

70. Horst Böhme und Heinz-Günter Greve: Über Alkylmercaptomethyl- und Alkylsulfonylmethyl-malonester

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L.]

(Eingegangen am 18. Januar 1952)

Durch Umsetzung von α -halogenierten Thioäthern mit Malonsäureestern oder ihren in der Methylengruppe monoalkylierten bzw. -arylierten Abkömmlingen kann man Alkylmercaptomethyl-malonsäureester gewinnen, die sich durch Oxydation mit Persäuren in die zugehörigen Alkylsulfonylmethyl-malonsäureester überführen lassen. Das Verhalten dieser Stoffe bei der Verseifung wurde näher untersucht.

In den α -halogenierten Thioäthern¹⁾ stehen Verbindungen von großer Reaktionsfähigkeit zur Verfügung, die sich gut zur Einführung schwefelhaltiger Substituenten eignen. Von Interesse schien uns eine Untersuchung der Umsetzung mit Malonestern, die in Analogie zu der α -halogenierter Äther²⁾ zu Alkylmercaptomethyl-malonestern führen sollte.

Bei der Umsetzung von Mononatrium-malonester mit Chlormethyl-äthylsulfid wurde ein nicht einheitliches Reaktionsprodukt erhalten, das durch fraktionierte Destillation i. Hochvak. zu trennen war in

1.) Methylene-bis-äthylsulfid (identifiziert durch Oxydation und Isolierung des kristallinen Disulfons),

2.) Methylene-malonester, z. Tl. in Form des kristallisierten Polymerisationsproduktes „Paramethylene-malonester“³⁾ (identifiziert durch Verseifung mit alkohol. Kalilauge und Isolierung der kristallisierten *cis*-Cyclobutan-dicarbonensäure-(1.3)),

3.) Äthylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester,

4.) Propan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-tetraäthylester (identifiziert durch Erhitzen mit Mineralsäure und Isolierung von Glutarsäure).

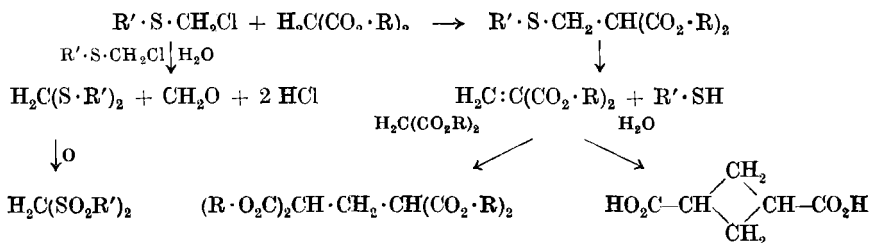
Die Entstehung der aufgefundenen Reaktionsprodukte dürfte auf die Unbeständigkeit des gebildeten Alkylmercaptomethyl-malonsäureesters zurückzuführen sein, der beim Erhitzen unter Abspaltung von Mercaptan Methylene-malonester bildet. Diese Zersetzung wird anscheinend durch Gegenwart von Alkali katalytisch beschleunigt⁴⁾; sie scheint in geringem Umfange bereits unter den von uns gewählten Darstellungsbedingungen einzutreten, womit verständlich wird, daß einerseits aus nicht umgesetztem Malonester und Methylene-malonester Propan-tetracarbonsäure-ester entsteht und andererseits durch Hydrolyse nicht umgesetzten α -halogenierten Thioäthers¹⁾ Methylene-bis-äthylsulfid.

¹⁾ H. Böhme, B. 69, 1610 [1936]; H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, A. 563, 62 [1949].

²⁾ C. Kleber, A. 246, 97 [1888].

³⁾ E. Harworth u. W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. London 1898, 340.

⁴⁾ In Umkehrung dieser Reaktion ließen sich Alkylmercaptomethyl-malonester auch durch Anlagerung von Mercaptan an Methylene-malonester in Benzol-Lösung bei Gegenwart einer geringen Menge trockenen Kaliumcarbonats darstellen.



Durch Oxydation von Äthylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester mit Phthalmonopersäure⁵⁾ in ätherischer Lösung kann man Äthylsulfonylmethyl-malonsäure-diäthylester herstellen. Bei der Verseifung mit wäßriger oder alkoholischer Lauge spaltet diese Substanz Äthansulfinsäure ab, deren Identifizierung in dem erhaltenen Salzgemisch durch Umsetzung mit Benzylchlorid zum kristallinen Äthyl-benzyl-sulfon gelingt. Auch beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure trat die gleiche Spaltung ein und es entstand neben Sulfinsäure polymere Acrylsäure.

In weiteren Versuchen wurde durch Umsetzung von Malonsäure-dimethylester mit Chlormethyl-methyl-sulfid auch der einfachste Vertreter dieser Verbindungen, der Methylmercaptomethyl-malonsäure-dimethylester hergestellt, der sich analog verhielt. Durch Oxydation mit Phthalmonopersäure gelang wieder die Überführung in das Sulfon, den Methylsulfonylmethyl-malonsäure-dimethylester, der wie das Äthyl-Derivat ein nicht kristallisierendes Öl darstellte. Der Versuch, die beiden letztgenannten Derivate bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von Ammoniak in absol. Methanol in die möglicherweise kristallisierten Malonsäure-diamide überzuführen⁶⁾, mißlang; in beiden Fällen war lediglich die für starke Laugen bereits erwähnte Abspaltung von Methylmercaptan bzw. Methansulfinsäure zu beobachten.

Die geschilderten Befunde legten es nahe, die Umsetzung von α -halogenierten Thioäthern mit Malonestern zu untersuchen, die in der Methylengruppe bereits durch einen Alkyl- oder Aryl-Rest substituiert sind, weil hier die für weitere Umsetzungen unerwünschte Abspaltung von Mercaptan unmöglich sein sollte. Diesbezügliche Versuche bestätigten diese Annahme⁷⁾; die gebildeten schwefelhaltigen Malonester waren durch Verseifung mit wäßrigem Alkali in die freien Dicarbonsäuren überzuführen, die sich weiter zu sulfidhaltigen Monocarbonsäuren decarboxylieren ließen. Durch Oxydation mit Phthalmonopersäure oder Peressigsäure kann man auch die entsprechenden, meist kristallinen Sulfone darstellen, die beim Verseifen mit Alkali allerdings nicht die entsprechenden freien Malonsäuren liefern, sondern unter gleichzeitiger Decarboxylierung und Abspaltung von Sulfinsäure in substituierte Acrylsäuren übergehen; die Identifizierung der abgespaltenen Sulfinsäure erfolgte wieder

⁵⁾ H. Böhme, B. 70, 379 [1937].

⁶⁾ P. B. Russel, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 1853 [1950].

⁷⁾ In Übereinstimmung hiermit stehen Angaben des amer. Patentes 2354231 (vergl. Chem. Abstr. 39, 1416 [1945]), das in den Registern des Chem. Zentralblattes bisher nicht erfaßt ist.

in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend fraktioniert wurden, zeigten den Sdp._{0.1} 136–142° und bestanden nach der Analyse aus weitgehend reinem Äthylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester.

$C_{10}H_{18}O_4S$ (234.3) Ber. C 51.26 H 7.74 S 13.68 Gef. C 51.88 H 7.79 S 13.49

In der wäßr. Phase kann man Glutarsäure nachweisen, die durch Verseifung und Decarboxylierung des Propantetracarbonsäure-tetraäthylesters entstanden ist. Man versetzt mit Wasser, fügt so viel Natronlauge hinzu, wie zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich ist, und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird pulverisiert und mit Äther extrahiert; der Ätherauszug über Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet hinterläßt Kristalle vom Schmp. 97° (aus Methanol + Wasser), die im Gemisch mit Glutarsäure keine Schmp.-Erniedrigung zeigen.

Äthylsulfonylmethyl-malonsäure-diäthylester: 6.7 g Äthylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester wurden in 20 ccm Äther gelöst und bei –15° eine Lösung von 10.9 g Phthalmonopersäure²⁾ in 225 ccm Äther zugefügt. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde der Äther abgedampft, der Rückstand auf dem Wasserbad mit Chloroform extrahiert und von ungelöster Phthalsäure abfiltriert. Die Chloroform-Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand in der Kälte mit Chloroform digeriert, von ungelöster Phthalsäure abfiltriert und anschließend wieder eingedampft. Das hinterbliebene Öl zeigte beim Versuch einer Hochvak.-Destillation Zersetzung; Ausb. 7.3 g (96% d.Th.).

$C_{10}H_{18}O_6S$ (266.3) Ber. C 45.10 H 6.81 S 12.04 Gef. C 44.48 H 6.73 S 12.47

Spaltung mit Natronlauge: 4.0 g Sbst. wurden mit 30 ccm 30-proz. Natronlauge im Ölbad bei 130° unter Rückfluß und gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff erhitzt; nach 2 Stdn. war der Inhalt homogen. Es wurde unterbrochen, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde im Exsiccator getrocknet, gepulvert und in der Hitze mit absol. Alkohol extrahiert. Nach Verdampfen des Alkohols i. Vak. wurde das zurückbleibende Salz (1.43 g = 82% d.Th.) in 80 ccm absol. Alkohol gelöst, 1.8 g Benzylchlorid zugefügt und mehrere Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wurde abgedampft und der Rückstand zur Abtrennung des Natriumchlorids mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterblieb ein bald kristallisierendes Öl. Die Kristalle vom Schmp. 84° (aus Methanol) zeigten im Misch-Schmp. mit Äthyl-benzyl-sulfon keine Erniedrigung; Ausb. 0.95 g (42% d.Th.).

Spaltung mit verd. Schwefelsäure: 4.0 g Äthylsulfonylmethyl-malonsäure-diäthylester wurden mit 40 ccm 25-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad auf 130–140° erhitzt und gleichzeitig ein Stickstoffstrom durchgeleitet. Nach dem Erkalten und Abtrennen der gebildeten Polyacrylsäure wurde mit Natronlauge neutralisiert und i. Vak. eingedampft. Durch Extraktion mit Alkohol wurden 1.49 g (85% d.Th.) äthansulfinsaures Natrium abgetrennt und dieses durch Erhitzen mit Benzylchlorid in 1.12 g (48% d.Th.) Äthyl-benzyl-sulfon vom Schmp. 84° übergeführt.

Methylmercaptomethyl-malonsäure-dimethylester: Die Darstellung erfolgte analog der Äthylverbindung durch Umsetzung von 13.2 g Malonsäure-dimethylester, 2.3 g Natrium und 4.8 g Chlormethyl-methyl-sulfid unter absol. Äther. Es wurden 13 g einer gelb gefärbten Flüssigkeit erhalten, die i. Vak. fraktioniert wurde.

Fraktion I, 6.8 g vom Sdp.₁₇ 45–98°, ließ sich durch Destillation unter Atmosphärendruck in 2 g Methylen-bis-methyl-sulfid (Sdp. 145–152°, identifiziert als Disulfon vom Schmp. 145°) und 4.6 g Methylen-malonsäure-dimethylester vom Sdp. 195 bis 205° trennen.

Fraktion II, 1.7 g vom Sdp.₁₇ 138–143°, bestehend aus weitgehend reinem Methylmercaptomethyl-malonsäure-dimethylester.

$C_7H_{12}O_4S$ (192.2) Ber. C 43.74 H 6.30 S 16.68 Gef. C 44.63 H 6.55 S 15.56

Fraktion III, 1.9 g vom Sdp.₁₇ 183–191°, erstarrt nach wenigen Tagen und enthält Propan-tetracarbonsäure-tetramethylester vom Schmp. 48° (aus Benzol + Li-groin).

$C_{11}H_{16}O_8$ (276.2) Ber. C 47.83 H 5.84 Gef. C 48.08 H 6.04

Die Substanz zeigte mit einem Vergleichspräparat keine Schmp.-Erniedrigung und ließ sich durch 1stdg. Erhitzen mit 40-proz. Schwefelsäure in Glutarsäure vom Schmp. 97° überführen.

Methylsulfonylmethyl-malonsäure-dimethylester: 1.9 g Methylmercaptomethyl-malonsäure-dimethylester wurden in 10 ccm Äther gelöst und bei -15° eine Lösung von 3.8 g Phthalmonopersäure⁵⁾ in 85 ccm Äther zugefügt. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde wie beim Äthyl-Derivat beschrieben aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt kristallisierte nicht und ließ sich nicht ohne Zersetzung i. Hochvak. destillieren.

$C_7H_{12}O_6S$ (224.2) Ber. S 14.30 Gef. S 13.95

Äthyl-äthylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester: In der früher beschriebenen Weise wurden 18.8 g Äthylmalonsäure-diäthylester, 2.3 g Natrium und 11 g Chlormethyl-äthyl-sulfid unter absol. Äther umgesetzt und nach der Abtrennung von Methyl-bis-äthylsulfid durch fraktionierte Destillation 16 g (61% d.Th.) Substanz vom Sdp.₁₃ 148–151° erhalten.

$C_{12}H_{22}O_4S$ (262.4) Ber. C 54.92 H 8.45 S 12.22 Gef. C 54.85 H 8.48 S 12.22

5.2 g des Esters wurden anschließend durch Erhitzen mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 2.5 ccm Wasser im Ölbad auf 125–130° verseift und nach dem Ansäuern und Ausäthern 2.6 g (63% d.Th.) Äthyl-äthylmercaptomethyl-malonsäure vom Schmp. 108° (aus Benzol) erhalten.

$C_8H_{14}O_4S$ (206.3) Ber. C 46.57 H 6.84 S 15.54 Gef. C 46.61 H 6.57 S 15.42

4.1 g der freien Säure wurden im Ölbad von 180–200° bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung erhitzt und der Rückstand destilliert, wobei 2.4 g (74% d.Th.) α -Äthylmercaptomethyl-buttersäure vom Sdp.₁₃ 137° erhalten wurden.

$C_7H_{14}O_2S$ (162.3) Ber. C 51.80 H 8.70 S 19.75 Gef. C 52.19 H 8.84 S 19.51

Äthyl-äthylsulfonylmethyl-malonsäure-diäthylester: 14.2 g Äthyl-äthylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester wurden mit 21.6 g Phthalmonopersäure⁵⁾ in 500 ccm Äther oxydiert und wie beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 13.0 g (82% d.Th.) eines Öles vom Sdp.₁₄ 202–204° erhalten, das bald erstarrte; Schmp. 28–29° (aus Kohlenstofftetrachlorid + Petroläther).

$C_{12}H_{22}O_6S$ (294.4) Ber. C 48.95 H 7.53 S 10.89 Gef. C 48.75 H 7.54 S 11.15

14.7 g des Esters wurden mit einer Lösung von 15 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser eine Stunde unter Rückfluß und lebhaftem Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, sodann mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb α -Äthyl-acrylsäure, als gelbliches, ranzig riechendes Öl vom Sdp.₁₆ 81–84°.

$C_5H_8O_2$ (100.1) Ber. C 59.99 H 8.05 Gef. C 59.21 H 8.20

Die nach Abtrennung der α -Äthyl-acrylsäure hintergebliebene wäßrige Lösung wurde mit verd. Natronlauge neutralisiert und unter Stickstoff eingedampft. Der salzartige Rückstand wurde mit absol. Alkohol in der Hitze extrahiert und lieferte nach dem Abdampfen des Alkohols 4.0 g (69% d.Th.) Rückstand. 3.5 g davon wurden in 150 ccm absol. Methanol gelöst und mit 7.0 g Äthylbromid 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Sodann wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Abtrennung von Natriumbromid mit Chloroform extrahiert. Nach Abdampfen der Chloroform-Lösung hinterblieben Kristalle vom Schmp. 70° (aus Methanol), die im Misch-Schmp. mit Diäthyl-sulfon keine Erniedrigung gaben; Ausb. 1.8 g (49% d.Th.).

$C_4H_{10}O_2S$ (122.2) Ber. C 39.31 H 8.25 Gef. C 39.56 H 8.35

Benzyl-methylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester: 2.3 g Natrium wurden unter Rückfluß in 50 ccm Isopropanol gelöst und 25 g Benzylmalonsäure-diäthylester in mehreren Anteilen zugefügt, wobei die Bildung der Natriumverbindungen in wenigen Minuten beendet war. Sodann wurden tropfenweise unter Rühren 9.6 g Methyl-chlormethyl-sulfid zugefügt, anschließend noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und sodann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser

Tafel. Eigenschaften weiterer Alkylmercaptomethyl- und Alkylsulfonylmethyl-malonsäureester
 der Formel $R' \cdot (R'')C(CO_2 \cdot R''')$

R'	R	R	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Sdp.		Schmp.	umkrist. aus	Ausb. % d. Th.
					Torr	Grad			
$CH_3 \cdot S \cdot CH_2$	CH_3	CH_3	$C_9H_{14}O_4S$	206.3	16	128–133°	–	–	53
$CH_3 \cdot S \cdot CH_2$	CH_3	C_2H_5	$C_{10}H_{16}O_4S$	234.3	18	132–136°	–	–	51
$CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	CH_3	C_2H_5	$C_{10}H_{16}O_6S$	266.3	14	193–196°	80–82°	$CH_3OH + H_2O$; $CCl_4 + PAe$	76
$CH_3 \cdot S \cdot CH_2$	C_2H_5	C_2H_5	$C_{11}H_{20}O_4S$	248.3	15	143–148°	–	–	44
$CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	C_2H_5	C_2H_5	$C_{11}H_{20}O_6S$	280.3	13	192–195°	71–72°	$CH_3OH + H_2O$; $CCl_4 + PAe$	76
$C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2$	CH_3	C_2H_5	$C_{11}H_{20}O_4S$	248.3	13	142–146°	–	–	64
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	CH_3	C_2H_5	$C_{11}H_{20}O_6S$	280.3	14	197–200°	53–54°	CH_3CO_2H ; $CCl_4 + PAe$	82
$C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2$	$(CH_3)_2CH$	C_2H_5	$C_{13}H_{24}O_4S$	276.3	12	152–156°	–	–	33
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	$(CH_3)_2CH$	C_2H_5	$C_{13}H_{24}O_6S$	308.4	18	198–202°	–	–	53
$C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2$	C_6H_5	C_2H_5	$C_{16}H_{22}O_4S$	310.4	11	191–193°	–	–	48
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	C_6H_5	C_2H_5	$C_{16}H_{22}O_6S$	342.4	–	–	94–95°	$CCl_4 + PAe$	76
$C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_2$	C_2H_5	$C_{17}H_{24}O_4S$	324.4	13	203–206°	–	–	74
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_2$	C_2H_5	$C_{17}H_{24}O_6S$	356.4	–	–	92–93°	$CH_3OH + H_2O$; $CCl_4 + PAe$	74
$C_2H_5 \cdot S \cdot CH(CH_3)$	CH_3	CH_3	$C_{10}H_{16}O_4S$	234.3	12	138–143°	–	–	43
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)$	CH_3	CH_3	$C_{10}H_{16}O_6S$	266.3	12	192–195°	–	–	69
$C_2H_5 \cdot S \cdot CH(CH_3)$	C_2H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{22}O_4S$	276.4	12	147–150°	–	–	73
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3)$	C_2H_5	C_2H_5	$C_{13}H_{22}O_6S$	308.4	12	196–198°	–	–	65
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$	C_2H_5	C_2H_5	$C_{17}H_{24}O_4S$	324.4	11	199–203°	47–49°	$CH_3OH + H_2O$; C_6H_6	55
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2$	C_2H_5	C_2H_5	$C_{17}H_{24}O_6S$	356.4	–	–	104–105°	$CCl_4 + PAe$	60

und Äther versetzt, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Bei der Destillation wurden 22 g (71% d.Th.) des gesuchten Produktes vom Sdp.₁₃ 199 bis 202° erhalten, die alsbald erstarrten; Schmp. 53–54° (aus Methanol + Wasser, sowie Benzol).

$C_{16}H_{22}O_4S$ (310.4) Ber. C 61.92 H 7.15 S 10.33 Gef. C 61.77 H 7.23 S 10.06

6.2 g des Esters wurden unter Rühren und Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser verseift. Nach dem Erkalten des homogen gewordenen Reaktionsgemisches wurde mit Wasser versetzt und unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, einige Male mit Äther ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb die Säure als bald erstarrendes Öl vom Schmp. 163–164° (unter Aufschäumen, aus Eisessig); Ausb. 3.8 g (75% d.Th.).

$C_{12}H_{14}O_4S$ (254.3) Ber. C 56.66 H 5.55 S 12.61 Gef. C 57.06 H 5.49 S 12.54

2.5 g der Säure wurden im Ölbad auf 185° erhitzt. Nachdem die Decarboxylierung beendet war, wurde destilliert und α -Methylmercaptomethyl-hydrozimsäure vom Sdp.₁₃ 181–186° erhalten, die bald durchkristallisierte; Schmp. 103–104° (aus Eisessig + Wasser).

$C_{11}H_{14}O_2S$ (210.3) Ber. C 62.81 H 6.71 S 15.24 Gef. C 63.02 H 6.57 S 15.08

Benzyl-methylsulfonylmethyl-malonsäure-diäthylester: 9.3 g Benzyl-methylmercaptomethyl-malonsäure-diäthylester wurden in 35 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Das homogene Gemisch blieb 3 Tage unter häufigem Umschütteln und Zufügen von je 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd am zweiten und dritten Tag stehen. Am vierten Tag wurde 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten Wasser zugefügt, wobei sich das krist. Sulfon ausschied. Schmp. 112–113° (aus Methanol + Wasser); Ausb. 7.8 g (76% d.Th.).

$C_{16}H_{22}O_6S$ (342.4) Ber. S 9.36 Gef. S 9.70

13.7 g des Esters wurden mit einer Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser unter Rückfluß und lebhaftem Rühren auf dem siedenden Wasserbad 1 Stde. erhitzt. Anschließend wurde, wie beim Äthyl-Derivat beschrieben, aufgearbeitet. Aus der äther. Phase wurden 5.3 g (82% d.Th.) α -Benzyl-acrylsäure⁹⁾ vom Schmp. 68 bis 69° (aus Methanol + Wasser) isoliert.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2) Ber. C 74.04 H 6.22 Gef. C 74.17 H 6.42

Die weitere Identifizierung gelang durch Anlagerung von Brom in Chloroform-Lösung und Überführung in α . β' -Dibrom- β -phenyl-isobuttersäure vom Schmp. 146°⁹⁾ (aus Chloroform).

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$ (322.0) Ber. C 37.27 H 3.11 Br 49.64 Gef. C 37.50 H 2.95 Br 50.05

Aus der wäbr. Phase der Verseifungs-Lösung wurden in der oben beschriebenen Weise 3.2 g (78% d.Th.) methansulfinsaures Natrium isoliert und durch Erhitzen mit Benzylchlorid in absol. Alkohol in 3.3 g (61% d.Th.) Methyl-benzyl-sulfon vom Schmp. 127° (aus Methanol + Wasser) übergeführt, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmp.-Erniedrigung zeigte.

$C_8H_{10}O_2S$ (170.8) Ber. C 56.45 H 5.92 Gef. C 56.71 H 5.77

Die Eigenschaften weiterer Alkylmercaptomethyl- und Alkylsulfonylmethyl-malonsäure-ester sind in der Tafel (S. 414) angegeben.

⁹⁾ C. Mannich u. E. Ganz, B. 55, 3495 [1922].