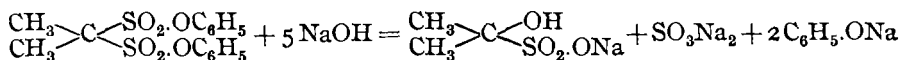


**871. G. Schroeter:**  
**Die Konstitution der Aldehyd- und Keton-Bisulfite.**

[Aus d. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 23. August 1926.)

Nachdem die Formulierung der Schwefligsäure-Verbindungen der Aldehyde und Ketone gemäß dem Schema  $R_2C(OH).O.SO_2H$  längere Zeit unbestritten geblieben war, hat Raschig<sup>1)</sup> neuerdings die Richtigkeit dieser Formel wieder in Frage gestellt und die alte Formel als  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren  $R_2C(OH).SO_2.OH$  als zutreffend verfochten.

In einer größeren Arbeit über „Die Verwendung von Methionsäure zu Synthesen“<sup>2)</sup> habe ich u. a. nachgewiesen, daß die synthetische Dimethylmethionsäure in Form ihrer Dialkyl-anilide (Dimethyl-methionide) oder ihrer Diarylester (Dimethyl-methionole) durch Erhitzen mit Alkalien glatt zu  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure bzw. deren Salzen gespalten wird, welche sehr beständig und in ihrem Verhalten grundverschieden sind von den Aceton-Bisulfiten. Raschig und Prahl haben nun (l. c., S. 282) behauptet, daß „der Schroetersche Körper mit dem Aceton-Bisulfit nichts zu tun habe und von ihm kein Einwand gegen die Anschauung des Aceton-Bisulfits als Oxyisopropyl-sulfonsäure hergeleitet werden könne“. Die genannten Forscher haben von meinen verschiedenen, damals ausgeführten Versuchen einen herausgegriffen, nämlich die Spaltung des Dimethyl-methionsäure-diäthylanilids mit methylalkoholischem Natriummethylat, und nachgewiesen, daß dabei nicht das Salz der  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure selber, sondern dessen Methyläther, also  $\alpha$ -methoxyisopropyl-sulfonsaures Natrium entstehe. Raschig und Prahl haben aber nicht beachtet, daß ich die oben angeführten Spaltungen nicht nur mit Natriummethylat-Lösung, sondern auch mit äthylalkoholischem Natron und auch mit wäßriger Barytmilch unter Zusatz von Alkohol ausgeführt habe, wobei die Bildung von Äthern ausgeschlossen erscheint. Immerhin habe ich mich veranlaßt gesehen, die wichtigsten einschlägigen Versuche, die nur einen kleinen Ausschnitt jener umfassenden, lange Zeit zurückliegenden Arbeit<sup>3)</sup> bildeten, nachzuprüfen. Ich habe erneut festgestellt, daß Dimethylmethionol durch Erhitzen mit wäßrig-äthylalkoholischem Baryt oder Natron entsprechend z. B. der Gleichung:



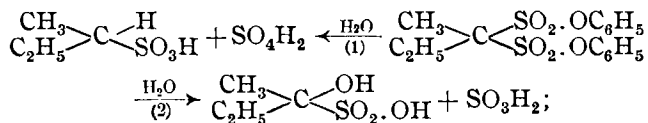
gespalten wird, und daß die Salze der so gewonnenen  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonsäure grundverschieden von den Aceton-Bisulfiten, aber mit diesen isomer sind. Da auch Raschig und Prahl die  $\alpha$ -Methoxyisopropyl-sulfonsäure als „unbedingt echt“, also das von mir aufgestellte Spaltungsschema in seinem wesentlichen Teil als zutreffend anerkennen, wird ihnen wohl nichts anderes übrig bleiben, als ihre vorgetragene Auffassung der Aceton-Bisulfite als  $\alpha$ -Oxyisopropyl-sulfonate nunmehr fallen zu lassen.

<sup>1)</sup> B. 59, 859 [1926]; vergl. a. B. 59, 2025 [1926]; A. 448, 265 [1926].

<sup>2)</sup> A. 418, 161ff. [1918].

<sup>3)</sup> Die Veröffentlichung dieser Arbeit erfolgte erst, nachdem sie schon jahrelang beendet war.

Damit ist freilich noch nichts Positives für die Strukturformel der Aldehyd- und Keton-Bisulfite festgestellt; aber ich möchte mir vorbehalten, später auf diese Frage näher einzugehen. Es wird zunächst die von mir aufgefundene Spaltung der *gem.*-Dialkyl-methionsäure-Abkömmlinge auf eine breitere Grundlage als bisher gestellt, und die Eigenschaften der so erhaltenen  $\alpha$ -Oxy-sulfonsäuren werden eingehender untersucht werden müssen, als es bisher geschehen ist zu einer Zeit, in der ein Zweifel an der Richtigkeit der unitären Formulierung der Aldehyd- und Keton-Bisulfite als Schwefligestersäuren nicht bestand. Ich habe seinerzeit nicht nur Dimethyl-methionide und -methionole, sondern auch die entsprechenden Methyl-äthyl-, Methyl-allyl-, Methyl-benzyl- usw. Derivate synthetisiert, deren Alkali-Spaltung aber nur oberflächlich untersucht wurde. Das, im Gegensatz zu dem sehr schön krystallisierenden Dimethyl-methionol, ölige und nicht unzersetzt destillierende Methyl-äthyl-methionol z. B. ergab bei der Baryt-Spaltung ein Resultat, welches darauf schließen ließ, daß hier die hydrolytische Zerlegung in 2 Richtungen verläuft entsprechend dem Schema:



denn es entstand neben Bariumsulfid auch Bariumsulfat, und daneben fanden sich zwei in Alkohol verschieden lösliche Bariumsalze, deren eines bei der Analyse Zahlen ergab, die auf *sek.*-Butyl-sulfonsäure schließen ließen, während das andere auf  $\alpha$ -Oxy-*sek.*-butyl-sulfonsäure annähernd stimmende Zahlen ergab. Diese Verhältnisse müssen also erneuter Prüfung unterworfen werden; die Ergebnisse werden dann zu einer gründlichen theoretischen Erörterung dieser gesamten Strukturfragen Anlaß geben. Ich habe diese vorläufige Mitteilung aber für notwendig gehalten, weil die Raschig'schen Auffassungen schon bei manchen Chemikern Fuß zu fassen scheinen<sup>4)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

1. Dimethyl-methionol wurde in derselben einfachen Weise wie früher (l. c., S. 225) dargestellt, jedoch mit besserer Ausbeute: aus 150 Millimol Methionol wurden 40 g aus Alkohol umkrystallisiertes, bei 96–97° schmelzendes Dimethyl-methionol (rd. 75% d. Th.) erhalten.

2. 20 Millimol Dimethyl-methionol wurden in einem Autoklavenrohr aus F-Stahl mit 25 g gepulvertem Krystallbaryt und 90 ccm 50-proz. Äthylalkohol 14 Stdn. auf 180–190° erhitzt. Aus dem filtrierten Niederschlag wurden dann nur noch 1.1 g Dimethyl-methionol durch Ausziehen mit absol. Alkohol unverändert wiedergewonnen; der extrahierte Rückstand bestand aus fast reinem Bariumsulfid (3.4 g). Aus dem wäßrig-alkoholischen Filtrat wurde überschüssiger gelöster Baryt mit CO<sub>2</sub> ausgefällt, das Bariumcarbonat abfiltriert, dann Alkohol, Wasser und Phenol durch Eindampfen verjagt. Der Verdampfungsrückstand ist, solange er noch etwas feucht ist, in Alkohol fast restlos löslich; die Lösung wird nochmals filtriert, dann die Feuchtigkeit vollkommen, zum Schluß bei 130°, entfernt. Das trockne Produkt ist nun in absol. Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich und besteht

<sup>4)</sup> vergl. z. B. Fuchs, B. 59, 1411 [1926].

aus rein weißem, mikro-krystallinischem  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaurem Barium  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3]_2\text{Ba}$  (Mol. = 415.6):

0.2892 g Sbst.: 0.1820 g  $\text{CO}_2$ , 0.0874 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2420 g Sbst. (nach Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ): 0.2696 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1810 g Sbst. (nach Abrauchen mit Schwefelsäure): 0.1011 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_8\text{Ba}$ . Ber. C 17.33, H 3.39, S 15.42, Ba 33.05.

Gef. „ 17.13, „ 3.37, „ 15.30, „ 32.87.

Die große Beständigkeit dieses Salzes gegen Alkali geht aus seiner Bildungsweise hervor; daß es auch gegen Mineralsäuren beständig ist, zeigt folgender Versuch: 0.2 g wurden mit 12 ccm rauchender Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler unter Vorlage von Bromwasser gekocht, Schwefelsäure war in der Vorlage ebensowenig wie in der salzsauren Flüssigkeit nachzuweisen; es hatte also weder eine Abspaltung von  $\text{SO}_2$ , noch auch von Schwefelsäure stattgefunden.

3a. 10 Millimol Dimethyl-methionol wurden im Einschmelzrohr mit 15 ccm 12-proz. Natronlauge 14 Stdn. auf  $175-180^\circ$  erhitzt; das gesamte Dimethyl-methionol wurde unverändert wiedergewonnen, offenbar, weil seine Löslichkeit in Wasser zu gering ist.

3b. 10 Millimol Dimethyl-methionol (3.65 g) wurden mit 5 g Ätznatron und 40 ccm 60-proz. Alkohol im Einschmelzrohr 14 Stdn. auf  $175-180^\circ$  erhitzt. Der im wesentlichen aus Kieselsäure des Glases bestehende Niederschlag gab beim Ausziehen mit absol. Alkohol weniger als 0.1 g unverändertes Dimethyl-methionol; aus der filtrierten Flüssigkeit wurden nach Neutralisation mit Salzsäure 1.7 g Phenol (90% d. Th.) mit Äther extrahiert. Die Trennung des Abdampfrückstandes des wäßrig-alkoholischen Filtrates von Kieselsäure und Kochsalz erforderte mehrfach wiederholtes Ausziehen mit absol. Alkohol, weil besonders das Kochsalz dem  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfosauren Natrium hartnäckig anhaftet, jedoch gelang dessen Entfernung schließlich bis auf gewichtsanalytisch nach den gewöhnlichen Methoden nicht mehr nachweisbare Spuren. Die Ausbeute an so gereinigtem  $\alpha$ -oxyisopropyl-sulfonsaurem Natrium,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ , betrug 1.3 g. Es ist in Wasser leicht, in heißem Alkohol mäßig leicht löslich und kann aus letzterem umkrystallisiert werden. In Aceton ist es sehr schwer löslich:

0.1822 g Sbst. (nach Schmelzen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ): 0.2580 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ . — 0.1448 g Sbst. (nach Abrauchen mit Schwefelsäure): 0.0642 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4\text{Na}$ . Ber. S 19.75, Na 14.18. Gef. S 19.44, Na 14.35.

Hrn. cand. phil. Max Sulzbacher, der mich bei Ausführung dieser Versuche bestens unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle besten Dank.