

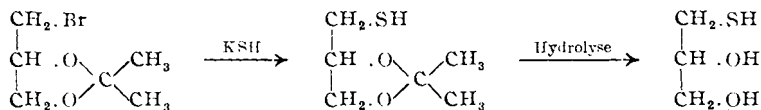
2. Bertil Sjöberg: Über Thioglycerine und einige verwandte Schwefelverbindungen.

[Aus d. Chem.-Institut, Lund.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1941.)

Die ersten Angaben über Thioglycerin stammen von L. Carius¹⁾ aus dem Jahre 1862. Durch Umsetzung von Glycerinmono-, di- und trichlorhydrin mit Alkalisulphydrat erhielt Carius schwefelhaltige Öle, die seiner Ansicht nach Mono-, Di- und Trithioglycerin darstellen sollten. Carius hatte nicht die Möglichkeit, diese Stoffe zu destillieren, weil beim Erhitzen unter Atmosphärendruck Zersetzung eintrat. Er löste sie zwecks Reinigung in Alkohol und fällte sie mit Wasser aus. Dies setzt voraus, daß sämtliche Thioglycerine in Wasser schwer löslich sind, was mindesten beim Monothioglycerin mit seinen zwei Hydroxylgruppen äußerst unwahrscheinlich ist.

Daraus folgt bereits, daß es Carius sicher nicht geglikt ist, Monothioglycerin herzustellen. Trotzdem wird im Dtsch. Reichs-Pat. 405 384²⁾ die Umsetzung von Methylchlorid und α -Monothioglycerin, hergestellt nach Carius, beschrieben. Auch in anderen Patenten wird auf dieselbe Weise dargestelltes Thioglycerin beschrieben³⁾. In Mercks Jahresberichten⁴⁾ wird eine 0.02-proz. Lösung von α -Monothioglycerin in Glycerin zur Wundbehandlung empfohlen.

Im Jahre 1933 stellte ich in Zusammenarbeit mit L. Smith α -Monothioglycerin auf folgende Weise dar⁵⁾. Acetonglycerin- α -monobromhydrin wurde mit Kaliumsulphydrat umgesetzt, worauf das gebildete Aceton- α -monothioglycerin mit Schwefelsäure hydrolysiert wurde:



Das α -Monothioglycerin stellte eine farblose glycerinartige, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, ja sogar hygroskopische Flüssigkeit dar.

Danach hat Carius kein Monothioglycerin in Händen gehabt, denn er wusch sein Thioglycerinprodukt „sehr sorgfältig“ mit Wasser und entfernte sicher damit jede Spur von Monothioglycerin.

In einer Dissertation⁶⁾ beschreibt Tetsch 1935 seine Versuche, Carius Thioglycerinsynthesen zu wiederholen. Es gelang dies aber in keinem Falle. Auch andere Darstellungsmethoden wurden von Tetsch geprüft. Monothioglycerin konnte er nicht darstellen, aber er erhielt α - γ -Dithioglycerin und Trithioglycerin durch eine geeignete Modifikation der Carius-Methode. Tetschs Angaben über die dargestellten Stoffe sind jedoch sehr knapp; außer Siedepunkten werden keine physikalischen Konstanten angegeben und keine Ausbeuten bei den Synthesen mitgeteilt.

¹⁾ A. **122**, 71; **124**, 221 [1862].

²⁾ K. Thiess u. C. J. Müller, C. **1925** I, 1527.

³⁾ H. Dreyfus, C. **1928** I, 3116; P. Frères u. C. Oechslin, C. **1929** I, 1398; E. Rolfe, C. **1933** II, 955; L. E. Sutton, C. **1933** II, 3727.

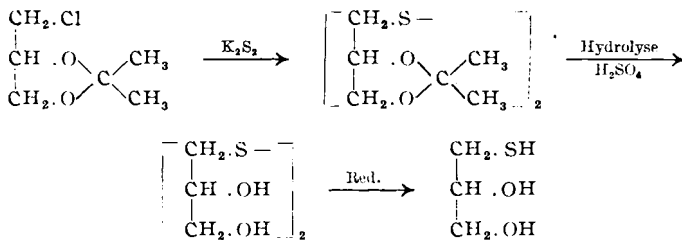
⁴⁾ E. Mercks Jahresber. **49**, 270 [1935].

⁵⁾ Svensk kem. Tidskr. **47**, 206 [1935].

⁶⁾ Chr. Tetsch, Dissertat. Univers. Bonn, Berlin 1935; H. Rheinboldt u. Chr. Tetsch, B. **70**, 675 [1937].

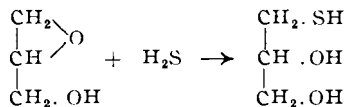
Aus Tetschs Arbeit geht hervor, daß es nicht möglich ist, Monothioglycerin durch Umsetzung von Monochlorhydrin und Alkalisulfhydrat herzustellen. Die Angaben, welche sich in den oben zitierten Patentschriften über Monothioglycerin finden, dürften sich auf andere Stoffe beziehen.

L. Smith und B. Sjöberg⁷⁾ beschrieben 1936 die Darstellung des α -Monothioglycerins. Dieses wurde auf zwei Arten dargestellt. Nach dem ersten Verfahren wurde Aceton- α -monochlorhydrin mit Kaliumdisulfid unter Bildung von Diacetondiglycerindisulfid umgesetzt, letzteres mit Schwefelsäure hydrolysiert und das Aceton abdestilliert. Darauf wurde das Disulfid reduziert und das α -Monothioglycerin erhalten.



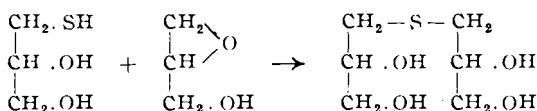
Dieses Verfahren hatte gegenüber den vorher beschriebenen den Vorteil, daß das Aceton mit den SH-Gruppen nicht unter Mercaptolbildung reagieren konnte. Die Ausbeute an Monothioglycerin wurde dadurch wesentlich erhöht.

Gemäß der anderen in der angeführten Schrift beschriebenen Synthese wurde Monothioglycerin durch Addition von Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung an Glyceringlycid hergestellt.



Darstellung von α -Monothioglycerin.

a) Aus Glyceringlycid und Schwefelwasserstoff: Bei dem Versuch, α -Monothioglycerin nach Smith und Sjöberg durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Glyceringlycid in größerem Maßstabe (1 Mol und darüber) darzustellen, zeigte sich, daß die Ausbeute sich stark verminderte. Dies beruhte wahrscheinlich auf der Schwierigkeit, so viel Schwefelwasserstoff zuzuführen, daß ständig ein Überschuß von Schwefelwasserstoff vorhanden war. Ist dies nicht der Fall, so kondensiert sich nämlich das gebildete Monothioglycerin mit Glycid unter Sulfidbildung.



Die Kondensationen wurden daher in Portionen von $\frac{1}{3}$ Mol ausgeführt.

⁷⁾ B. 69. 678 [1936].

In eine Suspension von 105 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Bariumhydroxyd in 600 ccm Wasser wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis das ganze Bariumhydroxyd in Lösung gegangen war und diese an Schwefelwasserstoff gesättigt war. 24.7 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Glycid, durch Behandeln von α -Monochlorhydrin mit alkohol. Kaliumhydroxyd dargestellt⁸⁾, wurde unter Umrühren und Einleiten eines lebhaften Schwefelwasserstoff-Stromes innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. zugesetzt. Die Barium-Ionen wurden durch Ausfällen mit Kohlendioxyd, bei Beginn unter Atmosphärendruck, später im Vakuum, entfernt. In der filtrierten Lösung wurde durch Titrieren einer Probe mit Jodlösung festgestellt, daß 75% des Glycids zu Monothioglycerin umgesetzt worden war. Durch Destillation bei 1.5 mm und 102–103° wurden 22 g α -Monothioglycerin erhalten (61% d. Th.). Die Umdestillation erfolgte mit Aufsatz nach L. Smith⁹⁾.

Sdp. n_D^{20} 95°, d_{20}^{20} 1.2459, n_D^{20} 1.5238, n_D^{20} 1.5271, n_D^{20} 1.5352, n_D^{20} 1.5419, Mol.-Refr. D , 26.68, ber. für Schwefel¹¹⁾ At.-Refr. D , 7.58.

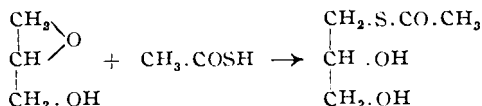
0.1467 g Sbst.: 0.3162 g BaSO₄. — 0.1328 g Sbst.: 11.83 ccm 0.1039-n. Jod.

C₃H₆O₂S (108.12). Ber. S 29.65. Gef. S 29.62, 29.67.

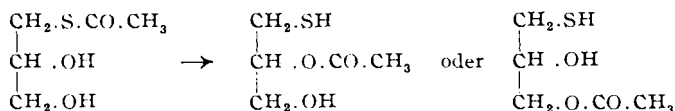
b) Aus Glyceringlycid und Thioessigsäure: Wie oben angeführt tritt bei der Addition von Schwefelwasserstoff an den Äthylenoxydriug eine Nebenreaktion ein. Gebildetes Mercaptan wird an den Äthylenoxydriug unter Sulfidbildung addiert¹²⁾.

Durch Austausch von Schwefelwasserstoff gegen Thioessigsäure ist es mir gelungen, diese nicht wünschenswerte Sulfidbildung zu umgehen¹³⁾.

Das Glyceringlycid reagierte leicht mit Thioessigsäure. Bei Erwärmung auf 40° während 4 Stdn. wurde fast quantitativ α -Acetyl- α -monothioglycerin gebildet.



Bei kräftigem Erhitzen fand Acylwanderung statt, und das α -Acetyl- α -monothioglycerin wurde in β -Acetyl- α -monothioglycerin oder γ -Acetyl- α -monothioglycerin umgelagert.



Die Umlagerung war leicht durch Jodtitration zu verfolgen, da die α -Acetyl-Verbindung kein Jod verbraucht, im Gegensatz zu den beiden anderen

⁸⁾ L. Smith, Ztschr. physik. Chem. **94**, 703 [1920].

⁹⁾ Lunds Univers. Årsskr. [N. F.] Avd. 2. Bd. 32, Nr. 5 [1936].

¹⁰⁾ Die Versuchsanordnungen bei den Vakuumdestillationen waren nicht immer gleich, und die Druckangaben sind daher nur angenähert vergleichbar und richtig.

¹¹⁾ Die Atonrefraktion für Schwefel wurde auf die Weise berechnet, daß die Atomrefraktionen der übrigen im Molekül vorkommenden Atome addiert wurden, worauf die Summe von der Molekularrefraktion subtrahiert wurde. Die Werte für die Atomrefraktionen wurden aus Eisenlohers Tabellen erhalten (Roth u. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch).

¹²⁾ C. D. Nenitzescu u. N. Scărlătescu, B. **68**, 587 [1935]; D. F. Othmer u. D. Q. Kern, C. **1940** I, 3645.

¹³⁾ B. **74**, 64 [1941].

Isomeren, welche freie SH-Gruppen enthalten. Auf Grund der leicht eintretenden Acylwanderung war es nicht möglich α -Acetyl- α -monothioglycerin durch Destillation zu isolieren (vergl. die stabileren, isolierbaren Acetylthiochlorhydrine¹⁴). Auch die Versuche, die Umlagerungsprodukte rein darzustellen, mißglückten.

Durch Alkohololyse der Isomerenmischung wurde α -Monothioglycerin erhalten, dessen Konstitution dadurch bewiesen werden konnte, daß seine physikalischen Konstanten mit denen von früher dargestelltem α -Monothioglycerin übereinstimmten.

24.7 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Glycid und 25.3 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Thioessigsäure wurden gemischt und auf dem Wasserbad auf 40° erwärmt. Mittels Jodtitration wurde die Umsetzung verfolgt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. war der Jodverbrauch auf die Hälfte und nach 4 Stdn. auf ein Zehntel seines ursprünglichen Wertes gesunken. Die Reaktionsmischung wurde im Vak. im Claisen-Kolben destilliert. Bei 1.8 mm und 125–135° destillierten 38 g Acetyl- α -monothioglycerin. Ausb. 76%.

0.13115 g Sbst. : 14.17 ccm 0.1269-*n*. NaOH¹⁵). --- 0.1432 g Sbst. : 5.71 ccm 0.1039-*n*. Jod.

$C_3H_{10}O_3S$ (150.14). Ber. S 21.35. Gef. S 21.98, 13.28¹⁶).

Aus der Jodtitration kann berechnet werden, daß nur 32% des Destillates aus dem nicht jodverbrauchenden α -Acetyl- α -monothioglycerin bestanden. Der Rest war umgelagert worden. Ein Teil der Substanz wurde sehr sorgfältig mit Aufsatz nach Smith destilliert. Bei 0.8 mm und 97–98° destillierte unreines β - oder γ -Acetyl- α -monothioglycerin.

0.1104 g Sbst. : 12.12 ccm 0.1269-*n*. NaOH. --- 0.1594 g Sbst. : 10.63 ccm 0.1039-*n* Jod.
 $C_3H_{10}O_3S$ (150.14). Ber. S 21.35. Gef. S 22.33, 22.21.

Alle Versuche zur Reindestillierung mißglückten.

20 g der Isomerenmischung wurden mit 100 ccm 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol 6 Stdn. auf 60° erwärmt. Bei der folgenden Vakuumdestillation mit Vigræux-Aufsatz bei 0.9 mm und 97° destillierten 10.2 g α -Monothioglycerin. Ausb. 71%, d_{20} 1.2457, n_D^{20} 1.5268.

0.1745, 0.1697 g Sbst. : 15.70, 15.29 ccm 0.1024-*n*. Jod.

$C_3H_8O_2S$ (108.12). Ber. S 29.65. Gef. S 29.54, 29.58.

c) Aus α -Monobromhydrin und Kaliumthioacetat: Rheinboldt und Tetsch⁶) hatten bei der Darstellung von Monothioglycerin keinen Erfolg.

Sie setzten α -Monochlorhydrin mit Natriumsulfhydrat in Alkohollösung um und zeigten mit Hilfe der empfindlichen Thionitritreaktion¹⁷), daß Mercaptan gebildet wurde. Bei Zusatz von Bleiacetat zu der sauer gemachten und von Schwefelwasserstoff befreiten Reaktionslösung erhielten sie jedoch keine Fällung von Pb-Mercaptid und nahmen daher an, daß sich kein Monothioglycerin gebildet hatte. Dieser Schluß war jedoch nicht berechtigt, denn es hat sich bei meinen Untersuchungen gezeigt, daß das Bleisalz des α -Monothioglycerins eigentümlicherweise in Wasser leicht löslich ist. Rheinboldt und Tetsch zeigten aber, daß man durch Destillation der Reaktionsmischung kein Monothioglycerin isolieren konnte, und vermutlich kann man nach diesem Verfahren

¹⁴) B. Sjöberg, B. **74**, 64 [1941], u. Dissertat., Lund 1941.

¹⁵) Die Schwefelanalyse wurde nach Grote-Krekeler ausgeführt (W. Grote u. H. Krekeler, Angew. Chem. **46**, 106 [1933]; L. Ramberg u. B. Bäcklund, Svensk kem. Tidskr. **51**, 101 [1939]).

¹⁶) Schwefel als SH-Gruppe gebunden.

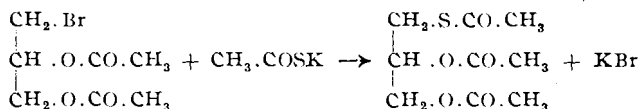
¹⁷) H. Rheinboldt, B. **60**, 184 [1927].

Monothioglycerin gar nicht herstellen. (Dagegen hat A. Baroni¹⁸⁾ α -Monoselenoglycerin aus α -Monobromhydrin und NaSeH dargestellt.) Wahrscheinlich bilden sich bei der Synthese nur geringe Mengen Monothioglycerin. In der alkalischen Natriumsulfhydratlösung zerfällt das Monochlorhydrin schnell, und das gebildete Glycid reagiert, da Schwefelwasserstoff sich nicht im Überschuß vorfindet, unter Sulfidbildung und Polymerisation.

Rheinboldt und Tetsch prüften eine Anzahl anderer Verfahren bei den Versuchen zur Darstellung von Thioglycerin. So setzten sie Halogenhydrin mit Ammoniumthiocarbamat nach v. Braun¹⁹⁾ und mit Natriumsulfocarbonat nach der von A. Husemann²⁰⁾ entdeckten und von P. Frasseti²¹⁾ ausgearbeiteten Methode um. Ferner untersuchten sie die Umsetzung mit Thioharnstoff nach H. J. Backer und N. D. Dijkstra²²⁾. Diese sämtlichen Umsetzungen führten zu polymeren Produkten.

In der Umsetzung mit Kaliumthioacetat fand ich ein brauchbares Verfahren zur Darstellung von α -Monothioglycerin aus α -Halogenhydrin. Dieses scheint früher nur ausnahmsweise zur Anwendung gekommen zu sein. (Darstellung von Thioglycerinaldehyd von M. Gehrke und W. Kohler²³⁾.) Die Thioessigsäure ist eine ziemlich starke Säure mit $k = 4.7 \times 10^{-4}$ ²⁴⁾, deren Alkalisalze in wäßriger Lösung neutral reagieren und daher besonders geeignet für die Umsetzung mit Glycerinhalogenhydrinen sind.

Um das bei der Umsetzung gebildete Acetyl- α -monothioglycerin von der Reaktionslösung trennen zu können, wurde als Ausgangssubstanz β , γ -Diacetyl- α -monobromhydrin verwendet. Dieses wurde mit Kaliumthioacetat in alkohol. Lösung umgesetzt.



Das gebildete α , β , γ -Triacetyl- α -monothioglycerin wurde mit Wasser gefällt. Es konnte leicht durch Vakuumdestillation von dem nicht umgesetzten Bromid getrennt werden. In reinem Zustand ließ es sich nicht darstellen.

Durch Alkohololyse der Triacetylverbindung wurde α -Monothioglycerin erhalten. Diese Methode, α -Monothioglycerin aus α -Monobromhydrin darzustellen, ist unleugbar komplizierter als die beiden vorher beschriebenen und gibt schlechtere Ausbeute. Sie kann aber von Bedeutung sein für die Darstellung von β -Monothioglycerin.

Das α -Monobromhydrin wurde aus Glycerin und Bromwasserstoff hergestellt. Das auf diese Weise dargestellte Bromhydrin enthielt in Übereinstimmung mit Laudon²⁵⁾ 6.4% β -Monobromhydrin²⁶⁾. Das Monobromhydrin wurde deswegen mit Aceton kondensiert. Das Acetonmonobromhydrin

¹⁸⁾ C. 1938 II, 1760.

¹⁹⁾ B. 35, 3368 [1902]; 42, 4568 [1909].

²⁰⁾ A. 123, 83 [1862].

²¹⁾ B. 38, 491 [1905].

²²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 290 [1932].

²³⁾ B. 64, 2696 [1931].

²⁴⁾ W. Ostwald, Ztschr. physik. Chem. 3, 170 [1889].

²⁵⁾ Dissertat. Lund 1937, S. 29.

²⁶⁾ Durch Titration mit Bleitetraacetat nach Criegee (B. 64, 260 [1931]) ausgeführt). Reaktionszeit — 12 Stunden. Eine ausführliche Untersuchung über diese Analysenmethode ist von mir vorgenommen und vor kurzem beschrieben worden (Svensk. kem. Tidskr. 53, 390 [1941].)

wurde hydrolysiert; das erhaltene Monobromhydrin enthielt 99.7% α -Monobromhydrin.

α -Monobromhydrin wurde nach Laudon aus Glycerin und Bromwasserstoff dargestellt. Die Substanz wurde mit einem Smith-Aufsatz destilliert. Sdp.₂ 106—106.5°.

0.25605 g Sbst.: 0.3095 g AgBr. — 0.0799 g Sbst.: 9.6 ccm 0.1005-*n*. Pb(OAc)₄²⁶.
C₃H₇O₂Br (154.98). Ber. Br 51.57. Gef. Br 51.44. — 93.6% α -Monobromhydrin.

83 g dieses Monobromhydrins wurden in 200 ccm trockenem Aceton gelöst und unter Eiskühlung eine Mischung von 30 g Phosphorpenoxyd und 100 g Sand zugesetzt. Während des Zusatzes, der 45 Min. dauerte, wurde die Temperatur der Reaktionsmischung unter 5° gehalten. Die Acetonlösung wurde durch mehrstündiges Schütteln mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Bei 10 mm und 60° destillierten 73 g Acetonmonobromhydrin. Ausb. 70%. Das Acetonmonobromhydrin wurde mit dem gleichen Volumen 1-*n*. Schwefelsäure unter Umschütteln so lange erwärmt, bis eine homogene Lösung erhalten wurde. Die Schwefelsäure wurde darauf durch Schütteln der Lösung mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach Abfiltrierung des Bariumsulfats und des Bariumcarbonats wurde das Filtrat im Vak. destilliert. Das α -Monobromhydrin wurde 2-mal mit einem Smith-Aufsatz destilliert. Sdp._{0.5} 85°. n_D^{20} 1.5190.

0.2026 g Sbst.: 0.2453 g AgBr. — 0.0937 g Sbst.: 12.00 ccm 0.1005-*n*. Pb(OAc)₄.
C₃H₇O₂Br (154.98). Ber. Br 51.57. Gef. Br 51.53. — 99.7% α -Monobromhydrin.

β , γ -Diacetyl- α -monobromhydrin: 78.3 g (0.505 Mol.) α -Monobromhydrin wurden unter Wasserkühlung mit 90 g Acetylchlorid in kleinen Anteilen versetzt. Die Reaktionsmischung wurde sodann auf dem Wasserbad auf 80° erhitzt. Bei der Vakuumdestillation wurden 75.6 g β , γ -Diacetyl- α -monobromhydrin erhalten. Ausb. 63%. Die Umdestillation erfolgte mit Aufsatz nach Smith.

Sdp._{1.0} 88—90°, d_{20} 1.4424, n_D^{20} 1.4579, n_D^{20} 1.4605, n_D^{20} 1.4668, n_D^{20} 1.4719, Mol.-Refr._D 45.43. Ber. 45.60.

0.3315, 0.3446 g Sbst.: 15.20, 16.38 ccm 0.0998-*n*. AgNO₃. 1.21, 1.83 ccm 0.1002-*n*. NH₄SCN.

C₇H₁₁O₄Br (239.01). Ber. Br 33.44. Gef. Br 33.66, 33.67.

α , β , γ -Triacetyl- α -monothioglycerin: 48 g (0.2 Mol) β , γ -Diacetyl- α -monobromhydrin wurden mit einer Lösung von 19 g (0.25 Mol) Thioessigsäure und der äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Mit 200 ccm Wasser wurde ein Öl gefällt, welches im Vak. destilliert wurde. Sdp._{1.8} 130—136°. 25.7 g (55% Ausb.) unreines, aber bromidfreies α , β , γ -Triacetyl- α -monothioglycerin.

0.19345 g Sbst.: 14.00 ccm 0.1269-*n*. NaOH.

C₉H₁₄O₅S (234.17). Ber. S 13.69. Gef. S 14.72.

α -Monothioglycerin: 25 g α , β , γ -Triacetyl- α -monothioglycerin wurden in 150 ccm 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol gelöst und 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Bei der folgenden Destillation bei 100—105° und 1 mm wurden 9.4 g α -Monothioglycerin erhalten. Ausb. 82%. Das α -Monothioglycerin war gelb und wurde daher in Wasser gelöst und die wäßr. Lösung dreimal mit Äther extrahiert. Die wäßr. Lösung wurde im Vak. destilliert. Sdp.₁ 100—101°, d_{20} 1.2459, n_D^{20} 1.5270.

0.1452, 0.1273 g Sbst.: 12.88, 11.30 ccm 0.1039-*n*. Jod.

C₃H₈O₂S (108.12). Ber. S 29.65. Gef. S 29.55, 29.57.

Farbloses, ziemlich viscoses Öl mit schwachem Geruch. Hygroskopisch, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Wasser. Das α -Monothioglycerin ist als Mercaptan eine schwache Säure, K_a 2.2×10^{-10} .

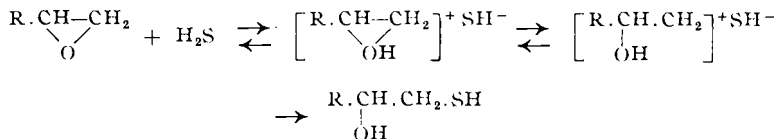
Im folgenden sind die physikalischen Konstanten für die nach den beschriebenen Verfahren dargestellten α -Monothioglycerine angegeben.

Tafel 1.

Darstellungsmethode	Sdp.	d_{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	Mol.- Refr. _D	At.- Refr. _D ber. für S
Aus Glycinglycid und Schwefelwasserstoff ...	95° bei 0.9 mm	1.2459	1.5238	1.5271	1.5352	1.5419	26.68	7.58
Aus Glycinglycid und Thioessigsäure	97° bei 0.9 mm	1.2457		1.5268			26.68	7.58
Aus α -Monobromhydrin und Kaliumthioacetat .	100—101° bei 1 mm	1.2459		1.5270			26.68	7.58
Aus Aceton- α -monochlorhydrin und Kaliumdisulfid ⁹⁾	112° bei 3 mm	1.2455		1.5268			26.68	7.58

Aus der Tafel geht hervor, daß die physikalischen Konstanten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen: nach allen Verfahren wird α -Monothioglycerin erhalten.

Die Reaktionsmechanismen bei der Addition von Schwefelwasserstoff und Thioessigsäure dürften wesentlich verschieden sein. H. Ohle und W. Mertens²⁷⁾, welche zuerst Schwefelwasserstoff an den Äthylenoxydring in alkalischer Lösung addierten, formulieren die Reaktion folgendermaßen:



Als Stütze führen sie u. a. an, daß es R. Voulliéme²⁸⁾ geglückt ist, Monoaceton-6-thio-*d*-glucose durch Addition von Schwefelwasserstoff an 5,6-Anhydromonoaceton-glucose in Pyridinlösung darzustellen. Diese Reaktion verläuft jedoch sehr schlecht, und obenstehendes Reaktionsschema erklärt nicht die stark erhöhte Reaktionsneigung in alkalischer Lösung.

Um möglicherweise Klarheit über den Reaktionsverlauf zu gewinnen, untersuchte ich die Addition von α -Monothioglycerin an Epichlorhydrin. Eine stickstoffgesättigte Lösung in Wasser, welche 0.01-*n*. in bezug auf α -Monothioglycerin und 0.02-*n*. in bezug auf Epichlorhydrin war, wurde in einem Thermostaten bei 20° aufbewahrt. In bestimmten Zeitabschnitten wurden 100 ccm der Reaktionslösung mit schnell ablaufenden Pipetten in einen Überschuß von Jod hineinpipettiert und die Probe mit 0.1-*n*. Thiosulfat zurücktitriert. Eine Verminderung der Konzentration des α -Monothioglycerins während des Versuchsverlaufs konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Noch nach 6 Stdn. war der Jodverbrauch der Reaktionslösung innerhalb der Versuchsfehler derselbe. Die Addition von α -Monothioglycerin an Epichlorhydrin in eigensaurer Lösung verläuft offenbar sehr langsam. Der Versuch wurde wiederholt aber mit einer Lösung, die 0.01-*n*. in bezug auf HCl war. Auch in diesem Falle konnte keine Addition von Thioglycerin nachgewiesen werden.

Die Addition in alkalischer Lösung wurde auf folgende Weise ausgeführt: In 700 ccm stickstoffgesättigtem Wasser wurden etwa 1.5 g α -Monothioglycerin gelöst. 100 ccm der Lösung wurden mit 0.1-*n*. Jod titriert, und zu der rückständigen Lösung wurde die dem Thioglycerin äquivalente Menge 0.1-*n*. Natronlauge zugesetzt. Während

²⁷⁾ B. 68, 2176 [1935].

²⁸⁾ Dissertat. Berlin 1933.

des ganzen Versuches wurde in die Lösung sauerstoff-freier Stickstoff eingeleitet. In einem anderen Kolben wurde eine ebenfalls stickstoffgesättigte Lösung aufbewahrt, die etwa 0.04-n. in bezug auf Epichlorhydrin war. In einen Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm wurden 50 ccm dieser Epichlorhydrinlösung und bei der Zeit $t = 0$ 50 ccm von der alkalischen α -Monothioglycerinlösung pipettiert. Bei der Zeit $t = t$ wurde die Reaktion durch Zusatz von 8 ccm 0.2-n. Salzsäure abgebrochen und die Probe unmittelbar mit 0.1-n. Jod titriert. Trotz Einleiten von Stickstoff wurde die Vorratslösung von Thioglycerin während des Versuchsverlaufes etwas oxydiert. Der Titer der Lösung wurde deshalb unmittelbar vor jeder Probenahme bestimmt. In nachfolgender Tafel sind die Meßresultate angeführt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind für eine bimolekulare Reaktion zwischen Epichlorhydrin und α -Monothioglycerin-Ion berechnet worden. Temperatur 20° 29).

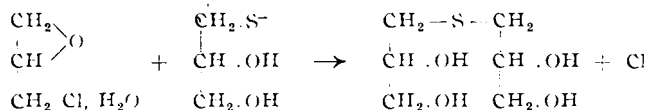
$$C = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \cdot a = \text{Konz. Mercaptid (Mol/l)}. \quad b = \text{Konz. Epichlorhydrin.}$$

$x = \text{Konz. umgesetzt. Mercaptid} \approx \text{Zeit in Min.}$

Tafel 2.
b = 0.01882

t	a	x	%	C
1	0.00808	0.00196	24.3	15.6
1.5	0.00765	0.00261	34.1	16.0
2	0.00758	0.00317	41.8	15.9
3	0.00795	0.00429	54.0	15.9
3.8	0.00707	0.00437	61.8	15.6
4.5	0.00739	0.00497	67.3	15.7
Mittelwert				15.8

Es wurden innerhalb der Versuchsfehler konstante binomolekulare Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten. Die Reaktion kann auf folgende Weise schematisch geschrieben werden:



Das von Ohle und Mertens angegebene System läßt sich nicht auf diese Addition in alkalischer Lösung anwenden und vermutlich wohl auch nicht auf die angeführte Schwefelwasserstoffaddition. Dagegen kann möglicherweise die Reaktion zwischen dem Äthylenoxydring und Schwefelwasserstoff oder Thioessigsäure in eigensaurer Lösung gemäß diesem Schema verlaufen. Diese Reaktion erfolgt wohl langsam, aber bei hohen Konzentrationen oder gar bei Abwesenheit von Lösungsmitteln (Addition von Thioessigsäure an Glyceringlycid) kann dieselbe mit bemerkenswerter Geschwindigkeit verlaufen.

Bemerkenswert ist, daß der Schwefel bei beiden Additionen, sowohl den eigensauren als auch alkalischen, in α -Stellung addiert wird, d. h. es wird dieselbe Kohlenstoff-Sauerstoffbindung im Äthylenoxydring gesprengt. Die Frage, ob unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verschiedene Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen im Äthylenoxydring gesprengt werden, ist seit langem Gegenstand von Diskussionen²⁹⁾ gewesen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition von Monothioglycerin an Epichlorhydrin für α - und β -Monothioglycerin verschieden ist.

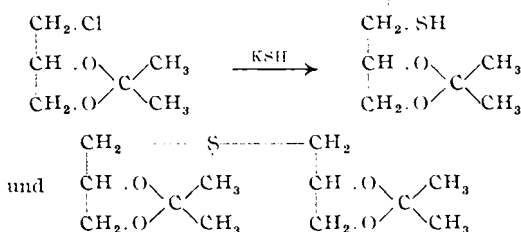
²⁹⁾ Wenn im folgenden nichts anderes angegeben wird, sind die Messungen bei 20° ausgeführt.

³⁰⁾ G. Wode, Dissertat. Lund 1936, S. 17.

Wenn dies der Fall ist, dürfte eine kinetische Analyse³¹⁾ die Bestimmung der Zusammensetzung der Isomerenmischung ermöglichen.

Die Acetonverbindungen des α -Monothioglycerins.

Bei der Synthese von α -Monothioglycerin über Aceton- α -monothioglycerin⁵⁾ wurde letzteres durch Umsetzung von Aceton- α -monobromhydrin und Kaliumsulfhydrat dargestellt. Diese Synthese wurde später in größerem Maßstab mit Aceton- α -monochlorhydrin als Ausgangsmaterial wiederholt. Es wurden β - γ -Aceton- α -monothioglycerin und als Nebenprodukt Diacetondiglycerin- α - α' -sulfid gebildet.



Beide Substanzen wurden durch Destillation gereinigt. Die physikalischen Konstanten sind in der Tafel 3 angeführt.

β - γ -Aceton- α -monothioglycerin: Auf 4 Sodawasserflaschen wurden 301 g (2 Mol) Aceton- α -monochlorhydrin und eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von 224 g (4 Mol) Kaliumhydroxyd in 700 ccm Wasser verteilt. Die Flaschen wurden im Wärmeschrank bei einer Temperatur von 100° gedreht. Nach 9 Stdn. explodierte eine der Flaschen. Die Erhitzung wurde abgebrochen, die Ölschichten in den 3 übrigen mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Natronlauge geschüttelt. Das gebildete Mercaptan löste sich im Alkali, und in der Ätherlösung verblieben das nicht umgesetzte Aceton- α -monochlorhydrin und gebildetes Sulfid. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden 19 g Acetonchlorhydrin (Sdp.₂₀ 58°, n_D²⁰ 1.4358) und 27 g eines Destillationsrückstandes (Diacetondiglycerinsulfid) (s. u.) erhalten.

Die alkalische Wasserschicht wurde mit Eisessig sauer gemacht. Hierbei wurde das Acetonthioglycerin als Öl abgeschieden, welches in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden bei 54–57° und 5 mm 108 g β - γ -Aceton- α -monothioglycerin (49% d. Th.) erhalten. Es wurde mit Aufsatz nach Smith, Modell A mit Wasserinnenkühlung, (1 Tropfen/2 Sek.) umdestilliert.

0.2010, 0.1433 g Sbst.: 13.61, 9.69 ccm 0.1000-*n*. Jod.

C₆H₁₂O₂S (148.15). Ber. S 21.64. Gef. S 21.71, 21.68.

Diacetondiglycerin- α - α' -sulfid: Der bei der beschriebenen Synthese erhaltene Destillationsrückstand wurde im Vakuum in einem Claisen-Kolben destilliert. Es wurden 18 g Diacetondiglycerinsulfid, Sdp._{3,5} 145–153°, erhalten. Ausb. auf Acetonchlorhydrin berechnet 9.2%. Das Sulfid wurde 2-mal mit einem Widmer-Aufsatz umdestilliert.

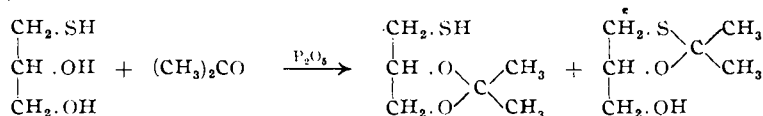
0.0329 g Sbst.: 0.0661 g CO₂, 0.02485 g H₂O. --- 0.1753, 0.16865 g Sbst.: 13.25, 12.76 ccm 0.1014-*n*. NaOH.

C₁₂H₂₂O₄S (262.2). Ber. C 54.92, H 8.46, S 12.23. G.f. C 54.8, H 8.45, S 12.2), 12.3).

Das Aceton- α -monothioglycerin wurde auch durch Kondensation von α -Monothioglycerin mit Aceton dargestellt. Als Kondensationsmittel wurde

³¹⁾ L. Smith, Ztschr. physik. Chem. **95**, 69 [1920]; L. Smith u. J. Lindberg, B. **61**, 1709 [1928].

nach L. Smith und J. Lindberg³²⁾ Phosphorpentoxyd verwendet. Es wurde eine Isomerenmischung erhalten, die zu 35% aus β . γ -Aceton- α -monothioglycerin und zu 65% aus α . β -Aceton- α -monothioglycerin bestand. Die erste Verbindung wurde aus der Isomerenmischung mit Natronlauge extrahiert, und aus dem Rückstand wurde reines α . β -Aceton- α -monothioglycerin erhalten.



Daß eine α . β - und nicht eine α . γ -Acetonverbindung vorlag, ging aus einer spektrographischen Untersuchung hervor³³⁾. In Tafel 3 werden die physikalischen Konstanten der dargestellten Acetonverbindungen angeführt.

Tafel 3.

Substanz	Sdp.	d_{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	n_D^{20}	Mol.-Refr. _D	At.-Refr. _D für S
β . γ -Aceton- α -monothioglycerin	46—47° bei 3 mm	1.0654		1.4651			38.45	7.46
α . β -Aceton- α -monothioglycerin	58—60° bei 0.8 mm	1.1232	1.4957	1.4987	1.5060	1.5121	38.70	7.82
Diacetondiglycerin-sulfid	126° bei 1.3 mm	1.0920	1.4707	1.4732	1.4794	1.4843	67.38	7.59

α . β -Aceton- α -monothioglycerin: 15 g α -Monothioglycerin wurden in 75 ccm trockenem Aceton gelöst und unter Eiskühlung 8 g Phosphorpentoxyd, gemischt mit 25 g Sand, zugesetzt. Nach Neutralisieren mit geglühtem Kaliumcarbonat wurde die Lösung in einem Claisen-Kolben destilliert. Sdp.₁₂ 95—105°. 16 g = 78% d. Theorie. n_D^{20} 1.4860.

0.1400 g Stbst.: 3.21 ccm 0.1037-n. Jod.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (148.15). Ber. S 21.64. Gef. S 7.62.

Die Isomerenmischung bestand zu 35% aus dem jodverbrauchenden β . γ -Aceton- α -monothioglycerin. Um dieses zu entfernen, wurde das Öl mit einer Lösung von 18.5 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser geschüttelt. Das Mercaptan ging dabei in Lösung; der unlösliche Teil des Öles wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation mit Widmer-Aufsatz wurde reines α . β -Aceton- α -monothioglycerin erhalten.

0.0801, 0.1027 g Stbst.: 8.47, 10.91 ccm 0.1269-n. NaOH.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (148.15). Ber. S 21.64. Gef. S 21.51, 21.61.

Die Substanz verbrauchte kein Jod.

Die physikalischen Konstanten der beiden isomeren Aceton- α -monothioglycerine wurden unmittelbar nach der Destillation bestimmt, da beide Stoffe Neigung zeigten, sich teils ineinander, teils in Verbindungen mit höherem Molekulargewicht umzulagern.

Etwa 1 Monat altes β . γ -Aceton- α -monothioglycerin wurde mit Natronlauge geschüttelt. Das Ungelöste wurde mit Äther extrahiert und destilliert. Sdp.₃ 78—82°.

³²⁾ B. 64, 505 [1931].

³³⁾ Wird später mitgeteilt werden.

d_{20} 1.1249, n_D^{20} 1.4972. Die Substanz verbrauchte kein Jod, und aus den Analysen und den physikalischen Konstanten geht hervor, daß sie aus α - β -Aceton- α -monothioglycerin bestand.

0.2624 g Sbst.: 0.4078 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (148.15). Ber. S 21.64. Gef. S 21.35.

Nach 2 Jahren wurde die Substanz von neuem untersucht. Sie wurde im Vak. in einem Claisen-Kolben destilliert, und das erhaltene Destillat (wobei ein ganz großer, nicht destillierbarer Rest erhalten wurde) hatte folgende physikalischen Konstanten: $\text{Sdp}_{1.5}$ 80—84°, d_{20} 1.1157, n_D^{20} 1.4924.

0.09505, 0.11265 g Sbst.: 12.55, 14.91 ccm 0.1014-*n*. NaOH. — 0.1744 g Sbst.: 5.05 ccm 0.1024-*n*. Jod.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (148.15). Ber. S 21.64. Gef. S 21.46, 21.51.

Der Jodverbrauch zeigte, daß β - γ -Aceton- α -monothioglycerin wiedergebildet wurde. Die Werte für die physikalischen Konstanten liegen in Übereinstimmung dazu zwischen den Werten für die reinen Isomeren.

α - β -Dithioglycerin.

a) Darstellung aus α - β -Dibromhydrin und Natriumsulfhydrat: α - β -Dithioglycerin konnte aus α - β -Dibromhydrin und Natriumsulfhydrat nach der von Rheinboldt und Tetsch⁶⁾ für die Herstellung von α - γ -Dithioglycerin angegebenen Methode dargestellt werden.

Es war ein farbloses Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, aber ziemlich schwer löslich in Wasser.

$\text{Sdp}_{1.7}$ 91.5—92°, d_{20} 1.2415, n_D^{20} 1.5698, n_D^{20} 1.5741, n_D^{20} 1.5845, n_D^{20} 1.5934, Mol.-Refr._D 33.01, At.-Refr._D für S 7.72.

46 g Natrium wurden in 900 ccm absol. Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Bei 60—65° wurden langsam unter Umrühren 109 g ($1/2$ Mol) α - β -Dibromhydrin zugesetzt. Das Zusetzen dauerte 1 Stunde. Nach Abkühlung wurde unter Umrühren mit 90 g Eisessig sauer gemacht. Ausgefälltes Natriumbromid und Natriumacetat wurden abfiltriert und der ganze Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd vertrieben. 1 ccm der 960 ccm betragenden Lösung verbrauchte 3.60 ccm 0.1-*n*. Jod, einer Ausbeute von 35% entsprechend.

75 g Quecksilbercyanid, in 300 ccm Methylalkohol gelöst, wurden zugesetzt und eine kräftige weiße Fällung von Quecksilbermercaptid erhalten. Diese wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Dann wurde das Mercaptid in Pyridin gelöst und von neuem mit Wasser ausgefällt. Nach dieser Umfällung wurde es abfiltriert, mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und mehrere Tage im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute von auf diese Weise gereinigtem Quecksilbermercaptid betrug 37 g = 23% d. Theorie. Das α - β -Dithioglycerinmercaptid war schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Aceton; leicht löslich in Pyridin. Beim Erhitzen auf etwa 200° fand Zersetzung statt.

32.2 g (0.1 Mol) Quecksilbermercaptid wurden in 200 ccm trockenem Methylalkohol aufgeschlämmt und das Quecksilbersulfid durch 10 stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach Abfiltrieren des Quecksilbersulfids wurde die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und in einem Claisen-Kolben destilliert. Bei 0.8 mm und 82—84° destillierten 7.4 g α - β -Dithioglycerin. Ausb. 60%. Redestillation mit kleinem Widmer-Aufsatz.

0.0435 g Sbst.: 0.0461 g CO_2 , 0.0253 g H_2O . — 0.14105 g Sbst.: 22.52 ccm 0.1005-*n*. Jod.
 $\text{C}_3\text{H}_8\text{OS}_2$ (124.18). Ber. C 28.99, H 6.49, S 51.63. Gef. C 28.9, H 6.51, 51.44.

Bei der Jodtitration fiel das gebildete Disulfid als weißes, polymeres Produkt aus.

b) Darstellung aus α,β -Dibromhydrin und Kaliumthioacetat: Entsprechend der Darstellung von α -Monothioglycerin war es möglich, α,β -Dithioglycerin durch Umsetzung von α,β -Dibromhydrinacetat mit Kaliumthioacetat in Alkohol herzustellen.

Diese Synthese von α,β -Dithioglycerin wurde nur in kleinem Maßstabe ausgeführt. Sie dürfte jedoch vorteilhafter als die vorhergehende Synthese mit Natriumsulphydrat sein, da sie eine wesentlich bessere Ausbeute ergibt. Auch das α,γ -Dithioglycerin (s. u.) dürfte durch Umsetzung von α,γ -Dihalogenhydrinacetat mit Kaliumthioacetat zu erhalten sein.

Das α,β -Dibromhydrin wurde durch Addition von Brom an Allylalkohol dargestellt³⁴⁾ und mit Acetylchlorid acetyliert.

Physikalische Konstanten des dargestellten α,β -Dibromhydrinacetats: Sdp._{0.2} 51°, d_{20} 1.8368, n_D^{20} 1.5074, n_D^{25} 1.5108, n_D^{30} 1.5189, n_D^{35} 1.5259. Ber. Mol.-Refr._D 42.47. Gef. Mol.-Refr._D 42.38.

0.2083, 0.1580 g Sbst.: 0.3006, 0.2288 g AgBr.

$C_3H_5O_2Br_2$ (259.90). Ber. Br 61.50. Gef. Br 61.42, 61.63.

26.0 g (0.1 Mol) Dibromhydrinacetat und $\frac{1}{3}$ Mol Kaliumthioacetat (25.4 g Thioessigsäure und die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd) wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung 8 Stdn. auf 60° erwärmt. Mit 250 ccm Wasser wurde ein Öl ausgefällt, welches im Vak. destilliert wurde. Bei 0.6 mm und 125—130° destillierten 12.0 g α,β,γ -Triacetyl- α,β -dithioglycerin.

0.2394 g Sbst.: 0.4668 g BaSO₄.

$C_9H_{14}O_4S_2$ (250.23). Ber. S 25.62. Gef. S 26.79.

8.5 g α,β,γ -Triacetyl- α,β -dithioglycerin wurden in 50 ccm 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol (absol.) gelöst und 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Der Methylalkohol wurde abdestilliert und der Destillationsrückstand mit 20 ccm 1-n. Natronlauge einige Stunden geschüttelt. Aus der alkalischen Wasserschicht wurde alles Wasser unlösliche mit Äther entfernt und nach dem Ansäuern mit Eisessig das freigemachte α,β -Dithioglycerin mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Claisen-Kolben destilliert. 2.8 g = 66% d. Theorie. Sdp._{0.5} 83°, n_D^{20} 1.5734.

0.1076, 0.1143 g Sbst.: 16.55, 17.57 ccm 0.1039-n. Jod.

$C_3H_8OS_2$ (124.18). Ber. S 51.63. Gef. S 51.23, 51.20.

α,γ -Dithioglycerin:

Versuche, α,γ -Dithioglycerin durch Umsetzung von α,γ -Dichlorhydrinacetat mit Kaliumxanthogenat darzustellen, glückten ebensowenig wie die entsprechende Synthese von α,β -Dithioglycerin. Stattdessen wurde α,γ -Dithioglycerin aus α,γ -Dichlorhydrin durch Umsetzung mit Natriumsulphydrat nach Rheinboldt und Tetsch dargestellt.

In 675 ccm absol. Alkohol wurden 34.5 g (1.5 Mol) Natrium aufgelöst und Schwefelwasserstoff bis zur vollen Sättigung eingeleitet. Im Verlaufe von 45 Min. wurden unter kräftigem Rühren 51.6 g (0.4 Mol) α,γ -Dichlorhydrin zugesetzt. Temperatur 60—65°. Nach Abkühlung wurde die Lösung unter Turbinieren mit 60 ccm Eisessig sauer gemacht. Das ausgefällte Salz wurde abfiltriert und der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlendioxyd vertrieben. 1 ccm der 612 ccm betragenden Lösung verbrauchte 4.99 ccm 0.1-n. Jod, einer Ausbeute von 38% an α,γ -Dithioglycerin entsprechend. 65 g Quecksilbercyanid, in 250 ccm Methylalkohol gelöst, wurden unter Umrühren zugesetzt, wobei weißes Quecksilbermercaptid ausfiel. Dieses wurde abfiltriert, gewaschen und aus

³⁴⁾ E. Biilmann, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 215 [1900].

400 ccm Pyridin umkrystallisiert. Die Ausbeute an umkrystallisierten, reinen α - γ -Dithioglycerin-Quecksilbermercaptiden betrug 24 g oder 19%, berechnet auf die angewandte Menge α - γ -Dichlorhydrin.

Die Synthese wurde auch mit etwa 95-proz. Alkohol ausgeführt. Die Jodtitration der sauer gemachten, von Schwefelwasserstoff befreiten Reaktionslösung zeigte jedoch, daß in diesem Falle die Ausbeute schlechter wurde, bei zwei verschiedenen Synthesen 28 bzw. 30%.

Das α - γ -Dithioglycerin-Quecksilbermercaptid bestand aus weißen Krystallen, welche unter Schwarzfärbung bei 190—190.5° sinterten (nach Rheinboldt und Tetsch Schmp. 185°).

0.1152, 0.18535 g Sbst.: 0.1665, 0.2696 g BaSO₄.

C₃H₆OS₂Hg (322.78). Ber. S 19.86. Gef. S 19.86, 19.99.

In eine Suspension von 31.7 g des Quecksilbermercaptids in 200 ccm absol. Methylalkohol wurde während 10 Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ausgefälltes Quecksilbersulfid wurde abfiltriert und die klare Methylalkohollösung noch weiter durch Schütteln mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation bei 0.7 mm und 71—72° wurden 7 g α - γ -Dithioglycerin erhalten. Umdestillation mit Widmer-Aufsatz. Ausb. 57%.

0.0537 g Sbst.: 0.05685 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.13165, 0.12095 g Sbst.: 21.01, 19.30 ccm 0.1005-n. Jod. — 0.11735 g Sbst.: 0.00 g AgCl.

C₃H₆OS₂ (124.18). Ber. C 28.99, H 6.49, S 51.63. Gef. C 28.9, H 6.50, S 51.42, 51.41.

In einer von den ausgeführten Synthesen wurde das α - γ -Dithioglycerin als Bleisalz durch Zusatz von 65 g Bleiacetat, gelöst in 100 ccm Wasser, gefällt. Das Bleimercaptid wurde abfiltriert und sorgfältig auf dem Saugfilter mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Darauf wurde es mit 125 ccm 5-n. Schwefelsäure in der Schüttelmaschine geschüttelt und das frei gemachte Thioglycerin mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. 11 g α - γ -Dithioglycerin wurden erhalten. Ausb. 22%, berechnet auf die angewandte Menge α - γ -Dichlorhydrin (52 g).

0.1028 g Sbst.: 16.37 ccm 0.1005-n. Jod.

C₃H₆OS₂ (124.18). Ber. S 51.63. Gef. S 51.31.

Bei der Jodtitration wurde eine klare Lösung erhalten.

Die letztere Synthese gab bessere Ausbeute als die vorhergehende. Eine Voraussetzung zur Gewinnung einer reinen Substanz ist jedoch ein besonders sorgfältiges Waschen des ausgefallten Bleimercaptids.

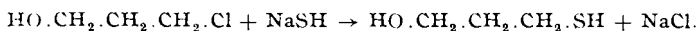
α - γ -Dithioglycerin war ein farbloses Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Sdp._{1.5} 82°, d₂₀ 1.2386, n_D²⁰ 1.5682, n_D²⁵ 1.5700, n_D³⁰ 1.5802, n_D³⁵ 1.5889, Mol.-Refr._D 32.89, At.-Refr._D für S 7.66.

Oxy- und Chlor-propylmercaptane.

γ -Oxy-propylmercaptan:

Das γ -Oxy-propylmercaptan ist früher von C. A. Rojahn und G. Lemme³⁵⁾ sowie von S. A. Karjala und S. M. McElvain³⁶⁾ durch Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Natriumsulfhydrat dargestellt worden.



Rojahn und Lemme erhielten 70—80% Ausbeute an γ -Chlor-propylmercaptan vom Sdp.₁₅ 85—90°, Karjala und McElvain 40—65% Ausbeute vom Sdp.₁₀ 81—82°. Außer den Siedepunkten sind keine physikalischen Konstanten angeführt.

³⁵⁾ C. 1926 I, 2571.

³⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2966 [1933].

Das Verfahren, Mercaptan durch Umsetzung zwischen Halogenverbindung und Alkalisulfhydrat herzustellen, hat gewisse Nachteile. Als Nebenprodukt wird immer Sulfid gebildet; zuweilen überwiegt diese Sulfidbildung vollständig. Ferner ist es schwer, durch Destillation die gebildeten Mercaptane von der nicht umgesetzten Halogenverbindung zu trennen, weil der Unterschied im Siedepunkt oft gering ist. Diese Schwierigkeit kann vermieden werden durch Umsetzung der Halogenverbindungen mit Alkalidisulfid anstatt mit Sulfhydrat, denn die Disulfide haben wesentlich höhere Siedepunkte als die Mercaptane. Aber auch in diesem Falle werden Monosulfid und außerdem Polysulfide gebildet, weshalb die Ausbeute kaum viel besser wird. Zur Reindarstellung des Mercaptans ist jedoch dieses letztere Verfahren vorzuziehen.

γ - γ' -Dioxy-dipropyldisulfid: 56 g (1 Mol) Kaliumhydroxyd wurden in 200 ccm Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurden noch weitere 56 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 100 ccm Wasser, zugesetzt und die ganze Lösung mit 32 g Schwefelblumen geschüttelt. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurden 63 g ($\frac{2}{3}$ Mol) Trimethylenchlorhydrin zugesetzt. Die Lösung wurde 3 Stdn. auf 50–60° erhitzt und sodann im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Bei der Destillation der Ätherlösung wurden bei 12 mm und 195–198° 36.2 g γ - γ' -Dioxy-dipropyldisulfid erhalten. Ausb. 60%. Das Disulfid wurde mit einem kleinen Vigreux-Aufsatz umdestilliert. Sdp._{0.8} 160°.

0.1142 g Sbst.: 19.28 ccm 0.1269-n. NaOH.

$C_6H_{14}O_2S_2$ (182.23). Ber. S 35.19. Gef. S 34.34.

γ -Oxy-propylmercaptan: 35.5 g γ - γ' -Dioxy-dipropyldisulfid wurden in einer Mischung von 150 ccm Alkohol und 125 ccm 5-n. Schwefelsäure gelöst und elektrolytisch mit Bleielektroden reduziert³⁷⁾. Die Stromdichte betrug 0.02 Amp/qcm. Es wurden 20% Stromüberschuß zugeführt. Nach der Reduktion wurde die Lösung mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit Bariumcarbonat geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und -carbonats wurde das Filtrat destilliert. Bei 1.2 mm und 80° destillierten 25.0 g γ -Oxy-propylmercaptan. Ausb. 70% d. Theorie. Umdestillation mit Aufsatz nach Smith.

Sdp._{0.8} 70°, d_{20} 1.0656, n_D^{20} 1.4920, n_D^{25} 1.4952, n_D^{30} 1.5031, n_D^{35} 1.5093, Mol.-Refr._D 25.22, At.-Refr._D für S 7.64.

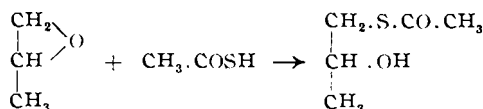
0.0311 g Sbst.: 0.0444 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.0776, 0.0902 g Sbst.: 8.06, 9.39 ccm 0.1039-n. Jod.

C_3H_8OS (92.12). Ber. C 39.08, H 8.75, S 34.80. Gef. C 38.9, H 8.78, S 34.60, 34.68.

β -Oxy-propylmercaptan.

Das β -Oxy-propylmercaptan scheint früher nicht dargestellt worden zu sein.

Durch Addition von Thioessigsäure an Propylenoxyd wurde S-Acetyloxypropylmercaptan in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Unter der Annahme, daß das Schwefelatom auch bei dieser Addition an den Äthylenoxydring in α -Stellung addiert wird, ergibt sich folgende Reaktion:



Ein geringer Teil des α -Acetyl- β -oxy-propylmercaptans wurde durch das Erhitzen in β -Acetyl- β -oxy-propylmercaptan, HS.CH₂.CH(O.CO.CH₃).CH₃,

³⁷⁾ Siehe E. Larsson, Svensk kem. Tidskr. 40, 149 [1928].

umgelagert. Die beiden Isomeren schienen ziemlich stabil zu sein und hätten vermutlich durch Destillation voneinander getrennt werden können. Die Isomerenmischung wurde jedoch direkt hydrolysiert.

Acetyl- β -oxy-propylmercaptan: 19.4 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Propylenoxyd und 25.4 g ($\frac{1}{3}$ Mol) Thioessigsäure wurden auf dem Wasserbad auf 60—70° erwärmt. An herauspipettierten Proben wurde der Jodverbrauch bestimmt. Nach 7-stdg. Erhitzen hatte dieser ein Minimum erreicht, um bei fortgesetztem Erhitzen wieder langsam anzusteigen. Das Erhitzen wurde abgebrochen und die Substanz in einem Claisen-Kolben destilliert. 38.7 g Acetyl- β -oxy-propylmercaptan wurden erhalten. Ausb. 87% d. Theorie. Sdp.₁₂ 80—100°.

0.0819 g Sbst.: 9.60 ccm 0.1269-n. NaOH. — 0.1481 g Sbst.: 1.75 ccm 0.1039-n. Jod. C₅H₁₀O₂S (134.14). Ber. S 23.90. Gef. S 23.84—23.94.

Aus den Analysen geht hervor, daß die Isomerenmischung hauptsächlich aus α -Acetyl- β -oxy-propylmercaptan bestand und 16.5% das jodverbrauchende Isomere β -Acetyl- β -oxy-propylmercaptan ausmachten.

β -Oxy-propylmercaptan: 38 g Acetyl- β -oxy-propylmercaptan wurden in 200 ccm 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol gelöst und 6 Stdn. auf 60° erhitzt. Bei der Destillation wurden bei 12 mm und 50—53° 22.3 g β -Oxy-propylmercaptan erhalten. Ausb. 85%. Das Mercaptan wurde mit einem Aufsatz nach Smith umdestilliert.

Farbloses Öl, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

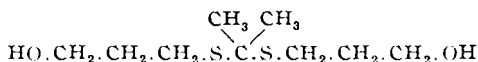
Sdp.₁₂ 51°, d₂₀ 1.0483, n_D²⁰ 1.4832, n_D¹⁵ 1.4862, n_D¹⁰ 1.4938, n_D⁵ 1.5001, Mol.-Refr._D 25.24 At.-Refr._D für S 7.66.

0.04865 g Sbst.: 0.0691 g CO₂, 0.03835 g H₂O. -- 0.1010, 0.1895 g Sbst.: 10.70, 19.98 ccm 0.1024-n. Jod.

C₃H₈OS (92.12). Ber. C 39.08, H 8.75, S 34.80. Gef. C 38.7, H 8.82, S 34.78, 34.61.

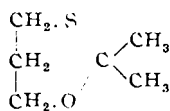
Acetonverbindungen der Oxypropylmercaptane.

Rojahn und Lemme³⁵⁾ geben an, daß sie aus γ -Oxy-propylmercaptan und Aceton das Aceton-di- $[\gamma$ -oxypropyl]-mercaptol dargestellt haben.

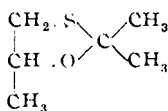


Als Kondensationsmittel verwendeten sie Zinkchlorid. Die gebildete Acetonverbindung konnte durch Destillation nicht gereinigt werden, weil sie sich beim Erhitzen zersetzte. Das gebildete Produkt war sicherlich eine Mischung von isomeren und polymeren Verbindungen. Weitere Mitteilungen über Acetonverbindungen von Oxypropylmercaptanen scheinen nicht vorzuliegen.

Die dargestellten γ - und β -Oxy-propylmercaptane wurden mit Aceton nach dem oben beschriebenen Verfahren von Smith und Lindberg in Gegenwart von Phosphorperoxyd kondensiert.



Aceton- γ -oxy-propylmercaptan



Aceton- β -oxy-propylmercaptan

Aceton- γ -oxy-propylmercaptan: 3.2 g γ -Oxy-propylmercaptan wurden in 20 ccm trockenem Aceton gelöst. Unter Eiskühlung wurden 2 g Phosphorpentoxyd, gemischt mit 6 g Sand, innerhalb 30 Min. zugesetzt. Die Acetonlösung wurde durch mehrstündiges Schütteln mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat neutralisiert. 1.9 g 41% d. Theorie.

0.0347 g Sbst.: 0.0693 g CO₂, 0.0284 g H₂O. — 0.1392 g Sbst.: 0.2450 g BaSO₄. — 0.1094 g Sbst.: 13.08 ccm 0.1269-n. NaOH. — 0.1428 g Sbst.: 0.25 ccm 0.1024-n. Jod.
C₆H₁₂OS (132.15). Ber. C 54.48, H 9.15, S 24.26. Gef. C 54.5, H 9.16, S 24.18, 24.32.

Aceton- β -oxy-propylmercaptan: Die Kondensation wurde wie oben beschrieben mit 6.5 g β -Oxy-propylmercaptan, in 50 ccm trockenem Aceton gelöst, 3.3 g Phosphorpentoxyd und 10 g Sand ausgeführt. Ausb. 5.1 g = 55% d. Theorie. Die Substanz wurde mit einem Widmer-Aufsatz umdestilliert.

0.03315 g Sbst.: 0.0661 g CO₂, 0.02715 g H₂O. — 0.23255, 0.2036 g Sbst.: 0.40995, 0.3585 g BaSO₄. — 0.0964 g Sbst.: 0.07 ccm 0.1024-n. Jod.

C₆H₁₂OS (132.15). Ber. C 54.48, H 9.15, S 24.26. Gef. C 54.4, H 9.16, S 24.22, 24.19.

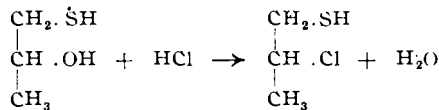
Die beiden isomeren Aceton-oxypropylmercaptane sind farblose Öle, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther.

Tafel 4.

Substanz	Sdp.	d ₂₀	d ₂ ²⁰	n _D ²⁰	n _B ²⁰	n _D ¹⁷	Mol.- Refr. _D	At.- Refr. _D für S
Aceton- γ -oxy-propylmercaptan	60° bei 12 mm	1.0291	1.4860	1.4888	1.4963	1.5019	37.05	7.70
Aceton- β -oxy-propylmercaptan	72° bei 80 mm 141° bei 761 mm	0.9782	1.4616	1.4645	1.4713	1.4769	37.31	7.96

β -Chlor-propylmercaptan³⁸⁾.

β -Chlor-propylmercaptan dürfte früher nicht dargestellt worden sein. Es wurde mittels des von G. M. Bennet³⁹⁾ angegebenen Verfahrens durch Behandeln von β -Oxy-propylmercaptan mit konz. Chlorwasserstoffsäure hergestellt.



β -Chlor-propylmercaptan zerfällt, wie Versuche zeigten, in wäßrig-alkalischer Lösung sowohl bei 20° als auch bei 0° sofort. Das Äquiv.-Gew. des β -Chlor-propylmercaptans konnte daher durch Titration einer alkohol. Lösung des Mercaptans mit Natronlauge bestimmt werden. Als Indicator wurde hierbei *p*-Nitrophenol angewendet. Die hohe Zerfallsgeschwindigkeit beruht offensichtlich darauf, daß die Sulphydrylgruppe und das Chloratom sich an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden. Auch das von Bennet dargestellte β -Chlor-äthylmercaptan zerfiel in alkalischer Lösung augenblicklich.

³⁸⁾ Die Darstellung des γ -Chlor-propylmercaptans ist früher beschrieben worden: B. Sjöberg, B. 74, 64 [1941].

³⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 119, 418 [1921]; 121, 2139 [1922].

8.5 g β -Oxy-propylmercaptan wurden in 35 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf dem Dampfbad $\frac{1}{4}$ Stde. erwärmt. Fast unmittelbar trübte sich die Lösung, und nach einigen Minuten hatte sich eine Ölschicht gebildet. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Wasser gewaschen. Dabei trübte sich die Ätherlösung. Sie wurde darauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Bei etwa 100 mm und 62° destillierten 7 g β -Chlor-propylmercaptan. Ausb. 69%.

Farbloses Öl, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer löslich in Wasser.

Sdp.₇₆₄ 125–125.5°, d_{20} 1.1062, n_D^{20} 1.4820, n_D^{30} 1.4852, n_D^{30} 1.4929, n_D^{30} 1.4994, Mol.-Refr._D 28.66, At.-Refr._D für S 7.74.

0.0385 g Sbst.: 0.0453 g CO₂, 0.02195 g H₂O. — 0.2099 g Sbst.: 0.2708 g AgCl. — 0.1048, 0.1308 g Sbst.: 9.23, 11.515 ccm 0.1024-*n*. Jod.

C₃H₇ClS (110.57). Ber. C 32.56, H 6.38, Cl 32.07, S 29.00.

Gef. „ 32.1, „ 6.38, „ 31.92, „ 28.91, 28.90.

0.1111 g Sbst. in Alkohol: 7.90 ccm 0.1269-*n*. NaOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 110.57. Gef. Äquiv.-Gew. 110.8.

3. Wilhelm Gruber: Dialdehyde des Phloroglucins und seiner Homologen.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. November 1941.)

Dialdehyde von Oxybenzolen sind bisher nur als Nebenprodukte der Reimer-Tiemannschen Synthese aufgefunden worden. Dagegen fehlen im Schrifttum Angaben über die Entstehung von Phenylendialdehyden bei der Einwirkung von Blausäure und Chlorwasserstoff auf die entsprechenden Phenole nach Gattermann.

In der vorliegenden Arbeit konnten Dialdehyde des Phloroglucins und einiger seiner Homologen bei der Gattermann-Reaktion nachgewiesen werden. Als in einer früheren Arbeit¹⁾ *C*-Äthyl-phloroglucin-aldehyd zu Vergleichszwecken nach Gattermann dargestellt wurde, ließ sich mittels kaltgesättigter Natrium-bicarbonat-Lösung aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes eine Verbindung abtrennen (Auszug Z), deren Analyse auf die Formel des *C*-Äthyl-phloroglucin-dialdehyds (I) stimmte. Die Konstitution von I wurde durch Reduktion nach Clemmensen nachgewiesen, bei der in ganz ausgezeichneter Ausbeute Äthyldimethylphloroglucin (II) entstand, das in seinen Eigenschaften und Analysenwerten mit diesem übereinstimmte.

Nach der Einwirkung von wasserfreier Blausäure und HCl auf gut getrocknetes Phloroglucin war kein Dialdehyd abzutrennen. Analog den Löslichkeitsverhältnissen des Resorcin-dialdehyds lag die Vermutung nahe, daß auch Phloroglucin-dialdehyd (III) in Benzol leichter löslich sei, als der Monoaldehyd. Ich habe nun versucht, den Dialdehyd unter den etwas schärferen Bedingungen mit Zinkeyanid und HCl darzustellen. Durch Ausziehen mit heißem Benzol und Abkühlen konnten Krystalle erhalten werden, die sich sehr leicht reinigen ließen und nach der Analyse den gesuchten Dialdehyd III vorstellten.

¹⁾ E. Späth u. W. Gruber, B. **74**, 1492 [1941].