

### 432. J. Houben und Karl M. L. Schultze: Darstellung von Orthotrithio-ameisensäureestern.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. November 1911.)

Die zur Darstellung der Carbitio-ameisensäureester von uns benutzte Methode — Schütteln der wäßrigen Alkalisalzlösungen der Carbitio-ameisensäuren mit Alkylsulfaten — versagt beim Anfangsglied der Reihe, dem Hydrocarbitio- oder Dithio-ameisensäureester. Denn eine Verbindung der Formel  $\text{HMgJ}$ , aus welcher durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff vielleicht ein zur Veresterung geeignetes dithio-ameisensaures Salz gewonnen werden könnte, ist zurzeit nicht bekannt.

Dagegen hätte man die Monothio-ameisensäure und ihre Ester für leicht zugänglich halten sollen. Findet sich doch im Beilsteinschen Handbuch dieser Säure und ihren Abkömmlingen ein besonderer Abschnitt gewidmet<sup>1)</sup>.

Friedrich Wöhler<sup>2)</sup> hatte bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleiformiat — dem seinerzeit gewöhnlichen Verfahren zur Bereitung wasserfreier Ameisensäure — eine schwefelhaltige Substanz beobachtet, deren weitere Untersuchung Limpricht<sup>3)</sup> zur Annahme führte, es liege eine Thioameisensäure vor, trotzdem die Elementaranalysen einen großen Überschuß an Kohlenstoff und Wasserstoff lieferten. Doch geht aus den von Limpricht und auch von Hurst<sup>4)</sup> mitgeteilten Zahlen deutlich genug hervor, daß hier von einer Monothioameisensäure nicht die Rede sein kann. Vielmehr ist die Substanz identisch mit Trithioformaldehyd<sup>5)</sup>, und die Monothioameisensäure nach Auger<sup>6)</sup> eine flüchtige, schnell sich zersetzende Flüssigkeit, für die weder Konstanten noch Analysen angegeben sind.

Ebensowenig sind Ester der Monothio-ameisensäure bekannt. Deren Darstellung schien aber durch einfache Formylierung der Mercaptane leicht erreicht werden zu können. Denn denkt man sich in einem Mercaptan den Sulphydryl-Wasserstoff durch die Formylgruppe vertreten, so gelangt man zu einem Ester der Thiol-ameisensäure:



Da nun die Mercaptane den Alkoholen in manchem sehr nahe stehen, die letztgenannten aber fast ganz allgemein durch Kochen mit

<sup>1)</sup> Beilsteins Handbuch 3. Aufl., Bd. I, 874.

<sup>2)</sup> F. Wöhler, A. **91**, 125 [1854].

<sup>3)</sup> H. Limpricht, A. **97**, 361 [1856].    <sup>4)</sup> A. Hurst, A. **126**, 68 [1863].

<sup>5)</sup> Auger, Bl. [3] **19**, 131 [1898].

<sup>6)</sup> Auger, C. r. **189**, 798 [1904].

Ameisensäure in Formiate übergeführt werden, konnte man die Bereitung von Monothio-ameisensäureestern auf diesem Wege für eine leichtere Aufgabe halten, als sich in Wirklichkeit herausgestellt hat.

Vielleicht vollzieht sich zunächst auch die Bildung des Monothio-ameisensäureesters in der eben genannten Weise ganz glatt. Aber da der Thiolester noch eine Aldehyd-Gruppe enthält, tritt in einer zweiten Reaktionsphase eine Mercaptalisierung dieser Gruppe ein, indem sie unter dem Einflusse überschüssiger Ameisensäure mit zwei Molekeln noch nicht formylierten Mercaptans reagiert:



Dadurch entsteht ein vollkommen sauerstofffreier Körper, ein Orthotrithio-ameisensäure-trialkyl- oder -triaryl-ester.

Wenn man von den denkbaren Erklärungen der Reaktion diese annehmen will, müßte man allerdings voraussetzen, daß die zweite Phase sich schneller vollzieht als die erste. Denn selbst bei Anwendung eines großen Überschusses von Ameisensäure und dadurch bedingter rascher Formylierung des Mercaptans ließ sich kein Monothio-ester, sondern immer nur Trithioester nachweisen.

Als praktisches Ergebnis unserer Versuche fand sich also statt des gewünschten Verfahrens zur Darstellung von Monothio-ameisensäureestern eine recht allgemeine und bequeme Methode, die verschiedensten Trialkyl- und Triaryl-ester der Ortho-trithioameisensäure zu gewinnen. Sogar Mercaptane von recht hohem Molekulargewicht, wie z. B. das  $\alpha$ -Thionaphthol, gehen beim Kochen mit Ameisensäure glatt in Orthotrithio-ameisensäureester über, ohne daß etwa eine sterische Hinderung die Reaktion beim Monothioester stehen bleiben ließe. Was die kohlenstoffarmen Mercaptane angeht, so ist es in Anbetracht ihrer niedrigen Siedepunkte — Methylmercaptan z. B. siedet schon bei  $6^\circ$  — und der beim Kochen mit Ameisensäure zu fürchtenden Gerüche ein ganz besonders günstiger Umstand, daß sie schon beim Stehen des Reaktionsgemisches in verschlossener Flasche in Orthotrithio-ameisensäureester übergehen.

In der Literatur finden sich über einzelne Orthotrithio-ameisensäureester schon verschiedene Angaben. Zunächst gewann Gabriel<sup>1)</sup> bei einem Versuch, die Reimer-Tiemannsche Reaktion — Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenole — auf Thiophenol zu übertragen, den Orthotrithio-ameisensäure-triphenylester und im Anschluß daran aus Chloroform und Äthylmercaptid den Triäthylester. Zweifellos war aber dieser letztere nicht rein, und auch Claesson<sup>2)</sup>, der ihn auf dieselbe Weise darstellte, gelang die Isolierung nicht.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, B. 10, 186 [1877].

<sup>2)</sup> Claesson, J. pr. [2] 15, 176 [1877]. Über den Benzylester vergleiche man Dennstedt, B. 11, 2265 [1878] und 13, 238 [1880].

In neuerer Zeit fand B. Holmberg<sup>1)</sup> ein Verfahren, Mercaptane in Orthotrithio-ameisensäureester überzuführen, indem er sie mit Ameisensäureester, Formamid und Ameisensäure kondensierte. Aber er arbeitete unter Zuhilfenahme besonderer Kondensationsmittel — Chlorwasserstoff oder konzentrierte Schwefelsäure —, und diesem Umstande ist es wohl auch zuzuschreiben, daß der von ihm gewonnene Trithio-äthylester noch immer ca. 10° im Siedepunkt von dem nach unserer Methode hergestellten differiert, auch einen ziemlich unangenehmen Geruch zeigte, der der reinen Verbindung nicht zukommt. Die Reaktion wird übrigens bereits von Holmberg als eine für die organischen Sulphydrate allgemein gültige betrachtet. Nur hält er eben die Anwendung von Kondensationsmitteln für unerlässlich.

Demgegenüber ist unser Verfahren eine entscheidende Vereinfachung und eine bei jedem Mercaptan ohne weiteres ausführbare Reaktion, die auch bei olefinischen Sulphydraten nicht versagen dürfte.

Wir beabsichtigen, sie nicht nur bei Thioglykol-, Thiosalicylsäuren usw. zu untersuchen, sondern auch z. B. bei Thiocetsäure und Carbitiosäuren, kurz solchen Verbindungen, deren Sulphydryl statt mit einem Alkyl mit einem Acyl verbunden ist.

#### Experimentelles.

Orthotrithio-ameisensäure-trimethylester,  $\text{HC}(\text{SCH}_3)_3$ .

5 g Methylmercaptan wurden mit 25 g wasserfreier Ameisensäure zusammengebracht und die klare Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr mindestens 48 Stunden stehen gelassen. In dieser Weise wurden im ganzen 20 g Methylmercaptan behandelt. Nach Verlauf der angegebenen Zeit hatten sich in allen 4 Röhren die Flüssigkeiten in zwei Schichten getrennt, deren obere abgehoben und mit dem Öl vereinigt wurde, das durch Wasser aus der unteren Schicht noch gefällt werden konnte. Die Substanz wurde in ätherischer Lösung getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum fraktioniert. Außer einem geringen, unter 9 mm Druck bei 91—94° übergehenden Vorlauf, der auch in der Kälte gelb gefärbt war, erhielt man eine bei 96° unter 9 mm Druck übergehende Hauptfraktion, ein in der Wärme gelbes, beim Abkühlen aber farblos werdendes Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 220° unter allmählicher Zersetzung siedet und bei 16° zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Beim Erwärmen wird die Substanz wieder gelb, beim Erkalten farblos.

0.1417 g Sbst.: 0.1614 g  $\text{CO}_2$ , 0.0820 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2391 g Sbst.: 1.0890 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

<sup>1)</sup> B. Holmberg, B. 40, 1740 [1907].

$C_4H_{10}S_3$ . Ber. C 31.11, H 6.53, S 62.36.

Gef. » 31.06, » 6.43, » 62.54.

Zur Bestimmung des Schwefels wurde der Ester mit rauchender Salpetersäure im Rohr mehrere Stunden auf  $280^\circ$  erhitzt.

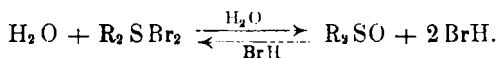
Aus 20 g Methylmercaptan wurden 14 g des analysenreinen destillierten Trithioesters gewonnen, also etwa 66 % der theoretisch möglichen Menge, die 21.4 g beträgt.

Arbeitet man in der oben angegebenen Weise, so ist beim Öffnen der Röhren, wie der Geruch anzeigt, immer noch etwas Mercaptan vorhanden. Der Geruch danach verschwindet indessen völlig, wenn man das Reaktionsgemisch 24 Stunden in der Wasserbad-Kanone erhitzt hat. Es färbt sich dadurch etwas gelb. Die Ausbeute scheint indessen nicht verbessert zu werden.

Der reine Orthotrithio-ameisensäure-trimethylester hat einen charakteristischen, aber keineswegs unangenehmen Geruch.

Einwirkung von Brom auf den Orthotrithio-ameisensäure-trimethylester.

Gibt man zu einer Lösung des Trithioesters in Chloroform eine solche von Brom im gleichen Lösungsmittel, so findet zunächst Entfärbung der Bromlösung, bei weiterer Zugabe Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Zugleich tritt dann wieder eine bräunlichrote, indessen nicht von Brom herrührende Färbung auf. Augenscheinlich findet zuerst eine Addition des Broms, dann auch Substitution von Wasserstoff — sei es in der Methin-, sei es in den Methyl-Gruppen — statt. Die Addition kann wohl nur an die Schwefelatome erfolgen, wodurch Dibromide von Sulfoxyden zu erwarten wären, wie sie z. B. Fromm und Raiziss<sup>1)</sup> durch Addition von Brom an Sulfide erhalten haben. Solche Dibromide werden durch Wasser hydrolytisch in Sulfoxyde und Bromwasserstoff gespalten, lassen sich andererseits aus Sulfoxyden mit Chloroform-Bromwasserstoff wieder erhalten:



Versetzt man die aus dem Trithioester mit Brom erhaltene rotbraune Lösung mit einigen Tropfen Wasser, so tritt Entfärbung ein. Beim Einleiten von Bromwasserstoff tritt die Färbung wieder auf. Man deutet die Erscheinung wohl am einfachsten durch Annahme der Spaltung und Rückbildung eines Sulfoxyddibromids.

<sup>1)</sup> E. Fromm und G. Raiziss, A. 874, 90 [1910].

Orthotrithio-ameisensäure-triäthylester,  $\text{HC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ .

24 g Äthylmercaptan wurden mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht (Intensivkühler), das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, das ausfallende Öl mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Es wurden 14 g reinen Esters vom Sdp. 124—125° bei 11 mm Druck gewonnen, was 56 % der theoretischen Maximalausbeute, die 25 g betragen müßte, entspricht. Unter gewöhnlichem Druck destilliert der Ester unter allmählicher Zersetzung bei ca. 235°.

Holmberg<sup>1)</sup> fand den Siedepunkt des von ihm dargestellten Esters etwas abweichend, nämlich Sdp.<sub>21</sub> 133°, Sdp.<sub>12</sub> 119°, Sdp.<sub>10</sub> 116°.

Der von uns dargestellte Ester besaß nur einen schwachen Geruch. Er nahm beim Erwärmen wie der Trimethylester eine mattgelbe Färbung an, die beim Erkalten wieder verschwand.

Orthotrithio-ameisensäure-tribenzylester,  $\text{HC}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Diesen Ester hat Dennstedt<sup>2)</sup> nach der Methode von Gabriel aus Natriumphenylmercaptid und Chloroform bereits gewonnen. Weit besser und bequemer stellt man ihn aus Ameisensäure und Benzylsulphydrat her. Nach mehrstündigem Kochen des Gemisches scheidet er sich beim Erkalten in weißen Krystallen aus. Aber auch Kochen mit 80-prozentiger Ameisensäure ergibt ihn bald. Doch scheinen sich die letzten Reste des Mercaptans nie ganz umzusetzen. Am leichtesten und beinahe quantitativ bildet sich der Ester durch energisches Emulgieren des Benzylsulphydrates mit der zehnfachen Menge Ameisensäure. Nach 24 Stunden ist das Öl in kleine, weiße Krystalle verwandelt, die unter dem Mikroskop betrachtet sich als kleine, mit Bruchstücken flächiger Kryställchen bedeckte Kugeln darstellen. Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute 92 % der theoretisch berechneten. Denn statt 10.3 wurden ca. 9.5 g erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde etwas über dem von Dennstedt angegebenen gefunden, nämlich statt 98° zu 102.5°. Die Substanz war aus Alkohol krystallisiert.

0.1497 g Sbst.: 0.3783 g  $\text{CO}_2$ , 0.0766 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1139 g Sbst.: 0.2102 g  $\text{SO}_4$ , Ba.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_3$ . Ber. C 69.06, H 5.80, S 25.15.

Gef. » 68.92, » 5.72, » 25.34.

Der Ester wurde auch durch Erhitzen von Benzylsulphydrat mit wasserfreier Oxalsäure erhalten. Hierbei wird gleich zu Beginn der Operation Kohlensäure abgespalten, also wohl Ameisensäure gebildet, die dann in der bereits erörterten Weise reagiert.

<sup>1)</sup> B. Holmberg, B. 40, 1740 [1907].

<sup>2)</sup> M. Dennstedt, B. 11, 2265 [1878]; 13, 238 [1880].

Orthotrithio-ameisensäure-tri-*p*-kresylester,  
 $\text{HC}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3$ .

15 g *p*-Thiokresol wurden mit 30 g wasserfreier Ameisensäure 1½ Stunde am Rückflußkühler erhitzt, worauf das in dem Gemisch schwimmende Öl erstarrte. Die Masse wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge zur möglichsten Entfernung des Mercaptans ausgewaschen, dann aus Alkohol kristallisiert und so in schneeweißen Krystallen vom Schmp. 109° erhalten. Der in den meisten Lösungsmitteln lösliche Ester ist, wenn rein, völlig geruchlos.

0.1760 g Sbst.: 0.4446 g CO<sub>2</sub>, 0.0927 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 0.3223 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 69.06, H 5.80, S 25.15.

Gef. » 68.89, » 5.89, » 25.07.

Die Ausbeute, die aber sicherlich noch erheblich zu steigern ist, betrug 8 g, d. h. 50 % der theoretischen. Wir haben es vorgezogen, weitere Versuche mit dem *p*-Thiokresol zu unterlassen, da es, abgesehen von seinem höchst üblen, anhaltenden Geruch, bösartige Ekzeme erzeugt.

Orthotrithio-ameisensäure-tri- $\alpha$ -naphthylester,  
 $\text{HC}(\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_3$ .

5 g  $\alpha$ -Thionaphthol werden 6 Stunden lang mit der fünffachen Menge wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich die Krystalle des gesuchten Esters aus. Er ist leicht löslich in Ather, Chloroform, Aceton, sehr schwer löslich in Petroläther und Wasser. Holz- und Weingeist lösen ihn sowohl in der Kälte wie in der Wärme gleich wenig. Am besten kristallisiert man ihn aus Eisessig.

Der Schmelzpunkt liegt bei 134°. Die Ausbeute betrug 3.5 g, entsprechend 69 % der theoretisch berechneten von 5.1 g.

Durch Belichtung nimmt der Ester einen grünen Schimmer an, der sich allmählich zu einem lichten Grün verstärkt.

0.1359 g Sbst.: 0.3775 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1329 g Sbst.: 0.1916 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 75.86, H 4.52, S 19.62.

Gef. » 75.76, » 4.46, » 19.80.

Versetzt man eine Eisessiglösung des Trinaphthylesters mit Wasser, so fällt der Ester so fein verteilt aus, daß er ähnlich dem Schwefel in der Schwefelmilch schwer abzufiltrieren ist und wie dieser bei durchfallendem Lichte bläulich erscheint.

Versuche zur Darstellung des Orthotrithio-ameisensäure-triallylesters.

Zur Darstellung des Triallylesters wurde zunächst Allylmercaptan mit der 3—5-fachen Menge absoluter Ameisensäure mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei trat eine Braunfärbung auf. In verschiedenen Versuchen wurde die Dauer des Kochens variiert, zwischen 3—5 Stunden und 20 Stunden. Die Versuche ergaben indessen ganz ähnliche Resultate: Es

wurde außer einem aus Ameisensäure und Mercaptan bestehenden Vorlauf vom Sdp. 25—27° unter 32—24 mm Druck eine Hauptfraktion vom Sdp. 120 bis ca. 127° bei 18 mm gewonnen. Da die Analysen nicht befriedigten, so wurde in einem neuen Versuch Allylsulhydrat mit überschüssiger Ameisensäure 48 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, dann noch 12 Stunden bei 50—65°. Diese Temperatur war so gewählt, um die bei ca. 100° eintretende Zersetzung des Allylsulhydrats zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde nun ohne weiteres im Vakuum destilliert und die Hauptfraktion bei 19 mm Druck und 120—122° aufgefangen. Wie die Analyse ergab, ist die Zusammensetzung dieser Fraktion nicht weit von derjenigen des Triallyl-esters entfernt. Es gelang indessen bis jetzt noch nicht, vollkommen analysenreinen Ester zu erhalten.

0.1802 g Sbst.: 0.3361 g CO<sub>2</sub>, 0.1361 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 51.65, H 6.94.

Gef. » 50.87, » 8.45.

Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und besaß charakteristischen Geruch.

**433. Julius Schmidt und Eberhard Sauer: Übergänge  
von der Phenanthrenchinon- zur Phenanthren-Reihe.  
[Studien in der Phenanthren-Reihe. XXXII<sup>1)</sup>.]**

(Eingegangen am 28. Oktober 1911.)

Im Verlauf der Untersuchungen in der Phenanthren-Reihe zeigte sich, daß für das Studium der Substitutionsreaktionen beim Phenanthrenchinon die Verhältnisse günstiger liegen als beim Phenanthren. Zunächst ist es bei weitem nicht so empfindlich, wie der Kohlenwasserstoff, zeigt also nicht dessen Neigung zum Verharzen. Auch fallen, da im Phenanthrenchinon die Brückendoppelbindung des Kohlenwasserstoffes nicht mehr vorhanden ist, die durch diese bedingten Additionsreaktionen fort. Da ferner die Isomeriemöglichkeiten im Vergleich mit denen, die der Kohlenwasserstoff bietet, geringer sind, ist die Anzahl der Produkte, welche bei einer Substitutionsreaktion entstehen, geringer, als wenn diese mit dem Kohlenwasserstoff ausgeführt wird. Man konnte deshalb erwarten, daß die Gewinnung der Phenanthren-Derivate wesentlich erleichtert sei, wenn man den Umweg über Phenanthrenchinon einschlägt und nach erfolgter Substitution die Phenanthrenchinon-Derivate wieder in Phenanthren-Derivate zurückverwandelt. Es liegen aber bisher keine Reaktionen vor, welche den Übergang von Phenanthrenchinon- in Phenanthren-Abkömmlinge in so glatter Weise ermöglichen, daß ihnen präparative

<sup>1)</sup> Mitteilungen 1—31 vergl. B. 44, 1488 [1911].