

274. A. Schaeffer und A. Murúa:

Über einige *p*-Nitrobenzyl-Mercaptale und Mercaptole.

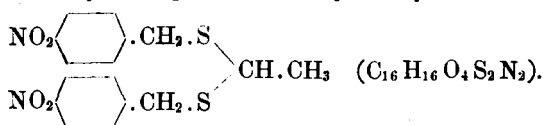
[Mitteilung aus d. Laborat. für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 27. April 1907.)

Mit einer Arbeit über Aldehyd- und Ketonreaktionen beschäftigt, fand A. Schaeffer¹⁾, daß das *p*-Nitrobenzylmercaptan sich gut als qualitatives Reagens auf Aldehyde und Ketone und zur Abscheidung dieser Stoffe eignet, da es zum Unterschiede von anderen Mercaptanen die angenehme Eigenschaft hat, gut zu krystallisieren, einen nur schwachen Geruch zu besitzen, ganz beständig zu sein und auch gut krystallisierende Mercaptale und Mercaptole zu liefern. Da sich das *p*-Nitrobenzylmercaptan auch mit den hydroaromatischen Ketonen glatt zu den entsprechenden Mercaptolen kondensiert, so eignet es sich zur Abscheidung und Identifizierung dieser Stoffe, was von einigem Interesse sein dürfte.

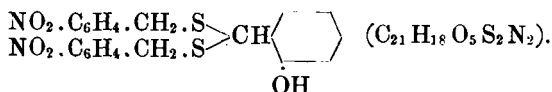
Wir haben deshalb einige dieser Kondensationsprodukte hergestellt und zwar nach der Vorschrift von Pfyl und Waters²⁾ durch Lösen von *p*-Nitrobenzylzinkmercaptid in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol und Hinzufügen der berechneten Menge des Aldehydes resp. Ketons. Das entstandene Mercaptal resp. Mercaptol schied sich meistens sofort, in einigen Fällen erst nach 24-stündigem Stehen im Eisschranke, gut krystallisiert ab. Zur Reinigung wurden die Stoffe aus absolutem Alkohol 2–3-mal umkrystallisiert.

Wir stellten nach dieser Vorschrift her:

Aus Acetaldehyd das *p*-Nitrobenzyl-äthylidenmercaptal:

Farblose, mikroskopische Blättchen, Schmp. 82°.

Ber. N 7.70. Gef. N 7.92.

Aus Salicylaldehyd das *p*-Nitrobenzyl-*o*-oxybenzylidenmercaptal:

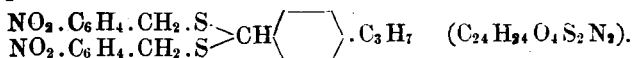
Farblose Prismen, Schmp. 152°.

Ber. N 6.34. Gef. N 6.48.

1) Schaeffer, Inaug.-Dissert., München 1906.

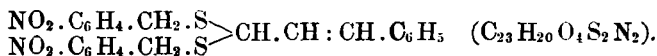
2) Waters, Inaug.-Dissert., München 1905.

Aus Cuminol das *p*-Nitrobenzyl-*p*-isopropylbenzylidenmercaptal:



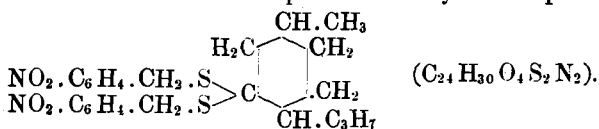
Farblose, prismatische Nadeln; Schmp. 84°.
Ber. N 5.99. Gef. N 6.25.

Aus Zimtaldehyd das *p*-Nitrobenzyl-phenylpropenylidenmercaptal:



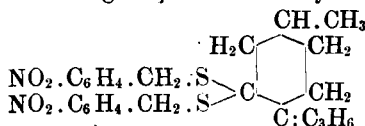
Farblose, mikroskopisch kleine Prismen; Schmp. 140°.
Ber. N 6.20. Gef. N 6.11.

Aus Menthon das Menthon-*p*-nitrobenzylmercaptol:



Farblose, kleine Nadeln; Schmp. 171°.
Ber. N 5.90. Gef. N 5.99.

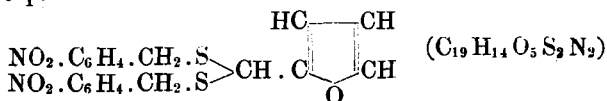
Aus Pulegon das Pulegon-*p*-nitrobenzylmercaptol:



Farblose, mikroskopisch kleine Blättchen, Schmp. 133°.

p-Nitrobenzyl-furfurylidenmercaptal.

Da bei Gegenwart von Salzsäure eine Rotfärbung und Verschmierung des Reaktionsproduktes eintrat, stellten wir dieses Mercaptal durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von reinem *p*-Nitrobenzylmercaptan, Schmp. 51°¹⁾, in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge Furfurol am Rückflußkühler her. Beim Erkalten krystallisierte das Mercaptal



aus. Farblose Blättchen; Schmp. 87°.
Ber. N 6.75. Gef. N 7.03.

München, März 1907.

¹⁾ Waters, Inaug.-Dissert., München 1905.