

KARL-DIETRICH GUNDERMANN und RAINER THOMAS

Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, IV*)

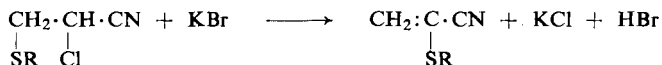
Die Umsetzung von α -Chlor- β -alkylmercapto-propionsäureestern zu α , β -Bis-alkylmercapto-acrylsäureestern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

(Eingegangen am 3. April 1958)

Die Umsetzung von α -Chlor- β -alkylmercapto-propionsäureestern mit Kaliumbromid in Dimethylformamid bei 125–130° führte zu der neuen Verbindungsreihe der α , β -Bis-alkylmercapto-acrylsäuren. *cis*- und *trans*- α , β -Bis-methylmercapto-acrylsäure konnten rein dargestellt werden; ihre Struktur wurde u. a. durch Entschwefelung zu Propionsäure sowie durch unabhängige Synthesen bewiesen. Setzte man dem Umhalogenierungsgemisch Triäthylamin zu, so erhielt man α -Alkylmercapto-acrylsäureester.

Die Umsetzung der aus α -Chlor-acrylnitril und Mercaptanen leicht zugänglichen α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrile mit Kaliumbromid in Dimethylformamid nach:



hatte sich nicht nur als gute Methode zur Darstellung von α -Alkylmercapto-acrylnitrilen erwiesen, die besonders durch die spontane Bildung kristalliner Dimerer bemerkenswert sind, sondern die quantitative Verfolgung der mit dieser Umsetzung verbundenen Halogenwasserstoff-Abspaltung ließ auch Schlüsse auf die relative Umlagerungstendenz der verschiedenen Thioäthergruppen zu¹⁾.

Das „Umhalogenierungsverfahren“ wurde daher auch auf die α -Chlor- β -alkylmercapto-propionsäureester angewandt; einmal, um die, verglichen mit den entsprechenden Nitrilen, vermutlich noch reaktionsfähigeren α -Alkylmercapto-acrylsäureester zu erhalten, zum andern, um wieder mittels der Halogenwasserstoff-Abspaltung die Umlagerungstendenz der Thioäthergruppen in den Ester-Derivaten zu studieren.

Es ergab sich hier jedoch ein erheblich komplexeres Bild als bei den entsprechenden Nitrilen, indem je nach den Versuchsbedingungen aus dem hauptsächlich eingesetzten α -Chlor- β -methylmercapto-propionsäure-methylester (Ia) folgende Schwefel enthaltenden Hauptprodukte entstanden: α -Methylmercapto- β -brom-propionsäure-methylester (IIa), α , β -Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester (IIIa) und α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester (IVa) bzw. dessen Dimeres.

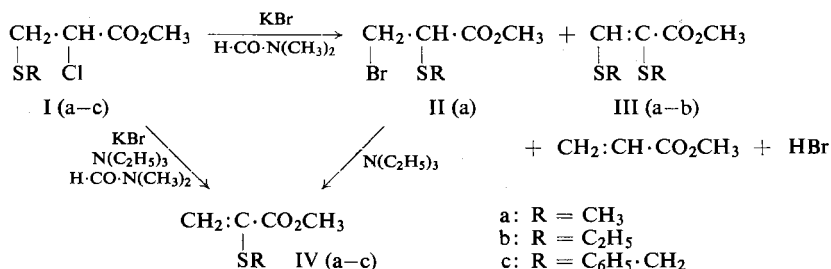
Die als Ausgangsmaterial benötigten α -Chlor- β -alkylmercapto-propionsäureester stellten wir durch Addition von Mercaptanen an α -Chlor-acrylsäure-methylester in Gegenwart

*) III. Mittel.: K.-D. GUNDERMANN, Chem. Ber. 90, 72 [1957].

1) K.-D. GUNDERMANN und R. THOMAS, Chem. Ber. 89, 1263 [1956].

geringer Mengen von Natriummethylat her²⁾; dies erschien uns vorteilhafter als das Verfahren der Addition von Alkyl-schwefelchloriden an Acrylsäureester nach H. BRINTZINGER und M. LANGHECK³⁾, vor allem im Hinblick auf die Darstellung größerer Mengen der benötigten Produkte.

Nahm man die Umsetzung bei 100° vor, so ergab die Aufarbeitung zwei Hauptprodukte, von denen das eine IIa war (Strukturbeweis: die sehr glatt erfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff mit Triäthylamin zu IVa). Das andere war ein Gemisch von *cis*- und *trans*- α,β -Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester (IIIa). Als weitere Reaktionsprodukte wurden Acrylsäure-methylester und Bromwasserstoff (letzterer in einer Ausbeute von ca. 40 % d. Th.) gefunden.



Erhöhte man die Reaktionstemperatur auf 125–130°, so konnten nur noch wenige Prozent d. Th. an IIa isoliert werden; dagegen stieg die Ausbeute an IIIa auf ca. 65 % d. Th., bezogen auf den eingesetzten Schwefel von Ia. Schon hieraus geht hervor, daß sich IIIa offenbar aus IIa bildet. Die wesentliche Rolle von IIa als Zwischenprodukt bei der Entstehung von IIIa wird ferner daran ersichtlich, daß letzteres praktisch gar nicht mehr auftrat, wenn man dem Reaktionsgemisch ein Mol. Triäthylamin zusetzte. In diesem Falle erhielt man α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester (IVa) in einer Ausbeute von ca. 75 % d. Th. *). Erhitzte man schließlich rohen Ester IIa (dargestellt durch HBr-Addition an α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester; da das Produkt sehr leicht HBr abspaltet, gelang die Reindarstellung bisher nicht) in Dimethylformamid, so konnte IIIa in 80-proz. Ausbeute isoliert werden.

IIIa wurde mit starker wäßriger Natronlauge in über 80-proz. Ausbeute zu den Natriumsalzen der *cis*- und *trans*- α,β -Bis-methylmercapto-acrylsäuren V und VI verseift. Daß hierbei keine weitergehenden Reaktionen auftraten, bewies die Tatsache, daß man durch Behandeln von V und VI mit Diazomethan in 85-proz. Ausbeute wieder IIIa erhalten konnte.

Vorsichtiges Ansäuern des Hydrolysates führte zur kristallinen Abscheidung des Gemisches von V und VI, aus dem durch fraktionierte Kristallisation in ca. 50-proz. Ausbeute (bezogen auf IIIa) eine bei 117° schmelzende Säure C₅H₈O₂S₂ isoliert werden konnte, die durch ihre große Kristallisationstendenz auffiel. Aus der Mutter-

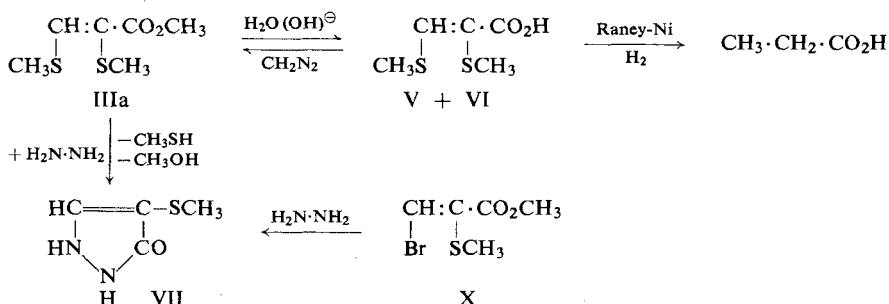
*) Die α -Stellung der Methylmercaptogruppe in IVa ergab sich aus dessen Umsetzung mit NH₃, die zu S-Methyl-isocystein führte (vgl. Versuchsteil).

²⁾ Vgl. K.-D. GUNDERMANN, Liebigs Ann. Chem. **588**, 167 [1954].

³⁾ Chem. Ber. **87**, 325 [1954].

lauge dieser Säure wurde in erheblich geringerer Ausbeute (ca. 14 % d. Th.) eine bei 89–91° schmelzende, isomere Säure erhalten.

Die Struktur der beiden Säuren ergab sich außer aus der Analyse, dem Molekulargewicht der Methylester und den Äquivalentgewichten aus folgenden Befunden: Frisch bereitetes Raney-Nickel führte die Natriumsalze unter Entschwefelung und Hydrierung der C=C-Doppelbindung in Natriumpropionat über. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf IIIa ergab unter Abspaltung von 1 Mol. Methylmercaptan kristallines 4-Methylmercapto-pyrazolon (VII), dessen Struktur aus der Analyse, dem Ausbleiben einer Reaktion mit Aceton und schließlich daraus gefolgert wurde, daß VII auch sehr glatt durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit α -Methylmercapto- β -brom-acrylsäureester (X) erhalten werden konnte. Die Säuren C₅H₈O₂S₂ mußten somit eine leicht abspaltbare –SCH₃-Gruppe enthalten.



Hydrierung von V bzw. VI in Gegenwart einer größeren Menge Pd/Bariumsulfat-Katalysator nach R. MOZINGO und Mitarbb.⁴⁾ zu α,β -Bis-methylmercapto-propionsäure gelang nicht. Versuche, IIIa zunächst in das Bis-sulfon-Derivat überzuführen und dieses katalytisch zu hydrieren, scheiterten bisher daran, daß die Einwirkung von Eisessig/H₂O₂, Phthalmonopersäure oder Kaliumpermanganat offenbar zur weitergehenden Oxydation führte. Somit konnte die C=C-Doppelbindung in IIIa bisher chemisch nicht direkt nachgewiesen werden. Im Raman-Spektrum der als Hauptprodukt erhaltenen Bis-methylmercapto-acrylsäure vom Schmp. 117° erscheint jedoch eine sehr starke Bande bei 1530 cm⁻¹, in einer Lage also, die für Doppelbindungen mit mehreren Substituenten charakteristisch ist *).

Schließlich gelang die Synthese von IIIa auf folgenden unabhängigen Wegen:

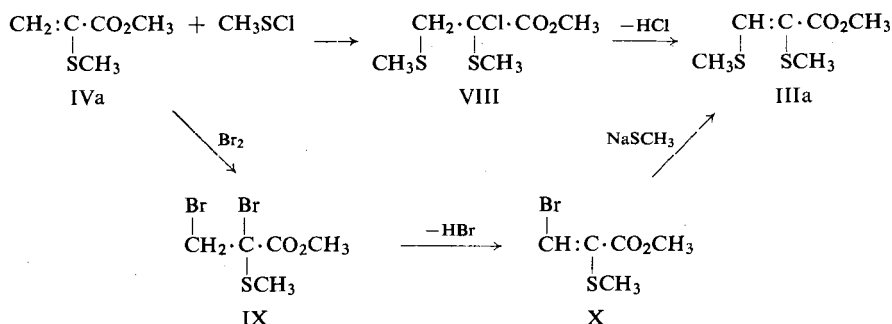
a) An IVa konnte sehr glatt Methylschwefelchlorid addiert werden zu α -Chlor- α,β -bis-methylmercapto-propionsäure-methylester (VIII), der schon bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff abspaltete und daher nicht analysenrein zu gewinnen war. Erhitzte man VIII einige Zeit in Dimethylformamid auf 125°, so konnte man in 77-proz. Ausbeute IIIa isolieren.

*) Die Aufnahme und Auswertung des Raman-Spektrums nahm freundlicherweise Herr Dr. BERGMANN vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund (Direktor: Professor Dr. H. KAISER) vor, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

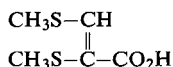
4) J. Amer. chem. Soc. 67, 2092 [1945].

Selbst wenn sich die Addition von Methylschwefelchlorid an IVa im umgekehrten Sinne, also zum β -Chlor- α,α -bis-methylmercapto-propionsäureester vollzogen hätte, so würde nach den Befunden von E. ROTHSTEIN und Mitarbb.⁵⁾ HCl-Abspaltung unter Wanderung einer Methylmercapto-Gruppe zu IIIa führen müssen.

b) Auch Brom ließ sich leicht an IVa addieren. Bei der Vakuumdestillation des so erhältlichen rohen α -Methylmercapto- α,β -dibrom-propionsäureesters (IX), der ebenso wie VIII bereits bei Raumtemperatur Halogenwasserstoff abspaltet, entstand in fast 90-proz. Ausbeute α -Methylmercapto- β -brom-acrylsäure-methylester (X), aus welchem durch Umsetzung mit Natriummethylmercaptid in ebenfalls 90-proz. Ausbeute IIIa dargestellt wurde.



Die bei 117° schmelzende α,β -Bis-methylmercapto-acrylsäure dürfte das *trans*-Isomere mit der Formel V sein, wenn man als Zuordnungsprinzip die relative Lage von Carboxyl-Gruppe und β -ständiger $-\text{SCH}_3$ -Gruppe wählt. Die Tabelle zeigt, daß bis auf die Dissoziationskonstanten bei den beiden Bis-methylmercapto-acrylsäuren analoge Verhältnisse vorliegen wie bei Angelica- und Tiglinsäure⁶⁾.



V (*trans*)

Physikalische Eigenschaften der α,β -Bis-methylmercapto-acrylsäuren und ihrer Methylester

Eigenschaften	<i>trans</i> -Verbindung V	<i>cis</i> -Verbindung VI
Schmp.	117°	90°
K_c	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Sdp. (Methylester)	95°/0.1 Torr	86°/0.1 Torr
n_D^{20} (Methylester)	1.5838	1.5770

Zur endgültigen Festlegung der Konfiguration von V und VI bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen an ähnlich gebauten Verbindungen.

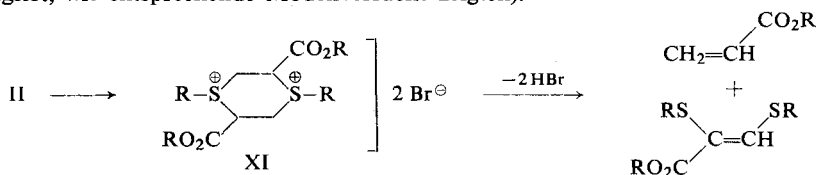
Setzte man α -Chlor- β -äthylmercapto-propionsäure-methylester (Ib) in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumbromid in Dimethylformamid um, so entstand bei 125° als Hauptprodukt das IIIa entsprechende Gemisch der α,β -Bis-äthylmercapto-

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 4012.

⁶⁾ Vgl. hierzu K. v. AUWERS und H. WISSEBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 715 [1923].

acrylsäureester (IIIb), wogegen wieder bei 100° in Gegenwart von Triäthylamin α -Äthylmercapto-acrylsäure-methylester (IVb) erhalten wurde.

Als möglichen Bildungsmechanismus der α,β -Bis-alkylmercapto-acrylsäureester (III) möchten wir annehmen, daß sich unter den Bedingungen der Umhalogenierung aus I zunächst unter Umlagerung der Thioäthergruppe α -Alkylmercapto- β -brompropionsäureester (II) bilden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Nitrilen spalten diese aber unter den Reaktionsbedingungen nicht einfach HBr ab zu α -Alkylmercapto-acrylsäureestern (IV), sondern es entstehen daraus Dithian-dicarbon säure-Derivate des Typs XI, die dann thermisch zu den isolierten Spaltprodukten: α,β -Bis-alkylmercapto-acrylsäureester, Acrylsäureester und Bromwasserstoff zerfallen (das Lösungsmittel Dimethylformamid ist insofern auch an der Umsetzung beteiligt, als es bei 125–130° mit dem Bromwasserstoff zu CO und Dimethylammoniumbromid reagiert, wie entsprechende Modellversuche zeigten).



Die Annahme von Dithian-Derivaten des Typs XI wird experimentell dadurch gestützt, daß es, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, gelang, IIIa auch durch Umsetzung von α,β -Dibrom-propionsäureester mit α,β -Bis-methylmercapto-propionsäureester zu erhalten. Aus der Chemie der β -Halogen-amine, die sich in mancher Hinsicht den β -Halogen-thioäthern analog verhalten, ist ferner bekannt, daß nicht nur die intermediäre Bildung von Dreiring-Systemen im Sinne einer intramolekularen Reaktion, sondern auch von Zwischenstoffen mit Sechsring (Bis-piperaziniumsalze)⁷⁾ – intermolekulare Reaktion – möglich ist.

Eine Untersuchung über die Synthese und den thermischen Zerfall von Dithian-Derivaten des Typs XI ist im Gange.

Dem MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND VERKEHR DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir sehr für die Förderung dieser Arbeit.

Die CHEMISCHEN WERKE HÜLS und die FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, stellten freundlicherweise Chemikalien zur Verfügung, wofür wir sehr zu Dank verpflichtet sind.

⁷⁾ P. D. BARTLETT, S. D. ROSS und C. G. SWAIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2971 [1947].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α-Chlor-β-methylmercapto-propionsäure-methylester (Ia): Einer Lösung von 105 g *Methylmercaptan* in 500 ccm Benzol, die mit 10 g Natriummethylat versetzt war, ließ man 241 g *α-Chlor-acrylsäure-methylester*⁸⁾ unter Rühren und gelegentlicher Kühlung so zutropfen, daß die Temperatur des Gemisches zwischen 35 und 40° blieb. Danach rührte man noch 1 Stde. bei Zimmertemperatur, fällte durch 10 ccm Wasser den Katalysator als flockige Masse aus, filtrierte und destillierte zunächst bei 150 Torr Benzol sowie nicht umgesetzte Ausgangsstoffe ab. Anschließende Fraktionierung lieferte 306 g (91 % d. Th.) *Ia* vom Sdp.₁₂ 90–93°. Zur Analyse wurde nochmals rektifiziert. n_D^{20} 1.4876.

$C_5H_9ClO_2S$ (168.6) Ber. Cl 21.02 S 19.01 Gef. Cl 20.90 S 18.90

Ia kann auch durch Addition von Methylschwefelchlorid an Acrylsäure-methylester nach dem Verfahren von BRINTZINGER und LANGHECK³⁾ dargestellt werden.

α-Chlor-β-äthylmercapto-propionsäure-methylester (Ib): Analog der Darstellung von *α-Chlor-β-benzylmercapto-propionsäure-methylester (Ic)*²⁾ aus *Äthylmercaptan*, Natriummethylat und *α-Chlor-acrylsäure-methylester*. Ausb. 80% d. Th.; Sdp.₁₂ 100–101°; n_D^{20} 1.4841.

α-Chlor-β-benzylmercapto-propionsäure-methylester (Ic): vgl. I. c. 2).

cis- und trans-α,β-Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester (IIIa): 126 g *Ia* wurden mit 98 g feingepulvertem Kaliumbromid und 540 g Dimethylformamid unter Rühren 4 Stdn. auf 126–131° (Ölbad) erhitzt. Das tiefbraune Reaktionsgemisch goß man in 1.8 l Wasser, ätherte gründlich aus, wusch die vereinigten äther. Auszüge (insges. ca. 1 l Äther) mit 300 ccm Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Der Ätherrückstand wurde unter Vorschaltung einer auf –80° gehaltenen Kühlfalle zunächst i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Bis zum Sdp.₁₂ 110° gingen ca. 8 g eines Gemisches von nicht umgesetztem *Ia* und *α-Methylmercapto-β-brompropionsäure-methylester (IIa)* über. Die Kühlfalle enthielt 23 g einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit, im wesentlichen *Acrylsäure-methylester*, der durch seinen Sdp.₇₆₀ 78°, sein IR-Spektrum und durch Überführung in Pyrazol-carbonsäure-(3)⁹⁾ identifiziert wurde.

Die weitere Fraktionierung bei 0.3 Torr ergab 44.0 g (65 % d. Th.) rohen Esters IIIa, Sdp. 95–115°, sowie 7.5 g eines gelben, zähflüssigen Öls (Siedebereich 125–143°), welches aus 2.3 g (4 % d. Th.) freien *α,β-Bis-methylmercapto-acrylsäuren* und 5.15 g (5 % d. Th.) dimerem *α-Methylmercapto-acrylsäureester* bestand. Die beiden letztgenannten Produkte wurden durch Aufnehmen des hochsiedenden Öls in Äther und Extraktion dieser Lösung mit NaHCO₃-Lösung getrennt.

Die rohen Ester IIIa wurden zur Analyse rektifiziert. Sdp._{0.3} 95–98°; n_D^{20} 1.579–1.583. Hellgelbes Öl von eigenartigem, an Rettich erinnerndem Geruch.

$C_6H_{10}O_2S_2$ (178.3) Ber. C 40.42 H 5.66 S 35.97

Gef. C 40.40 H 5.70 S 36.20 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 176

Führte man die Umsetzung von *Ia* mit Kaliumbromid in Dimethylformamid bei 100° durch, so sank die Ausbeute an IIIa auf 32–38 % d. Th. (bez. auf den Schwefel von *Ia*), dafür stieg der Anteil an IIa auf ca. 40 % d. Th.

Durch Behandeln des so gewonnenen rohen IIa mit Triäthylamin in Benzol erhielt man IVa. Ausb. ca. 50 % d. Th.; Sdp.₁₂ 78°; n_D^{20} 1.5013.

⁸⁾ G. S. MARVEL und J. C. COWAN, J. Amer. chem. Soc. 61, 3158 [1939].

⁹⁾ K. v. AUWERS und F. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. 496, 252 [1932]; K. v. AUWERS und E. CAUER, Liebigs Ann. Chem. 470, 284 [1929]; H. v. PECHMANN und E. BURKARD, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3594 [1900].

α,β -Bis-methylmercapto-acrylsäuren (*V* und *VI*): 57.4 g *IIIa* wurden mit der doppelten Gewichtsmenge 50-proz. wäßr. Natronlauge auf dem Dampfbade erwärmt, bis unter Aufschäumen eine homogene Lösung entstand. Man verdünnte mit 250 ccm Wasser, säuerte unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure vorsichtig an (geringe Methylmercaptan-Entwicklung!) und saugte das rohe Gemisch von *V* und *VI* nach einiger Zeit ab. Ausb. 43 g (81.5 % d. Th.). Durch Umkristallisieren aus 1.3 l Wasser unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man hieraus 25.7 g (48.5 % d. Th.) *trans*-Säure (*V*) in Form von langen, farblosen Nadeln. *V* ist nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein. Schmp. 117°.

$C_5H_8O_2S_2$ (164.2) Ber. C 36.56 H 4.91 S 39.04 Gef. C 36.30 H 5.20 S 38.70

Äquiv.-Gew. 168. Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 167.

Raman-Spektrum: Starke Bande bei 1532 cm^{-1} ; schwächere Banden bei 1241; 1625; 874; 1279 cm^{-1} (Reihenfolge nach abnehmender Intensität).

Schwerlöslich in kaltem, mäßig in heißem Wasser, leicht löslich in den Alkoholen, in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Brom in Eisessig wird erst bei leichtem Erwärmen entfärbt, alkalische Permanganatlösung dagegen sofort.

Beim Versuch, 1.1 g *V*, gelöst in 150 ccm Methanol, mit 20 g Pd/BaSO₄-Katalysator nach MOZINGO und Mitarbb.⁴⁾ katalytisch zu hydrieren, wurde keine Wasserstoffaufnahme beobachtet. 91 % des Ausgangsmaterials wurden zurückgewonnen.

V-Methylester: Aus *V* mit äther. Diazomethan-Lösung. Ausb. 85 % d. Th.; Sdp._{0,1} 95 bis 96°; n_D^{20} 1.5838.

$C_6H_{10}O_2S_2$ (178.3) Ber. S 35.97 Gef. S 36.20

Aus der Mutterlauge von *V* erhielt man 8.9 g (17 % d. Th.) rohe *cis*-Säure (*VI*). Nach fraktionierter Kristallisation (5 Umkristallisationen) Schmp. 89–91°.

$C_5H_8O_2S_2$ (164.2) Ber. S 39.04 Gef. S 39.20 Äquiv.-Gew. 165

VI-Methylester: Aus *VI* mit äther. Diazomethan-Lösung. Ausb. 86 % d. Th.; Sdp._{0,1} 86 bis 87°; n_D^{20} 1.5770.

$C_6H_{10}O_2S_2$ (178.3) Ber. S 35.97 Gef. S 35.76

cis- und *trans*- α,β -Bis-äthylmercapto-acrylsäure-methylester (*IIIb*): Aus 96.2 g α -Chlor- β -äthylmercapto-acrylsäure-methylester (*Ib*), 65 g Kaliumbromid und 360 g Dimethylformamid entsprechend *IIIa*. Ausb. 29 g (53 % d. Th.); Sdp._{0,2} 99–105°; n_D^{20} 1.5582.

$C_8H_{14}O_2S_2$ (206.3) Ber. C 46.57 H 6.84 S 31.08 Gef. C 46.30 H 6.65 S 30.43

Durch alkalische Hydrolyse des Estergemisches, wie bei *IIIa* beschrieben, konnte bisher keine kristalline α,β -Bis-äthylmercapto-acrylsäure erhalten werden, vielmehr nur sirupöse Substanzen.

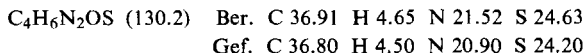
Propionsäure aus V und VI: Die Lösung von 5 g roher, *VI* enthaltender Säure *V* in 75 ccm Wasser wurde mit Natronlauge genau neutralisiert. Man fügte diese Lösung zu frisch aus 60 g Raney-Legierung bereitetem Raney-Nickel und erwärmte unter kräftigem Rühren 4 Stdn. auf dem Dampfbade. Die Aufarbeitung ergab 2.5 g (86 % d. Th.) Natriumpropionat, welches als *S*-Benzyl-isothiuroniumpropionat vom Schmp. und Misch-Schmp. 148–149° identifiziert wurde¹⁰⁾.

4-Methylmercapto-pyrazolon-(3) (*VII*): Einer Lösung von 10.2 g Hydrazinhydrat in 10.2 g Methanol ließ man unter Rühren eine Lösung von 12.1 g *IIIa* in 15 ccm Methanol zutropfen und erhitzte 4 Stdn. unter Rückfluß. Das entweichende Methylmercaptan wurde in methanol,

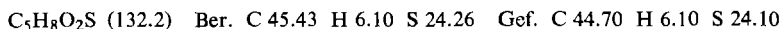
¹⁰⁾ J. J. DONLEAVY, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1004 [1936].

Natronlauge aufgefangen (Identifizierung des Methylmercaptans als 2,4-Dinitrophenylmethyl-thioäther vom Schmp. 128°).

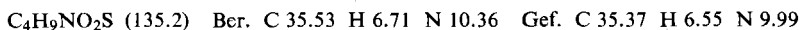
VII wurde aus der Reaktionslösung durch Abdampfen des Methanols i. Vak. und Behandeln des verbleibenden Sirups mit heißem Wasser erhalten. Nach Umkristallisieren aus viel Wasser 5.8 g (64 % d. Th.) farblose, derbe Kristalle vom Zers.-P. 219° (Linstroe-m-Block).



α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester (IVa): 42.2 g *Ia* wurden in 180 g *Dimethylformamid* mit 36.2 g fein gepulvertem *Kaliumbromid* und 38 g *Triäthylamin* 3 Stdn. auf dem Dampfbade umgesetzt. Aus der allmählich dunkelbraun werdenden Lösung schied sich reichlich *Triäthylammoniumbromid* ab. Man goß in 650 ccm Wasser, säuerte vorsichtig mit verd. Salzsäure an und ätherte gründlich aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden 30 Min. (längeres Trocknen beeinträchtigte die Ausbeute) mit *Calciumchlorid* getrocknet. Die Fraktionierung des Ätherrückstandes ergab 25.5 g (77 % d. Th.) *IVa*, Sdp.₁₂ 76–78°, n_D^{20} 1.5021. Farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit, die nach einigen Tagen in ein glas klares Harz übergeht.

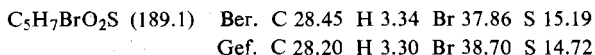


S-Methyl-isocystein: Aus *IVa* und flüssigem *Ammoniak*. Schmp. 194° (Zers.).



Weitere Identifizierung durch Entschwefelung mit *Raney-Nickel* zu *β -Alanin* (vgl. I. c.²⁾).

α -Methylmercapto- β -brom-acrylsäure-methylester (X): Der Lösung von 25.4 g *IVa* in 100 ccm *Tetrachlorkohlenstoff* ließ man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 31 g *Brom* in 50 ccm CCl_4 zutropfen. Zu Beginn verschwand die Färbung des Broms sofort, während die Mischung gegen Ende des Zutropfens eine rotbraune Farbe annahm. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig i. Vak. abgedampft, danach der verbleibende Rückstand i. Vak. erhitzt, wobei unter *HBr*-Abspaltung 36 g (89 % d. Th.) roher Ester *X* bei 100–118° abdestillierte. *X* siedete bei 108–109°/12 Torr. n_D^{20} 1.5490.



Mit *Hydrazinhydrat* in *Methanol* erhielt man in 73-proz. Ausb. das *Pyrazolon VII*.

α, β -Bis-methylmercapto-acrylsäure-methylester (IIIa) aus X: 10.6 g *X* ließ man unter Rühren und äußerer Kühlung einer aus 1.2 g *Natrium* in 35 ccm absol. *Methanol* und 2.4 g *Methylmercaptan* frisch bereiteten *Natriummethylmercaptid*-Lösung zutropfen. Danach erhitze man noch 30 Min. unter Rückfluß, engte i. Vak. ein und nahm den Rückstand in Wasser und Äther auf. *IIIa* wurde aus der mit *Calciumchlorid* getrockneten äther. Lösung nach Abdampfen des Äthers durch Fraktionierung bei 92–100°/0.2 Torr erhalten. Ausb. 8.0 g (90 % d. Th.). Nach Rektifizierung Sdp._{0.2} 91–93°, n_D^{20} 1.5790. Hydrolyse von 5.1 g so erhaltenem *IIIa* mit *Natronlauge* wie oben ergab 3.0 g (64 % d. Th.) der *Bis-methylmercapto-acrylsäure* vom Schmp. 117°.

Umsetzung von α -Methylmercapto-acrylsäure-methylester (IVa) mit Methylschwefelchlorid: Zur Lösung von 9.9 g frisch destilliertem Ester *IVa* in 30 ccm absol. Äther gab man unter Wasserkühlung tropfenweise 6 g frisch destilliertes *Methylschwefelchlorid*¹¹⁾ und ließ 90 Min. bei Zimmertemperatur stehen. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand (roher *α -Chlor- α, β -bis-methylmercapto-propionsäure-methylester (VIII)*), hellgelbes Öl, das schon bei Raumtemperatur *Chlorwasserstoff* abspaltet und sich daher nicht

¹¹⁾ H. BRINTZINGER und Mitarbb., Chem. Ber. 83, 87 [1950].

ohne Zersetzung destillieren ließ) wurde sogleich in der 5fachen Gewichtsmenge Dimethylformamid 4 Stdn. auf 125° (Ölbad) erhitzt. Danach goß man in Wasser, ätherte aus und fraktionierte den Abdampfückstand der getrockneten Ätherlösung bei 0.2 Torr. Ausb. 10 g (77 % d. Th.) *IIIa*, Sdp._{0.2} 90–98°, n_D^{20} 1.5795. Weitere Identifizierung durch Verseifung zu V vom Schmp. 117° wie oben.

α-Äthylmercapto-acrylsäure-methylester (IVb): Aus 19.1 g *Ib*, 13.6 g Kaliumbromid, 16 g Triäthylamin und 75 g Dimethylformamid, wie bei IVa beschrieben. Ausb. 10 g (66 % d. Th.); Sdp.₁₂ 86–88°; n_D^{20} 1.4934.

$C_6H_{10}O_2S$ (146.2) Ber. S 21.93 Gef. S 22.01

α-Benzylmercapto-acrylsäure-methylester (IVc): Aus 25.5 g *Ic*, 14 g Kaliumbromid, 12 g Triäthylamin und 100 g Dimethylformamid, wie bei IVa beschrieben. Ausb. 8.2 g (37 % d. Th.); Sdp._{0.3} 123–125°; n_D^{20} 1.5702. Die niedrige Ausbeute erklärt sich durch bei der Siedetemperatur bereits beträchtliche Polymerisationsvorgänge.

$C_{11}H_{12}O_2S$ (208.3) Ber. S 15.39 Gef. S 15.30

α,β-Bis-methylmercapto-propionsäure-methylester: Einer aus 11.5 g Natrium, 28.8 g Methylmercaptan und 250 ccm absol. Methanol frisch hergestellten Natriummethylmercaptid-Lösung ließ man unter starkem Rühren und Wasserkühlung 84.4 g *Ia* zutropfen. Danach erwärmte man auf dem Dampfbad noch 1 Stde. unter Rückfluß, destillierte das Lösungsmittel weitgehend ab und isolierte den Ester durch Versetzen des Rückstandes mit Wasser und Ausäthern. Sdp.₁₂ 122–123°; n_D^{20} 1.5170.

$C_6H_{12}O_2S_2$ (180.3) Ber. C 39.97 H 6.71 S 35.57 Gef. C 40.10 H 6.80 S 35.30

α,β-Bis-methylmercapto-propionsäure: Aus vorstehendem Ester durch alkalische Verseifung. Kristallin erhält man die Säure am besten nach Destillation des Verseifungsproduktes. Sdp._{0.2} 121–122°, Schmp. 44–45°.

$C_5H_{10}O_2S_2$ (166.2) Ber. C 36.12 H 6.06 S 38.57 Gef. C 36.77 H 6.60 S 37.70

Umsetzung von α,β-Bis-methylmercapto-propionsäure-methylester mit α,β-Dibrom-propionsäure-methylester: 9 g α,β-Bis-methylmercapto-propionsäure-methylester wurden mit 12.3 g α,β-Dibrom-propionsäure-methylester 15 Stdn. auf 125–130° erhitzt. Danach fraktionierte man. Neben 12 g unveränderten Ausgangsstoffen und größeren Mengen von Verharzungsprodukten wurden 0.7 g einer bei 93–107°/0.2 Torr übergelenden Fraktion erhalten, deren Verseifung V vom Schmp. und Misch-Schmp. 117° ergab.