Die Sulfonale sind sehr schwer verbrennlich.

verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 127—128°.



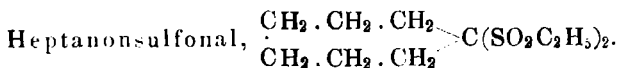
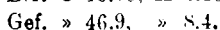
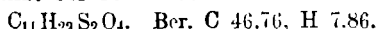
Die Reaction zwischen Methylpentanon (aus Methyladipinsäure) und Mercaptan spielt sich ebenso ab, wie es eben für das Pentanon beschrieben worden ist.

Das Sulfonal krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden, schiefen Prismen, die bei 110.5—111.5° schmelzen.



Die Condensation von 1 Mol. Methylhexanon (aus Pulegon) und 2 Mol. Mercaptan verläuft unter denselben Erscheinungen wie bei den Pentanonen. Die Ausbeute an Sulfonal, welches bei der Oxydation des ersten Reactionsproductes mit Permanganat unter den erst angegebenen Bedingungen sich bildet, lässt aber zu wünschen übrig. Es beruht das vermuthlich auf der grossen Neigung des Methylhexanons zur Selbstcondensation bei Gegenwart von Salzsäure, wodurch ein Theil des Ketons der Reaction mit dem Sulphydrat entzogen wird.

Auch das Methylhexanonsulfonal ist schwer löslich in kaltem Wasser. Es schmilzt bei 104—105°.



Suberon (1 Mol.) und Mercaptan (2 Mol.) vereinigen sich, wenn man ein Gemisch der Substanzen mit Salzsäuregas sättigt, sehr leicht unter Wasserabgabe, und das entstandene Mercaptol giebt bei der Oxydation sehr gute Ausbeute an dem zugehörigen Sulfonal.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in sternartig vereinigten Krystallen, aus absolutem Alkohol in derben, bei 136—138° schmelzenden Prismen.

