

Untersuchungen über die photochemischen Additionsreaktionen. III. Die Additionsreaktion von Mercaptanen an Propargylalkohol

Von Kazuo YAMAGISHI, Toyosuke TANAKA¹⁾ und Toshio HOSHINO

(Eingegangen am 17. Januar 1956)

In der vorgehenden Mitteilung²⁾ konnte über die in besserer Ausbeute erfolgten photochemischen Additionsreaktionen einiger Mercaptane durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen von etwa 3660 Å an die Doppelbindung solcher ungesättigten Verbindungen wie Vinylacetat, Vinylchlorid und Allylalkohol berichtet werden. Wir haben nun festgestellt, dass auch Mercaptane unter fast gleichen Bedingungen an die Dreifachbindung des

Propargylalkohols addieren können, und dass die gesättigten Verbindungen, anders als bei Anlagerungen an Doppelbindungen, unter Umständen durch die zweifache Addition von Mercaptanen gewonnen werden.

Die Additionsreaktion von Methylmercaptan an Propargylalkohol liess sich herbeiführen bei zweistündiger Belichtung mit ultravioletten Strahlen unter Verwendung von Methylmercapto-quecksilber, Merkuriacetaten oder Azoisobuttersäurenitril als Katalysatoren in Stickstoffatmosphäre. Es ergab sich ein katalytischer Effekt des Sauerstoffs, wenn die Reaktion in Sauerstoffatmosphäre ausgeführt

1) Institut für Chemie der Saitama Universität, Urawa.

2) T. Hoshino, K. Yamagishi und Y. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Japan, (Reiner Chem. Teil)*, **74**, 510 (1953). K. Yamagishi und N. Nakajima, *ibid.*, **75**, 1086 (1954).

wurde. Die Ausbeute unter diesen Bedingungen betrug bis zu 50–60%. Ohne diese Katalysatoren oder Belichtung mit ultravioletten Strahlen kam es zu keiner Additionsreaktion. Die Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches bei der Additionsreaktion sind in Fig. 1 dargestellt.

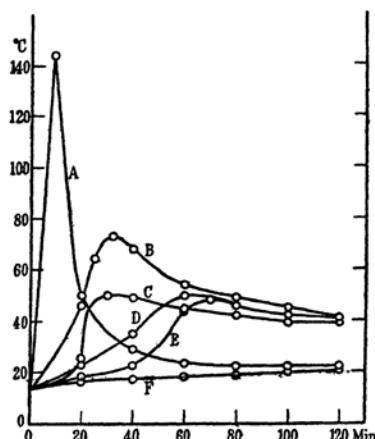


Fig. 1. Schema für die Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches.

- A: Azo-iso-buttersäurenitril— N_2
 B: Methylmercapto-quecksilber— O_2
 C: Methylmercapto-quecksilber— N_2
 D: Ohne Katalysator— O_2
 E: Merkuriacetaten— N_2
 F: Ohne Katalysator— N_2

Bei der Fortsetzung der Belichtung bis zu sechs Stunden steigerte sich die Ausbeute auf etwa 65–80%. Es ergab sich ferner: Die Additionsreaktionen von *n*-Butyl-, Phenyl- und Benzylmercaptan an Propargylalkohol unter Verwendung von Merkuriacetaten als Katalysator bei vierstündiger Belichtung verliefen unter geringer Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches mit langsamer Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ausbeute hierbei betrug bis zu 50% beziehungsweise 40% und 30%.

2,3-Dimethylmercapto-propanol wurde durch Additionsreaktion von Methylmercaptan an Propargylalkohol gewonnen, 2,3-Di-*n*-butylmercapto-propanol durch Additionsreaktion von *n*-Butylmercaptan und 2,3-Dibenzylmercapto-propanol durch Reaktion von Benzylmercaptan. Diese Produkte sind neue Verbindungen ausserhalb 2,3-Dimethylmercapto-propanol^{3,4)}. Das Additionsprodukt von Methylmercaptan an Propargylalkohol erwies sich auf Grund der physikalischen Konstanten und der Elementaranalyse als identisch

mit dem authentischen Produkt 2,3-Dimethylmercapto-propanol, das von A. De Barbieri und S. Tricerri³⁾ aus Natriummethylsulfid und Allylalkoholdibromid dargestellt wurde. Darum darf man von den Konstitutionen anderer Produkte dasselbe annehmen.

Beschreibung der Versuche

Käuflicher Propargylalkohol wurde einmal fraktioniert, dann mit Kupfersulfat getrocknet, schliesslich innerhalb der Siedegrenzen von 113° rektifiziert und der Additionsreaktion unterworfen. Die Mercaptane wurden auf die übliche Weise dargestellt. Die photochemische Reaktion wurde, wie bei den früher mitgeteilten Versuchen, meist auf die folgenden Weise herbeigeführt:

Eine Mischung von 0.1 Mol Propargylalkohol und 0.22 Mol Mercaptan wurde in einem Reaktionsrohr von 80 ccm Inhalt auf –40° gekühlt. Nach Ersetzung der Rohratmosfera durch Stickstoff wurde sie mittels einer Quecksilberlampe von 200 Watt (SHL-200, Japan Akkumulator A. G., Kyoto) ultravioletter Belichtung ausgesetzt. Das nach dem Verdampfen des unveränderten Materials zurückgebliebene Produkt wurde im Vakuum destilliert.

Einige Eigenschaften der Additionsprodukte werden im folgenden beschrieben.

1) 2,3-Dimethylmercapto-propanol: Sdp. 88° (1 mm); $d_4^{19}=1.144$; $n_D^{19}=1.5431$.

Anal. Gef.: C, 39.60; H, 7.82; S, 42.25. Ber. für $C_5H_{12}OS_2$: C, 39.44; H, 7.94; S, 42.11%.

Die farblose und viskose Substanz riecht nach Methionol⁵⁾, dem wichtigsten Riechstoff in der japanischen Sojasauce, löst sich leicht in Äther, Methanol, Äthanol, Aceton und Benzol, aber schwer in Petroläther und Wasser. Das aus dieser Substanz und Quecksilberchlorid dargestellte Doppelsalz schmilzt bei 92°.

2) 2,3-Di-*n*-butylmercapto-propanol: Sdp. 132–133° (1 mm); $d_4^{15}=0.997$; $n_D^{15}=1.5089$.

Anal. Gef.: C, 55.71; H, 10.03; S, 26.98. Ber. für $C_{11}H_{24}OS_2$: C, 55.88; H, 10.23; S, 27.12%.

3) 2,3-Diphenylmercapto-propanol: Sdp. 119–122° (10^{–2} mm); $d_4^{21}=1.178$; $n_D^{21}=1.6301$.

Anal. Gef.: C, 64.93; H, 6.05; S, 23.42. Ber. für $C_{15}H_{16}OS_2$: C, 65.18; H, 5.84; S, 23.20%.

4) 2,3-Dibenzylmercapto-propanol: Sdp. 120–130° (5×10^{–3} mm); $d_4^{24}=1.155$; $n_D^{24}=1.6085$.

Anal. Gef.: C, 66.91; H, 6.61; S, 21.36. Ber. für $C_{17}H_{20}OS_2$: C, 67.06; H, 6.62; S, 21.06%.

Wir möchten hier dem Unterrichtsministerium für die Gewährung einer Unterstützung zur Anregung wissenschaftlicher Forschung Dank sagen, ebenso auch Herrn Asaji Kondoh für die Ausführung der Mikroanalysen.

Das Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Tokyo, Tokyo

3) A. De Barbieri und S. Tricerri, *Boll. soc. ital. biol. sper.*, 25, 522 (1949); *C.A.*, 44, 8862 (1950).

4) R.M. Evans, J.B. Fraser und L.N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1949, 248.

5) S. Akabori und T. Kaneko, *J. Chem. Soc. Japan (Reiner Chem. Teil)*, 57, 832 (1936).