

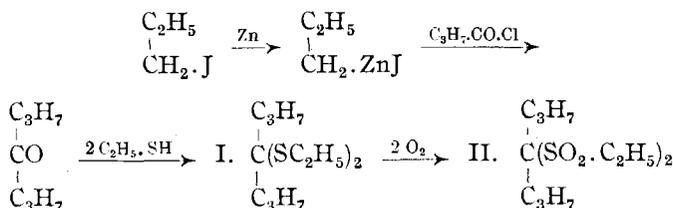
254. Andor Récsei:

Zur Kenntnis der aliphatischen und alicyclischen Disulfone.

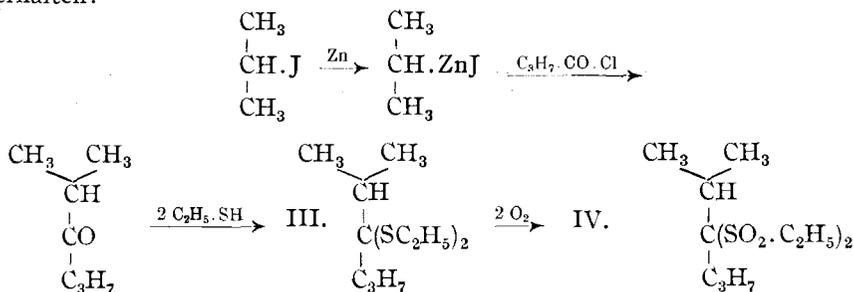
(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

Das Sulfonal ist die bekannteste Verbindung der Reihe. Diese Körper werden durch Kondensation von Ketonen mit Mercaptanen und darauffolgende Oxydation erhalten. Die durch die Acetessigester-Synthese zugänglichen Ketone wurden schon vor längerer Zeit zur Darstellung zahlreicher Disulfone verwendet. Nach der vorzüglichen Methode von Blaise¹⁾ können auch die höheren homologen Ketone leicht und in guter Ausbeute erhalten werden. Auf diese Weise dargestelltes Butyron und Propyl-isopropyl-keton kondensierten sich glatt mit Äthylmercaptan unter Bildung der zugehörigen Mercaptole. Nach der Oxydation mit Permanganat in schwach saurer Lösung erhält man die erwarteten Disulfone. Bei den höheren Disulfonen ist die Ausbeute stets schlecht, und sie scheint von dem Oxydationsmittel abzuhängen. Versuche mit Wasserstoffperoxyd, Chromsäure, verd. Salpetersäure (konz. zerstört explosionsartig) blieben erfolglos. Allein mit der Caroschen Säure in der Form des verdünnten Reagens gelang die Oxydation, jedoch mit einem schlechteren Erfolg, als bei Anwendung von Permanganat.

Das Butyron-disulfon (II) wurde auf folgendem Wege dargestellt:



Das Propyl-isopropyl-keton-disulfon (IV) wurde folgendermaßen erhalten:

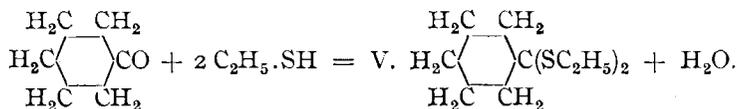


Die ersten alicyclischen Disulfone wurden von Wallach und Borsche²⁾ dargestellt. Diese Forscher gingen von einigen hydro-aromatischen Ketonen aus. Das Verhalten des bestbekanntesten Ketons der Reihe, des Cyclohexanons, untersuchten sie jedoch nicht.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 9, I—XXVI [1911].

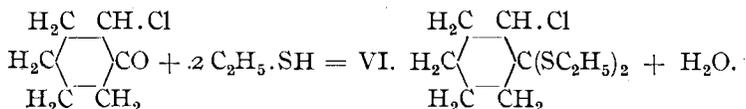
²⁾ B. 31, 338 [1898].

Auch das Cyclohexanon kondensiert leicht nach der Gleichung:



Die Oxydation des Cyclohexanon-mercaptols (V) mit wäßrigem Permanganat geht nur sehr schwer und langsam vor sich. Sie kann beschleunigt werden, wenn man das Mercaptol in Essigester löst und dazu eine kaltgesättigte, wäßrige Permanganat-Lösung gibt. Der Essigester nimmt nämlich Permanganat aus der wäßrigen Lösung auf und gibt es an das in ihm gelösten Mercaptol ab. Auch Essigester selbst, namentlich wenn er Wasser enthält, wird vom Permanganat oxydiert, jedoch nur langsam.

Diese Disulfone erwiesen sich in ihrem chemischen Verhalten den bekannten Homologen ganz ähnlich und gehören wie diese zu den beständigsten organischen Körpern. Durch Kalilauge werden sie nicht verseift, konz. Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung. Durch Einwirkung von Halogenen kann keine Reaktion erzielt werden. Um ein halogeniertes Produkt zu erhalten, mußte, wie bei den aliphatischen Disulfonen, von dem halogenierten Keton ausgegangen werden:



Zu den wenigen Verbindungsreihen, für welche zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung eine gewisse Gesetzmäßigkeit aufgestellt werden konnte, gehören die Disulfone. Nach der Analogie der erhöhten Wirkung der Substituenten in der Disulfon- und Barbitursäure-Reihe war anzunehmen, daß die Wirksamkeit durch Einführung von Propyl auch über das Tetronal hinaus sich steigern läßt. Diese Annahme hat sich bestätigt, indem bei Kaulquappen Tetronal 10-mal und das Butyron-disulfon ungefähr 25-mal stärker als Sulfonal wirkt. Das Cyclohexanon-disulfon wirkt auf Kaulquappen ungefähr 10-mal stärker narkotisierend als Sulfonal. Bei Meerschweinchen liegt die narkotisch wirksame Gabe der tödlichen sehr nahe, außerdem tritt, auch bei narkotisch unwirksamen Gaben, eine starke Erniedrigung der Körper-Temperatur ein. Die letale Dosis für Meerschweinchen beträgt 1 g pro Kilogramm Körpergewicht.

Beschreibung der Versuche.

Butyron-diäthylmercaptol

(Bis-[äthyl-thio]-di-*n*-propyl-methan, I.)

In das Gemisch von 1.7 g Butyron (Sdp.₁₂ 36°) und 1.8 g Äthylmercaptan leitet man unter Wasserkühlung bis zur Sättigung trocknes Chlorwasserstoffgas ein. Es wird 1 Stde. stengelassen, wobei die trübe Flüssigkeit sich in 2 Schichten trennt. Man gießt den Inhalt in einen Scheidetrichter und wäscht mit Wasser, dann, um das Mercaptan zu entfernen, mit sehr verdünnter Natronlauge und hierauf wieder 2-mal mit Wasser. Die obenschwimmende, ölige Schicht ist das Butyron-diäthylmercaptol, das sich selbst bei 12 mm nicht unzersetzt destillieren läßt.

Dem Oxydationsprodukt haftet ein unangenehmer Geruch an, welcher auch nach öfterem Umkrystallisieren nicht verschwindet. Ein Zusatz von einigen Tropfen Cyclohexanon zu dem Waschwasser befreit den Körper jedoch gänzlich davon. Aus Alkohol krystallisiert das Sulfon in schönen, glänzenden, weißen Schuppen, Schmp. 121° . In Chloroform, Benzin, Essigsäure, Essigester, heißem Alkohol und Äther löst sich der Körper sehr leicht, nur wenig in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem (ungefähr 1:2500) und etwas mehr in kochendem Wasser (ungefähr 1:1000). Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser lösen, ohne auf das Sulfon einzuwirken.

1.999 mg Sbst.: 3.451 mg BaSO_4 . — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}_2$ (268.30). Ber. S 23.90. Gef. S 23.71.

2-Chlor-cyclohexanon-diäthylmercaptol (VI) und -sulfon.

Das 2-Chlor-cyclohexanon wurde nach Kötz und Grethe⁴⁾ dargestellt. Die höher als bei 83° (bei 12 mm) siedenden Anteile geben, nach 4-tägigem Stehen von neuem destilliert, eine zwischen 79 — 82° siedende Fraktion. Die mehrfach substituierten Cyclohexanone zersetzen sich scheinbar unter Bildung des einfach chlorierten Ketons. Die Ausbeute läßt sich auf diese Weise von 33 % auf 37 % erhöhen.

4 g 2-Chlor-cyclohexanon werden mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und dann tropfenweise 3.4 g Äthylmercaptan zugegeben. Nachdem alles Mercaptan zugesetzt ist, leitet man noch 10 Min. Chlorwasserstoffgas durch. Das Reaktionsgemisch wird 2-mal mit Wasser gewaschen. Die Ölschicht ist das leicht zersetzliche Chlor-cyclohexanon-mercaptol. Man oxydiert es unter sorgfältiger Eiskühlung mit 4-proz. Permanganat und setzt tropfenweise verd. Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion hinzu. Das so erhaltene 2-Chlor-cyclohexanon-diäthylsulfon, $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wird 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt (91°) erscheint auch hier, wie beim Chlor-sulfonal, durch den Halogen-Eintritt erniedrigt. In Wasser ist der Körper etwas löslicher als das halogenfreie Produkt (ungefähr 1:1000); leicht löst er sich dagegen in organischen Lösungsmitteln.

Mikro-Halogen und Schwefel, bestimmt nach Récsei.

6.399 mg Sbst.: 9.905 mg BaSO_4 . — 4.769 mg Sbst.: 2.182 mg AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{ClS}_2$ (302.75). Ber. S 21.18, Cl 11.71. Gef. S 21.26, Cl 11.32.

Hrn. Prof. Dr. Ing. V. Vesely spreche ich für seine freundliche Aufnahme und Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Brünn, Organ.-chem. Institut d. Tschechisch. Techn. Hochschule.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 80, 487.