

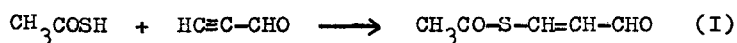
3-ACETYLMERCAPTO-ACROLEIN

Lothar Beyer und Günther Schöne

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR.

(Received in Germany 25 February 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

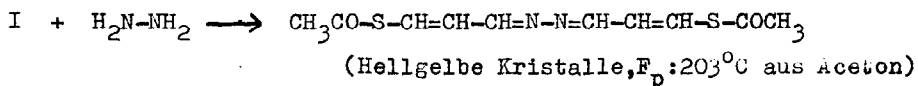
Wir fanden, daß Propargylaldehyd¹⁾ in Dioxan mit Thioessigsäure im Molverhältnis 1:1 unter Bildung des Monoadduktes 3-Acetylmercapto-prop-en-(2)-al-(1) (I) reagiert:



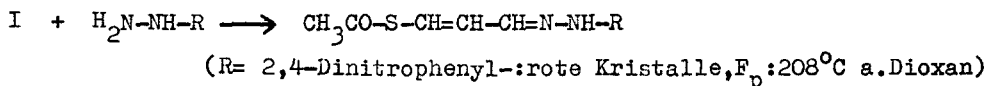
Die reaktionsfähige Dreifachbindung des Propargylaldehydes wird dabei an die Mercaptogruppierung angelagert²⁻⁸⁾.

Das Massenspektrum der Verbindung (I) ergab das erwartete Molekulargewicht von 130; die wichtigsten Fragmente hatten die Masse 43 bzw. 87. Das Molekül spaltet bevorzugt die Acetylgruppe ab. Die für die chromophore Gruppe C=C-S-C=O charakteristische Absorptionsbande bei 277 nm ($\epsilon=6293$) entspricht der vergleichbarer Verbindungen⁹⁾. Auch das IR-Spektrum steht in Einklang mit der Struktur von (I).

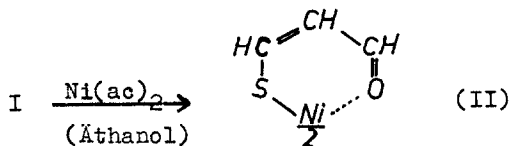
(I) bildet mit Hydrazinhydrat das Azin



und mit Phenylhydrazinen Hydrazone folgenden Typs:



Nickel(II)-azetat reagiert bei milden Bedingungen in alkoholischer Lösung mit der Verbindung (I). Die Acetylgruppe wird unter Einfluß des Metallions abgespalten und aus der Lösung scheidet sich das 2:1-Nickelchelate des 3-Mercaptoacroleins, des "Stammliganden der β -Thioxoketone", in Form glänzender schwarzer Kristalle ab, die sich aus Aceton leicht umkristallisieren lassen und den berechneten Metallgehalt besitzen.



(II) ist an der Luft nur kurze Zeit beständig und wandelt sich dann in ein, vermutlich polymeres, Produkt um, das in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Zur Zeit werden Kondensationsversuche mit Aminen und Diaminen an (I) und deren Metallchelaten durchgeführt. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

3-Acetylmercapto-prop-en-(2)-al-(1) : (I)

13,5 g(0,25 m) frisch dargestellter Propargylaldehyd in 25 ml Dioxan werden mit 19 g(0,25 m) Thioessigsäure tropfenweise unter Rühren versetzt. Das Gemisch wird anschließend ca. 1 Stunde bei 40°C im Wasserbad erwärmt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und nicht umgesetzter Ausgangsprodukte geht (I) bei 96°C/5 T. als gelblich-ölige Fraktion über (9g/28% d.Th.) $n_d^{20} = 1,5475$

Bis-(3-mercapto-prop-en-(2)-al-(1))-nickel-(II) : (II)

1,3 g(0,01m) (I) in 10 ml Äthanol werden mit 2,5 g(0,01m) Nickel(II)-azetat in 25 ml Äthanol unter Rühren versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein schwarzer Kristallbrei aus. Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol wird aus Aceton umkristallisiert (1,0g/43% d.Th.). Bei Erhitzen tritt allmählich unter Braunfärbung Umwandlung in eine unlösliche Form ein. Ber.:Ni 25,23% Gef.:Ni 25,76% Die gefundenen Werte der Elementaranalysen(C,H,S,N) für die Verbindungen I und II bzw. deren Derivate stimmen mit den berechneten Werten gut überein.

Herrn Prof.Dr.E.Hoyer sei für förderndes Interesse herzlich gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1) F.Wille u.L.Saffer; Liebigs Ann.Chem. 568,40(1950)
- 2) H.Behringer; Liebigs Ann.Chem. 564,219(1949)
- 3) T.L.Cairns u.J.C.Sauer; U.S. 2776995 v.8.Jan.1957; CA 51(1957),9680 P.
- 4) J.C.Sauer; J.Amer.Chem.Soc. 79,5314(1957)
- 5) F.Wille, L.Capeller u.A.Steiner; Angew.Chem. 74,467(1962)
- 6) N.Engelhard u.A.Kolb; Liebigs Ann.Chem. 673,136(1964)
- 7) R.Raap; Can.J.Chem. 44(11) 1324(1966)
- 8) A.N.Pudowik u.O.S.Durowa; Z.obsch.Chim.(russ) 36,8,1460(1966)
- 9) H.Bader, L.C.Cross, T.Heilbron, E.R.H.Jones; J.Chem.Soc. 1949,619