

Aether I aufgenommen, die Lösung filtrirt und über Natronlauge im Vacuum verdunstet (Chlorwasserstoffabgabe). Der so erhaltene Rückstand wurde abermals mit Aether I aufgenommen und die beim Verdunsten abgeschiedenen, nadelförmigen, hellgelben Krystalle aus heissem Toluol umkrystallisirt.

Die Analyse dieses Körpers ergab die Formel: $\text{PtCl}_2\text{C}_2\text{H}_4$,

Ber. Pt 66.32, Cl 24.14, C 8.17, H 1.37.

Gef. » 66.49, » 23.93, » 8.10, » 1.45.

Die Krystalle sind an der Luft nicht zerfliesslich und auch gegen Licht beständig¹⁾. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Schwärzung, bei 140° beginnend, ohne zu schmelzen.

Da wir die Verbindung bisher nur in kleinen Mengen erhielten, können wir noch keine näheren Angaben über die Constitution derselben machen. Ob dieselbe identisch ist mit dem Aethylenplatinchlorür²⁾, das dem Doppelsalze $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ³⁾ zu Grunde liegt, müssen weitere Versuche zeigen.

Ausserdem sind wir damit beschäftigt, die Einwirkung von Chloroform, Bromoform und Jodoform auf die Platinmetalle und deren Halogenverbindungen, sowie auf Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer zu untersuchen.

488. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone.

IV. Die Mercaptole und Sulfone der Diketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 12. October.)

Wie die Arbeiten von Baumann und Autenrieth, sowie meine früheren Versuche⁴⁾ ergeben haben, wird die normale Reactionsfähigkeit der Ketogruppe gegen Alkylmercaptane und die glatte Oxydirbarkeit der entstehenden Producte in interessanter Weise modificirt, wenn in das betreffende Keton irgend welche Substituenten eintreten, oder dasselbe anderweitig verändert wird. So gelang es Autenrieth⁵⁾, aus dem Chloraceton nur in sehr schlechter Ausbeute, und mir, aus dem Amidoaceton garnicht die entsprechenden Disulfone in der bekannten Weise darzustellen. Es erschien mir nun von Interesse,

¹⁾ Zum Unterschiede von Zeise's Aethylenplatinchlorür, $\text{PtCl}_2\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ (Joergensen).

²⁾ Zeise, Pogg. Ann. 21, 497 und 542; 40, 234.

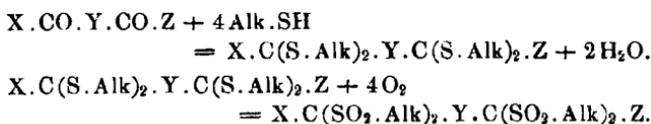
³⁾ Birnbaum, Ann. d. Chem. 145, 69.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1239, 2749, 2801.

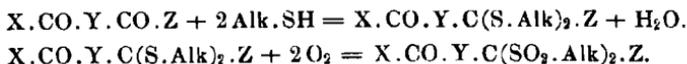
⁵⁾ Diese Berichte 24, 166.

zu untersuchen, ob bei Gegenwart zweier Ketogruppen in einem Molekül diese sich gegenseitig beeinflussen und in wie weit diese Beeinflussung von der Stellung der Ketogruppen gegen einander oder gegen andere Gruppen, sowie von der Verschiedenheit der Alkylgruppe des Mercaptans abhängt. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Reaction einer Reihe von Diketonen gegen Aethylmercaptan und die Oxydation der entstehenden Mercaptole studirt. Mit der Untersuchung anderer Mercaptane in gleicher Hinsicht ist zur Zeit noch Hr. cand. Bartelt auf meine Veranlassung im hiesigen Institut beschäftigt.

Man sollte erwarten, dass Verbindungen, welche zwei Ketogruppen enthalten, mit vier Molekülen Mercaptan unter Austritt von zwei Molekülen Wasser condensirt werden können, und dass die so entstehenden Doppeltercaptole bei der Oxydation Tetrasulfone liefern würden.



Wie die vorliegende Arbeit zeigt, trifft dies aber nur in einzelnen Fällen zu, während in vielen anderen nur eine der beiden Ketogruppen in normaler Weise reagirt, die zweite aber auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Mercaptan und bei Gegenwart der verschiedensten Condensationsmittel völlig intact bleibt.



Es entstehen demnach in diesen Fällen nach der bisher üblichen Formulirung bei der Condensation Ketomercaptole und bei der Oxydation Ketodisulfone. Wie schon aus dem Verhalten bei dieser Reaction selbst hervorgeht, zeigt jedoch die intact gebliebene Ketogruppe gar nicht mehr die Eigenschaften einer solchen; so liefern die Ketodisulfone weder Oxime, noch Phenylhydrazone, noch Semicarbazone. Die normale Reactionsfähigkeit der einen Ketogruppe wird durch die Nachbarschaft der stark negativen, zweiten Ketogruppe bzw. Mercaptol- oder Disulfon-Gruppe einerseits und secundärer oder tertiärer Kohlenwasserstoffgruppen andererseits unter gewissen Umständen so stark herabgemindert, dass ihr Sauerstoffatom nicht mehr zu Condensationsvorgängen fähig ist, bzw. dass die Condensationsproducte ausserordentlich leicht wieder in ihre Componenten zerfallen.

Für diese Herabminderung der Reactionsfähigkeit einer Ketogruppe gelten nun, wie sich gezeigt hat, gewisse Gesetzmässigkeiten. Es liefern nämlich alle Diketone, bei denen beide Ketogruppen an intacte

Methylgruppen gebunden sind, leicht Dimercaptole und Tetrasulfone, reagiren also in normaler Weise, und zwar α -, β - und γ -Diketone gleichmässig. Dies ist der Fall beim Diacetyl, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, und Acetonylaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Wird jedoch bei den α - und β -Diketonen in einer der den CO-Gruppen benachbarten Methylgruppen Wasserstoff substituiert, wie beim Acetylpropionyl, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\overset{*}{\text{C}}\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, und beim Methylacetylaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ -\overset{*}{\text{C}}\text{O}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, oder tritt an die Stelle der einen der beiden Methylgruppen, das stärker negative Phenyl, wie beim Benzoylaceton, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{*}{\text{C}}\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{C}}\text{O}\cdot\text{CH}_3$, so verliert durch die beiden in gleicher Richtung wirkenden Beeinflussungen die eine, in der Formel mit einem * bezeichnete Keto-Gruppe ihre Reaktionsfähigkeit. Es entstehen demnach hier nur Ketomercaptole und Ketodisulfone. Ist an die Stelle beider Methylgruppen Phenyl getreten, wie beim Benzil $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, so ist die Beeinflussung besonders stark. Das Benzil condensirt sich bei Gegenwart von Salzsäuregas überhaupt nicht mit Mercaptan. Durch Chlorzink lässt sich eine solche Condensation zwar erreichen, aber es entsteht auch hier kein Dimercaptol, sondern ein Ketomercaptol, und dieses ist so leicht wieder in seine Componenten spaltbar, dass man bei der Oxydation fast nur Benzil, aber kein isolirbares Disulfon erhält. Bei den γ -Diketonen ist die Entfernung der beiden Keto-Gruppen so gross, dass die Beeinflussung völlig verschwindet. Die γ -Diketone geben also stets Dimercaptole und Tetrasulfone, selbst wenn die eine der benachbarten Methylgruppen zweifach substituiert ist, wie beim Dimethylacetonylaceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Dass die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit einer Keto-Gruppe durch eine zu dieser in β -Stellung stehende zweite CO-Gruppe, verbunden mit Substitution in einer benachbarten Methylgruppe, in der eben geschilderten Art verläuft, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit durch das Ergebniss einer anderen, demnächst zu veröffentlichenden Arbeit über die Sulfonderivate der dialkylirten Acetessigester. Im Acetessigester, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, findet sich eine Keto-Gruppe, die durch die in β -Stellung zu ihr stehende Carboxyl-Gruppe beeinflusst wird, doch ist die Beeinflussung so schwach, dass der Acetessigester trotzdem in ziemlich guter Ausbeute ein Disulfon liefert. Tritt zu dieser Beeinflussung eine zweite, in gleichem Sinne wirkende, nämlich Substitution eines Wasserstoffs der benachbarten CH_2 -Gruppe durch Methyl oder Aethyl, so findet die Disulfonbildung schon bedeutend schwieriger statt. Wird diese zweite Beeinflussung schliesslich verstärkt, indem beide Wasserstoffe der benachbarten CH_2 -Gruppe durch Methyl oder

Aethyl substituirt werden, so wird die Reactionsfähigkeit der CO-Gruppe noch starker vermindert. Dem entsprechend sind die aus Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigestern mit Mercaptanen erhaltenen Condensationsproducte so leicht zersetzlich, dass sie im Falle des Aethylmercaptans und Benzylmercaptans nur noch ganz geringe Spuren, in den Fällen anderer Mercaptane gar keine Disulfone mehr liefern. Der als Ausgangsmaterial verwendete Acetessigester wird zurückgebildet und daneben entstehen die normalen Oxydationsproducte der freien Mercaptane.

Bei den γ -Ketosäuren ist die Beeinflussung nicht mehr nachweisbar und diese liefern in quantitativer Ausbeute Disulfone.

Es scheint danach, dass zwei benachbarte Carbonylgruppen sich gegenseitig beeinflussen, und zwar um so mehr, je näher sie bei einander stehen. Diese Beeinflussung ist aber in allen beobachteten Fällen so schwach, dass sie erst deutlich zu Tage tritt, wenn eine zweite, in gleichem Sinne wirkende Beeinflussung (in den vorliegenden Fällen Substitution von Wasserstoff durch Alkyl oder Ersatz der Methylgruppen durch Phenyl) dazu tritt, und hört schon bei γ -Stellung der beiden CO-Gruppen völlig auf.

Um das merkwürdige Resultat der vorliegenden Arbeit völlig sicher zu stellen, ist Hr. cand. Fackelmann auf meine Anregung im hiesigen Institut damit beschäftigt, zu untersuchen, ob die in Frage kommenden Diketone sich in Bezug auf andere Condensationsvorgänge als wahre Diketoverbindungen verhalten.

Experimenteller Theil.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, reagirten einige Diketone auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Mercaptan stets nur mit einer Ketogruppe. Dem entsprechend wurden nach den zuerst gemachten Erfahrungen später zur Darstellung der entsprechenden Disulfone für jedes Molekül Diketon nur zwei Moleküle Mercaptan verwendet, während bei den übrigen, welche Tetrasulfone liefern, natürlich vier Moleküle Mercaptan gebraucht werden. Nimmt man auch im letzteren Falle nur zwei Moleküle Mercaptan, so lässt sich doch nie ein Ketodisulfon als Zwischenproduct isoliren, sondern auch in diesem Falle erhält man stets nur Tetrasulfone, während die Hälfte des Diketons unangegriffen bleibt, bezw. bei der Oxydation völlig zerstört wird.

1. α -Diketone.

Diacetyl. Das für diese Versuche gebrauchte Diacetyl wurde aus Methylacetessigester nach dem Verfahren von v. Pechmann¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 3954.

dargestellt und in leidlich guter Ausbeute erhalten. Wie schon erwähnt, bildet das Diacetyl ein Tetrasulfon, trotzdem hat es sich in diesem Falle zur Gewinnung einer reinen Substanz als praktisch erwiesen, weniger als die berechnete Menge Mercaptan anzuwenden. Man mischt 10 g Diacetyl mit 20 g Aethylmercaptan und leitet trocknes Salzsäuregas ein. Da die Reaction unter starker Erwärmung und Aufsieden des Mercaptans eintritt, ist es rathsam, hierbei sorgfältig mit Eis zu kühlen. Das mit Salzsäure gesättigte Product, das ohne Zweifel

2.2.3.3-Tetrathioäthylbutan (Diacetyldimercaptol),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$,

darstellt, wird zur Entfernung der Salzsäure mit wenig Wasser ausgeschüttelt und unter Kühlung mit überschüssiger, kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Man setzt das Permanganat allmählich unter starkem Schütteln zu. Bleibt die Flüssigkeit schliesslich auch nach dem Umschütteln deutlich roth, so wird bis zur völligen Entfärbung Schwefeldioxyd eingeleitet. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mehrmals ausgeäthert und die ätherischen Flüssigkeiten vorsichtig verdampft. Es hinterbleibt ein bald erstarrender, ziemlich leicht flüchtiger Rückstand. Derselbe wird auf porösem Thon getrocknet und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; er ist, wie die Analysen ergeben:

2.2.3.3-Tetraäthylsulfonbutan (Diacetyltetrasulfon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$.

Die Verbindung krystallisirt in grossen, salpeterähnlichen Spiessen, die bei 76° ¹⁾ zu einer trüben, bei 81° klar werdenden Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol, löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroin.

0.1844 g Sbst.: 0.2175 g CO_2 , 0.1025 g H_2O . — 0.1705 g Sbst.: 0.3797 g BaSO_4 . — 0.2000 g Sbst.: 0.4343 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{O}_8$. Ber. C 33.8, H 6.1, S 30.0.

Gef. » 32.1, » 6.1, » 30.6, 29.9.

Die Formel des Ketodisulfons, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_5$, würde verlangen: C 37.5, H 6.2, S 25.0 und ist demnach ausgeschlossen.

Acetylpropionyl. Dasselbe wurde analog dem Diacetyl aus Aethylacetessigester, aber in weit besserer Ausbeute erhalten. Condensirt man ebenso wie oben 13 g Acetylpropionyl mit 17 g Aethylmercaptan, so tritt auch hier bald Wasserabscheidung und Trennung

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktsangaben sind corrigirt.

in zwei Schichten ein. Das mit Wasser ausgeschüttelte Oel ist jedoch nicht das nach dem vorhergehenden Beispiel erwartete Dimercaptol, sondern

2.2-Dithioäthyl-pentan-3-on (Acetylpropionylmono-mercaptopol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$,

und liefert bei der Oxydation genau wie oben:

2.2-Diäthylsulfonpentan-3-on (Acetylpropionyldisulfon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$,

nur muss das Product, um es krystallisirt zu erhalten, mehrmals mit Aether isolirt und von Neuem oxydirt werden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen, fast quadratisch aussehenden Tafeln vom Schmp. 48–49°, ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Die Analyse ergab die obige Zusammensetzung.

0.1645 g Sbst.: 0.2410 g CO_2 , 0.0943 g H_2O . — 0.1423 g Sbst.: 0.2420 g BaSO_4 .

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_5\text{S}_2$. Ber. C 40.0, H 6.6, S 23.7.

Gef. » 40.0, » 6.4, » 23.4.

Die Formel des erwarteten Tetrasulfons, $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{S}_4\text{O}_8$, hätte erfordert: C 35.4, H 6.3, S 29.1, und ist daher ausgeschlossen. Es hat also im Gegensatz zum Diacetyl hier nur eine der beiden Keto-gruppen reagirt.

Acetylisobutyryl liefert in ganz gleicher Weise ein Sulfon, das aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 81–82° krystallisirt. Leider war die Ausbeute so schlecht, dass von einer Analyse vorläufig abgesehen werden musste, nach Analogie der anderen Körper liegt aber wohl ohne Zweifel 2.2-Diäthylsulfon-4-methylpentan-3-on (Acetylisobutyryldisulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{JO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_3)_2$, vor.

Benzil. Da das Benzil im Gegensatz zu den beiden vorstehenden Ausgangsproducten einen festen Körper darstellt, musste die Condensation mit Hülfe eines Lösungsmittels vorgenommen werden. 6 g Benzil wurden in 80 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser gelöst, mit 6.5 g (4 Mol.) Mercaptan versetzt und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Da die Flüssigkeit sich garnicht trübte, also anscheinend keine Condensation eingetreten war, wurde etwas wasserfreies Chlorzink zugefügt und über Nacht stehen gelassen, wodurch der gewünschte Zweck erreicht wurde. Es zeigt sich schon hierin der verminderte Einfluss der beiden Phenylreste auf die Tendenz der Keto-gruppen zur Mercaptolbildung. Das Product wurde in Wasser gegossen und erstarrte krystallinisch, sodass in diesem Falle das

Mercaptol selbst analysirt werden konnte. Dasselbe wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Wie schon nach der Schwierigkeit der Bildung zu erwarten war, hatte nur eine Ketogruppe reagirt und das Product ist:

1.2-Diphenyl-1-dithioäthyl-äthan-2-al (Benzilmonomercaptol), $C_6H_5.C(SC_2H_5)_2.CO.C_6H_5$.

Es krystallisirt in schönen, monoklinen Krystallen, die nach dem Orthopinakoïd tafelförmig sind und bei $59.5 - 60^\circ$ schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in kaltem Wasser.

0.1815 g Sbst.: 0.4626 g CO_2 , 0.1373g H_2O . — 0.1633 g Sbst.: 0.2465 g $BaSO_4$. — 0.1768 g Sbst.: 0.2621 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{20}S_2O$. Ber. C 68.4, H 6.3, S 20.3.

Gef. » 69.5, » 6.7, » 20.8, 20.4.

Die Formel des Dimercaptols verlangt C 62.5, H 7.1, S 30.3. Der schwierigen Bildung des Körpers entspricht seine leichte Zersetzlichkeit. Es gelang daher nicht, das entsprechende Sulfon zu erhalten, sondern es wurde bei der Oxydation immer nur Benzil zurückerhalten. Bei sehr vorsichtiger Oxydation in Eisessig und unter sorgfältiger Eiskühlung entsteht zwar wahrscheinlich das Sulfon, denn das zurückgewonnene Benzil zeigt in diesem Falle auch nach fünfmaligem Umkrystallisiren noch einen Schwefelgehalt von ca. 5 pCt., doch wurde bisher noch kein Trennungsmittel für die beiden Körper gefunden.

Benzoïn. Obgleich nicht in den Rahmen dieser Arbeit hineingehend, mögen hier auch die merkwürdigen, mit Benzoïn erhaltenen Ergebnisse kurz erwähnt werden. Löst man 5 g Benzoïn in 150 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser, setzt 6.5 g (4 Mol.) Mercaptan zu, sättigt mit Salzsäuregas und lässt nach Zusatz von einigen Stangen Chlorzink über Nacht stehen, so scheiden sich von selbst, vollständiger bei Zusatz von Wasser, Nadeln ab, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Dieselben schmelzen bei $104 - 105^\circ$, sind leicht löslich in heissem Alkohol und haben nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}S_2$.

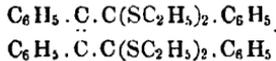
0.1734 g Sbst.: 0.4621 g CO_2 , 0.0945 g H_2O . — 0.2053 g Sbst.: 0.5482 g CO_2 , 0.1249 g H_2O . — 0.1816 g Sbst.: 0.2874 g $BaSO_4$. — 0.1853 g Sbst.: 0.2984 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{20}S_2$. Ber. C 72.0, H 6.6, S 21.3.

Gef. » 72.6, 72.8, » 6.2, 6.7, » 21.8, 22.1.

Das normale Mercaptol des Benzoïns, $C_6H_5.CH(OH).C(SC_2H_5)_2.C_6H_5$, würde verlangen C 67.9, H 6.9, S 20.1. Das erhaltene Product ent-

hält also ein Molekül Wasser weniger. Eine solche Verbindung könnte entstanden sein, indem Benzoin zunächst mit 3 Molekülen Mercaptan reagiert, und das entstandene Product $C_6H_5 \cdot CH(SC_2H_5) \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ sofort wieder ein Molekül Mercaptan abgespalten hat. Die Verbindung hätte dann die Formel $C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5) : C(SC_2H_5) \cdot C_6H_5$, was aber aus verschiedenen Gründen nicht sehr wahrscheinlich ist. Ausserdem kann aber auch zwischen zwei Molekülen des normalen Mercaptols, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, Austritt von zwei Molekülen Wasser stattgefunden haben. In diesem Falle hätte die Verbindung die Formel



Da die Oxydation keine Aufklärung dieser Frage gestattete, sie lieferte stets nur Benzil, wurden die Versuche vorläufig abgebrochen und sollen später fortgesetzt werden. Die Verbindung möge einstweilen als Anhydrobenzoinmercaptol bezeichnet werden.

2. β -Diketone.

Acetylaceton. Condensirt man 10 g Acetylaceton mit 25 g Mercaptan in gewohnter Weise durch Einleiten von Salzsäuregas, so findet die Wasserabspaltung schnell statt und das entstehende Oel ist, wie das entsprechende Sulfon beweist:

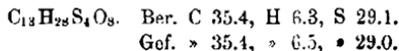
2.2.4.4-Tetrathioäthylpentan (Acetylacetondimercaptol), $CH_3 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$.

Unterwirft man dasselbe der, auch hier mehrmals zu wiederholenden, Oxydation mit Kaliumpermanganat, so erhält man ein bald erstarrendes Product, das gut aus heissem Wasser umkrystallisierbar ist. Es ist, wie die Analyse zeigt, das Tetrasulfon, also:

2.2.4.4-Tetraäthylsulfonpentan (Acetylacetontetrasulfon), $CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$.

Dasselbe krystallisiert in dicken, rundlichen, reiskornähnlichen Krystallen, die bei 98° sintern, aber erst bei 111° völlig geschmolzen sind. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und heissem, aber wenig löslich in kaltem Wasser.

0.0997 g Sbst.: 0.1295 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1466 g Sbst.: 0.3087 g $BaSO_4$.



Das Ketodisulfon, $CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, hätte verlangt C 40.2, H 6.3, S 23.8.

Methylacetylaceton. Lässt man auf ein Gemisch von 13 g Methylacetylaceton und 32.5 g Mercaptan Salzsäuregas einwirken, so reagiert im Gegensatz zur vorstehenden Verbindung nur eine Keto-Gruppe und es entsteht:

2-Dithioäthyl-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonmonomercaptol), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Oxydiert man dasselbe wie gewöhnlich, so fällt das Oxydationsproduct in der Regel schon beim Entfärben nach der ersten Oxydation krystallinisch und in guter Ausbeute aus. Es krystallisiert gut aus ziemlich grossen Mengen heissen Wassers und ist nach der Analyse:

2-Diäthylsulfon-3-methyl-pentan-4-on (Methylacetylacetonketodisulfon), $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Dasselbe krystallisiert in schneeweissen, rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 122—123°, die wenig löslich in kaltem Wasser sind.

0.1564 g Sbst.: 0.2427 g CO_2 , 0.1049 g H_2O . — 0.1291 g Sbst.: 0.1993 g CO_2 , 0.0871 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 0.2848 g BaSO_4 . — 0.1757 g Sbst.: 0.2910 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_5$. Ber. C 42.3, H 7.1, S 22.5.
Gef. » 42.3, 42.1, » 7.1, 7.5, » 22.7, 22.8.

Die der Formel des Tetrasulfons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$, entsprechenden Zahlen wären gewesen: C 37.0, H 6.6, S 28.2.

Benzoylaceton. Auch Benzoylaceton lässt sich ebenso wie Benzil in Eisessiglösung (8 g in 50 ccm) unter Anwendung von Chlorzink mit Mercaptan (13 g) condensieren und liefert, wie zu erwarten war, indem nur die eine der beiden Ketogruppen in Reaction tritt,

1-Phenyl-3-Dithioäthylbutan-1-al (Benzoylacetonmonomercaptol), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$.

Dasselbe ist, wie nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen zu erwarten war, sehr unbeständig, doch gelang es hier bei sehr sorgfältiger Eiskühlung und, wenn man die Oxydation sehr langsam und ohne Zusatz von Schwefelsäure ausführt, das entsprechende Ketodisulfon zu erhalten. Sobald jedoch Erwärmung eintritt, entsteht je nach der Heftigkeit der Reaction entweder Benzoylaceton zurück oder Benzoësäure. Das

1-Phenyl-3-Diäthylsulfonbutan-1-al (Benzoylacetonketodisulfon), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$,

wird, wie gewöhnlich durch Ausschütteln mit Aether isoliert und nach dem Erstarren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 109—111°, die in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind.

0.1040 g Sbst.: 0.1545 g BaSO₄.

C₁₄H₂₀S₂O₅. Ber. S 19.3. Gef. S 20.4.

Zu weiteren Analysen reichte hier leider die bisher gewonnene Substanz nicht aus, doch ist sowohl nach der einen Schwefelbestimmung (das Tetrasulfon verlangt 25.5 pCt. Schwefel), als auch nach allen bisher beobachteten Analogien, kaum ein Zweifel an der Richtigkeit der Formel.

3. γ -Diketone.

Acetonylaceton. Acetonylaceton (5 g) condensirt sich leicht mit 4 Mol. Mercaptan (12.5 g) zu

2.2.5.5-Tetrathioäthylhexan. (Acetonylaceton-dimercaptol), CH₃.C(SC₂H₅)₂.CH₂.CH₂.C(SC₂H₅)₂.CH₃,

und dieses liefert bei zweimaliger Oxydation in ziemlich guter Ausbeute

2.2.5.5-Tetraäthylsulfonhexan (Acetonylaceton-tetra-sulfon), CH₃.C(SO₂C₂H₅)₂.CH₂.CH₂.C(SO₂C₂H₅)₂.CH₃.

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in irisirenden Blättchen, die bei 200–201° schmelzen und ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, aber nur wenig löslich in heissem Alkohol und sehr wenig löslich in Wasser sind.

0.1638 g Sbst.: 0.2257 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 0.3195 g BaSO₄. — 0.1827 g Sbst.: 0.3739 g BaSO₄.

C₁₄H₂₀S₄O₈. Ber. C 37.0, H 6.6, S 28.2.

Gef. » 37.5, » 6.7, » 28.0, 28.2.

Das entsprechende Ketodisulfon hätte ergeben müssen: C 42.3, H 7.1, S 22.5.

Dimethylacetonylaceton. Das Ausgangsmaterial, das Methyl-2-heptandion-3.6 von Tiemann und Semmler¹⁾ wurde nach den Angaben dieser beiden Forscher aus β -Tanacetketo-säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnen. Dasselbe (3.5 g) condensirt sich leicht in gewohnter Weise mit 4 Mol. Mercaptan (6.5 g) und liefert

2.Methyl-3.3.6.6-tetrathioäthylheptan (Dimethylacetonylaceton-dimercaptol),

(CH₃)₂CH.C(SC₂H₅)₂.CH₂.CH₂.C(SC₂H₅)₂.CH₃,

und dieses bei zweimaliger Oxydation in guter Ausbeute

2.Methyl-3.3.6.6-tetraäthylsulfonheptan (Dimethylacetonylaceton-tetrasulfon),

(CH₃)₂CH.C(SO₂C₂H₅)₂.CH₂.CH₂.C(SO₂C₂H₅)₂.CH₃,

welches beim Entfärben sofort flockig-krystallinisch ausfällt. Dasselbe fällt aus heissem Alkohol als krystallinisches Pulver aus,

¹⁾ Diese Berichte 30, 433. Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Semmler, der mir das Ausgangsmaterial in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

schmilzt bei 129—131° und ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0.1575 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 0.2352 g BaSO₄. — 0.1492 g Sbst.: 0.2907 g BaSO₄.

C₁₆H₃₄S₄O₈. Ber. C 39.8, H 7.0, S 26.6.

Gef. » 38.1, » 7.6, » 26.4, 26.8.

Die Formel des Ketodisulfons, (CH₃)₂CH.CO.CH₂.CH₂.C(SO₂C₂H₅)₂.CH₃, hätte verlangt C 46.1, H 7.7, S 20.5.

Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass die Versuche, aus den Ketodisulfonen Derivate darzustellen, welche durch Condensation an der noch intacten Kohlenoxyd-Gruppe entstanden waren, folgendermaassen ausgeführt wurden. Das betreffende Ketodisulfon wurde in der geeigneten Menge warmen Alkohols gelöst und mit den äquivalenten Mengen von entweder: salzsaurem Hydroxylamin und Alkali, oder salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat, oder essigsaurem Phenylhydrazin, gelöst in möglichst wenig Wasser, versetzt und zwei Tage stehen gelassen. Die Versuche verliefen durchweg negativ, indem stets das unveränderte Ketodisulfon wiedererhalten wurde, und zeigen, dass die freie Ketogruppe unter der Wirkung der in der Einleitung ausgeführten Beeinflussungen nicht nur die Fähigkeit, mit Mercaptan zu reagiren, sondern überhaupt ihre charakteristischen Eigenschaften eingebüsst hat. Bei den unsymmetrischen Ketodisulfonen konnte es zunächst scheinen, als ob für dieselben zwei Formeln möglich wären, z. B. für das von Acetylpropionyl abgeleitete:

I. CH₃.CH₂.C(SO₂C₂H₅)₂.CO.CH₃ und

II. CH₃.CH₂.CO.C(SO₂C₂H₅)₂.CH₃.

Da jedoch, wie vorstehend ausgeführt wurde, die Verminderung der Reaktionsfähigkeit einer Ketogruppe deutlich immer dann eintritt, wenn zu der Nähe einer zweiten Ketogruppe Substitution eines Wasserstoffs durch Alkyl kommt, so ist es klar, dass diejenige Ketogruppe ihre Reaktionsfähigkeit einbüsst, welche der Substitutionsstelle am nächsten steht, sodass die Formel II und die dieser entsprechenden der anderen Ketodisulfone zweifellos die richtigen sind.