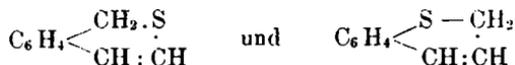


**116. C. G. Hutchison und S. Smiles: Über Benzylmercapto-acetal und  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyd.**

(Eingegangen am 19. Februar 1914.)

Nach den vergeblichen Bemühungen Autenrieths<sup>1)</sup>, das Thionaphthen durch Kondensation von Phenylmercapto-acetal zu erhalten, scheinen keine weiteren Versuche unternommen worden zu sein, homologe schwefelhaltige Ringsysteme auf analogen Wegen zu gewinnen.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sollten diese Lücke ausfüllen; sie wurden in der Hoffnung begonnen, daß es gelingen könnte, durch Einwirkenlassen von Kondensationsmitteln auf das Benzylmercapto-acetal,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ , und den  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyd,  $C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ , zu den beiden folgenden cyclischen Verbindungen:



zu kommen. Obgleich aber die verschiedenartigsten Agenzien, von denen eine kondensierende Wirkung zu erwarten war, mit dem Acetal bzw. dem Aldehyd zusammengebracht wurden, ist es bisher leider nicht gelungen, die erwarteten Ringschlüsse herbeizuführen; immerhin erscheinen uns die im Laufe unserer Versuche gewonnenen Resultate der Veröffentlichung wert, zumal sie im Hinblick einerseits auf das schon früher beschriebene Verhalten des Phenylmercapto-acetals und andererseits auf die neueren Mitteilungen von Ruhemann<sup>2)</sup> und Friedländer<sup>3)</sup> aus den Gebieten des Thio-flavons und Thio-cumavons vielleicht nicht ganz ohne Interesse sind.

**Benzylmercapto-acetal,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ .**

Diese Substanz bildete sich bei der Reaktion zwischen Benzylmercaptan und Chlor-acetal, wenn man eine alkoholische Lösung des Natriummercaptides 3 Stunden mit der äquivalenten Menge der Chlorverbindung im Sieden erhielt. Aus dem entstandenen Produkt ließ sich das gesuchte schwefelhaltige Acetal am einfachsten durch Einleiten von Wasserdampf gewinnen, mit welchem es langsam übergeht. Beim Destillieren des Rohproduktes im Vakuum wurde dann das Benzylmercapto-acetal als stechend riechendes, farbloses Öl erhalten, das unter 30 mm Druck zwischen 192° und 195° siedete.

<sup>1)</sup> B. 24, 160 [1891].

<sup>2)</sup> B. 46, 2188, 3384 [1913].

<sup>3)</sup> B. 46, 1908 [1913].

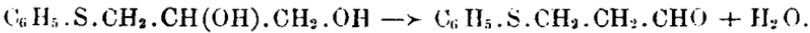
0.1118 g Sbst.: 0.2647 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 64.97, H 8.39.

Gef. » 64.57, » 8.44.

$\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyd, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.S.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHO.

Diese Substanz bildet sich bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das 1-Phenylmercapto-propylenglykol-(2.3) wobei sich die bekannte intramolekulare Umlagerung vollzieht:



Zur Gewinnung des genannten Glykols wurde eine konzentrierte Lösung von Natrium-phenylmercaptid mit der äquivalenten Menge Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin 3 Stunden gekocht, dann das entstandene Natriumchlorid entfernt und die Lösung eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Natriumsulfat gesättigt, wobei sich das gesuchte Produkt in krystallinischem Zustande abschied. Nach dem Umlösen aus Benzol stellte das 1-Phenylmercapto-propylenglykol-(2.3) farblose Blättchen dar, die bei 65–67° schmolzen. Sie lösen sich in kaltem Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

0.0965 g Sbst.: 0.2075 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 58.69, H 6.52.

Gef. » 58.6, » 6.6.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes in siedendem Benzol ließ erkennen, daß das Glykol in diesem Solvens stark assoziiert ist; in verdünntem Alkohol erwies sich die Assoziation jedoch als wesentlich geringer:

0.1980 g Sbst. in 21.12 g Benzol:  $d = 0.085^\circ$ . — 0.3325 g Sbst. in 21.12 g Benzol:  $d = 0.145^\circ$ . — 0.3915 g Sbst. in 17.6 g Alkohol:  $d = 0.135^\circ$ .

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Mol.-Gew. Ber. 184.

(C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>. » » 368. Gef. 356, 350, 257.

Ein Polymeres des  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyds entstand, als das eben beschriebene Glykol 3–4 Stunden mit 50-prozentiger wäßriger Schwefelsäure im Sieden erhalten wurde. Das zu diesen Versuchen verwendete Glykol war ein sirupöses Rohmaterial, wie es beim Eindampfen der Lösung, in der es sich gebildet hat, hinterbleibt. Als nach beendeter Einwirkung der Säure das oben auf schwimmende Öl beiseite gestellt wurde, damit es sich abkühlte, trat eine teilweise Krystallisation ein; die ölig bleibenden Anteile ließen sich von dem unlöslichen krystallinischen Material durch Behandeln mit Äther trennen. Der feste Rückstand erwies sich als in Alkohol und Äther sehr wenig löslich, war aber in heißem Benzol

mäßig löslich. Aus letzterem Solvens schied sich die Substanz in farblosen Blättchen wieder ab, die bei 163° schmolzen.

0.1520 g Sbst.: 0.3640 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OS. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 65.19, » 6.25.

Der vorliegende Stoff ist augenscheinlich eine trimolekulare Form des erwarteten einfachen Aldehyds, denn die Bestimmung des Molekulargewichts in siedendem Benzol führte zu den nachstehenden Werten:

0.2250 g Sbst. in 24.29 g Benzol:  $\mathcal{A} = 0.060^{\circ}$ . — 0.3747 g Sbst. in 24.29 g Benzol:  $\mathcal{A} = 0.100^{\circ}$ .

(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OS)<sub>3</sub>. Mol.-Gew. Ber. 498. Gef. 500, 498.

Die Verbindung zeigt die gewöhnlichen Aldehyd-Reaktionen nicht, läßt sich aber durch Behandeln mit Mineralsäuren oder durch Destillieren partiell zu der monomolekularen Form aufspalten.

Eine isomere trimolekulare Modifikation des  $\beta$ -Phenylmercapto-propionaldehyds wurde aus der ätherischen Lösung isoliert, die von den krystallinischen Anteilen des Rohproduktes abfiltriert worden war. Beim Verdampfen dieser Lösung hinterblieb wiederum ein öliges Rückstand, der aber innerhalb von 3–4 Tagen fest wurde. Das Produkt war in kaltem Alkohol, Äther oder Benzol leicht löslich und stellte nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln dar, die sich bei 110° verflüssigten.

0.1040 g Sbst.: 0.2480 g CO<sub>2</sub>, 0.0575 g H<sub>2</sub>O. — 0.1270 g Sbst. in 26.4 g Benzol:  $\mathcal{A} = 0.030^{\circ}$  — 0.2400 g Sbst. in 26.4 g Benzol:  $\mathcal{A} = 0.055^{\circ}$ .

(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OS)<sub>3</sub>. Ber. C 65.06, H 6.02, Mol.-Gew. 498.

Gef. » 65.0, » 6.1, » 518, 532.

Ähnlich dem schwerer löslichen Isomeren, zeigt auch diese Substanz die bekannten Aldehyd-Reaktionen nicht, läßt sich aber ebenfalls mit Hilfe der gebräuchlichen Methoden wenigstens zum Teil depolymerisieren.

London, University College.