

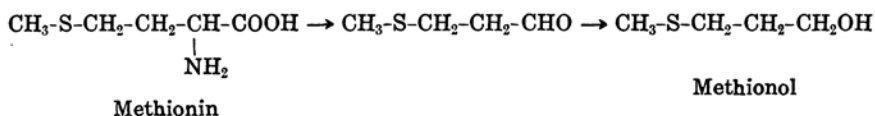
BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN

Über die Synthese von Methionol.

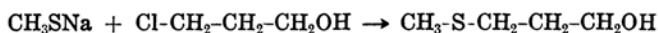
Von Shiro AKABORI und Takeo KANEKO.

(Eingegangen am 14. Dezember 1938.)

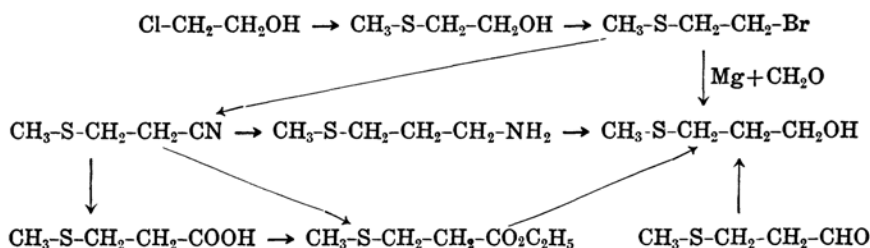
Vor zwei Jahren haben die Verfasser⁽¹⁾ von dem Vorkommen des γ -Methylmercapto-propylalkohols im „Shoyu“ (der japanischen Suppenwürze) als Hauptprinzip des Aromas berichtet und für den schwefelhaltigen Alkohol den Namen „Methionol“ vorgeschlagen, weil es kaum zu bezweifeln ist, dass der Alkohol im „Shoyu“ aus Methionin folgenderweise entsteht.



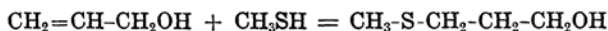
Die Synthese des Methionols ist von uns nach W. R. Kirner⁽²⁾ durch Umsetzung von Trimethylenchlorhydrin mit Natrium-methylmercaptid durchgeführt worden.



Es sind aber noch verschiedene andere, vom Äthylenchlorhydrin ausgehende Wege zur Synthese von Methionol möglich, z.B. wie folgt.



Wir haben alle die oben angegebenen Wege geprüft, konnten aber in keinem Fall befriedigende Ausbeuten erhalten. Nun ist es uns auffallenderweise geglückt, eine neue sehr einfache Synthese aufzufinden. Diese beruht darauf, dass sich Methylmercaptan an die Doppelbindung des Allylalkohols nach folgender Gleichung anlagert.



Ohne Katalysator geht die Reaktion äusserst langsam vor sich, lässt sich aber durch Zusatz von geeigneten Katalysatoren (z.B. Quecksilber-

(1) *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **12** (1936), 131.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2446.

salz) erheblich beschleunigen. Interessanterweise ist Sauerstoff als Katalysator stark wirksam ebenso wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an die Doppelbindung des Allylbromids.⁽³⁾ Der Einfluss des Lichtes auf die Reaktion ist auch merklich, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist. Die Tabelle zeigt die Resultate unserer Experimente, die folgenderweise ausgeführt worden sind.

Eine Mischung von 10 g. Allylalkohol und 10 g. Methylmercaptan wurde unter Zusatz (oder ohne) Katalysator in einer geschlossener Röhre, jeweils verschiedene Zeitenlang bei wechselnden Temperaturen gehalten. Die Reaktionsflüssigkeit wurde unter vermindertem Druck der fraktionierenden Destillation unterworfen. Die bei 99–101°/23 mm. übergehende Fraktion erwies sich als Methionol. Es wurde in Form seines Doppelsalzes mit Quecksilberchlorid ($C_4H_{10}OS \cdot 2\frac{1}{2}HgCl_2$, Schmp. 128–128.5°) identifiziert.

Nr. der Experimente	Katalysator		Atmosphäre über der Reaktionsflüssigkeit	Reaktionstemperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute an Methionol in g.	Ausbeute in %
1	$(CH_3S)_2Hg$	0.5 g.	Luft	110°	24 Stunden	7.5	41
2	—	—	„	„	„	1.5	8
3	$(CH_3S)_2Hg$	0.5 g.	„	140–150°	5 Stunden	11	61
4	$(CH_3COO)_2Hg$	0.6 g.	„	140–160°	22 Stunden	11	61
5	$(CH_3S)_2Hg$	0.5 g.	O ₂	Zimmertemp.	1 Monat	17	93
6*	$(CH_3S)_2Hg$	0.5 g.	H ₂	„	17 Tage	4	22
7*	—	—	O ₂	„	1 Monat	4	22
8	—	—	H ₂	„	„	0	0
9*	$(CH_3S)_2Hg$	0.5 g.	Luft	„	17 Tage	10	55
10	$(CH_3S)_2Hg$	0.5 g.	H ₂	„	1 Monat	6	33
11	—	—	O ₂	„	„	11	61

Mit * versehene Experimente wurden in der Dunkelkammer, die übriger bei diffusem Licht ausgeführt.

Die Katalytische Wirkung des Sauerstoffs wird durch Beleuchtung sehr verstärkt. Licht allein ohne Sauerstoff übt aber keinen Einfluss auf die obige Anlagerungsreaktion aus.

*Chemisches Institut
der Kaiserlichen Universität
zu Osaka.*

(3) Y. Urushibara und M. Takebayashi, dies Bulletin, **11** (1936), 798; **12** (1937), 138, 173.