

Alexander Schönberg und Klaus Praefcke

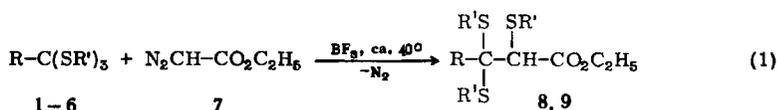
Umsetzungen von aliphatischen Diazoverbindungen mit Acetalen, Orthocarbonsäureestern und ihren Schwefelanaloga unter Lewis-Säure-Katalyse, III¹⁾

Versuche mit Diazoessigsäure-äthylester und Trithioorthocarbonsäure-trialkylestern

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 27. Dezember 1965)

Trithioorthoameisensäure-trialkylester reagieren in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 -Ätherat mit Diazoessigsäure-äthylester gemäß Schema (1). Ihr Reaktionsverhalten wird dem der Sauerstoff-Orthocarbonsäureester¹⁾ gegenübergestellt. Trithioorthoester, die sich nicht nach Schema (1) umsetzen lassen, werden genannt. Die Umsetzungsprodukte werden NMR-spektroskopisch untersucht und diskutiert; die geminalen Methylmercaptogruppen in **8** sind magnetisch ungleich.

In einer vorläufigen Veröffentlichung²⁾ haben wir bereits mitgeteilt, daß der Trithioorthoameisensäure-triäthylester (**2**) unter BF_3 -Katalyse mit Diazoessigester (**7**) unter Bildung von **9** gemäß Schema (1) reagiert.



	R	R'		R	R'
1	H	CH_3	8	H	CH_3
2	H	C_2H_5	9	H	C_2H_5
3	H	C_6H_5			
4	H	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$			
5	CH_3	C_2H_5			
6	C_6H_5	C_2H_5			

Die experimentellen Bedingungen der Titelreaktion und die Wirkungsweise des Bortrifluorides am Beispiel der Acetale und Sauerstoff-Orthoester wurden bereits ausführlich diskutiert³⁾. Sie sind uneingeschränkt auf die Umsetzungen gemäß Schema (1) übertragbar.

Die in dieser Arbeit umgesetzten Thioorthoester **1** und **2** reagieren wesentlich heftiger als die entsprechenden Sauerstoff-Orthoester¹⁾. Auch die Ausbeuten an **8** und **9** sind gegenüber den Sauerstoff-Analoga (O statt S) besser.

¹⁾ II. Mittel.: A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. **99**, 196 (1966).

²⁾ A. Schönberg und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2043.

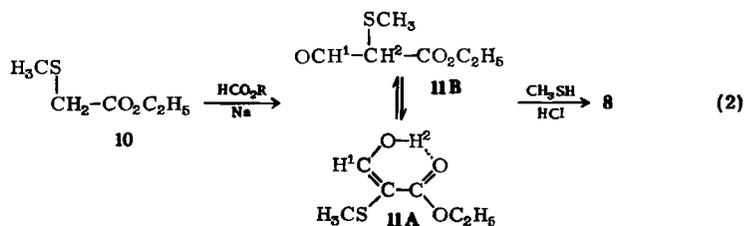
³⁾ I. c. 1), s. dort Seite 197.

Die guten Erfahrungen mit den Ausgangsstoffen **1** und **2** lassen sich jedoch nicht verallgemeinern, wie an den Beispielen **3** bis **6** gezeigt sei.

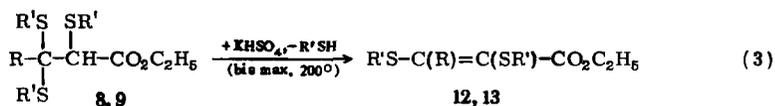
1. Der aromatisch substituierte Orthoester **3** reagiert nicht mehr eindeutig. Das mit KHSO_4 destillierte Reaktionsgut wurde nicht näher untersucht. Der Destillationsrückstand bestand aus einem Harz, das wahrscheinlich aus zersetztem **7** herrührt (etwa 25% der eingesetzten Menge).

2. Die Orthoester **4** bis **6** zersetzen in Gegenwart von BF_3 -Ätherat den Diazoessigester **7** vollständig unter Bildung nicht näher untersuchter Harze. **4** und **6** konnten aus diesen sehr stürmisch verlaufenden Zersetzungsreaktionen in hohen Ausbeuten wieder gefunden werden. **6** unterscheidet sich damit von seinem Sauerstoff-Analogon $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$, das zwar auch unter analogen Bedingungen **7** katalytisch zersetzt, aber auch selbst verändert, d. h. in Benzoesäure-äthylester übergeführt wurde¹⁾.

Von den analog Schema (1) synthetisierbaren Verbindungen (durchweg flüssig) ist lediglich **8** durch Destillation analysenrein erhältlich. **8** wurde bereits von *Gundermann* und *Pape*⁴⁾ auf folgendem Wege dargestellt:



Für die destillative Reinigung von **9** liegt der Siedepunkt zu hoch. **9** spaltet beim Erwärmen auch ohne Zusatz von Katalysatoren allmählich Äthylmercaptan ab, wobei der Acrylester **13** gebildet wird. **9** war daher nicht analysenrein zu gewinnen. Daß aber **9** tatsächlich vorgelegen hat, beweist das NMR-Spektrum (s. weiter unten) seines Rohproduktes im Vergleich mit dem von **8**. Die Verbindungen **8** und **9** lassen sich gemäß Schema (3) durch Erhitzen mit katalytischen Mengen KHSO_4 leicht in die entsprechenden Acrylester überführen. **12** und **13** entstehen bei diesen Pyrolysen



	R	R'	
8	H	CH ₃	12
9	H	C ₂ H ₅	13

als *cis-trans*-Isomerengemische⁵⁾ mit den in Tab. 1 aufgeführten, aus den Flächenintegralen ihrer NMR-Spektren errechneten prozentualen Zusammensetzungen.

⁴⁾ K.-D. *Gundermann* und G. *Pape*, Chem. Ber. **95**, 2076 (1962).

⁵⁾ Die Bezeichnungen „*cis*“ und „*trans*“ beziehen sich auf die Stellungen der R'S-Gruppen.

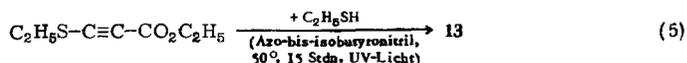
Tab. 1. Zusammensetzung der *cis-trans*-Isomerengemische von **12** und **13** sowie chemische Verschiebungen ihrer *cis*- bzw. *trans*- β -olefinischen Protonen⁵⁾

	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>	$\delta_{\text{H}(cis)}^{6a)}$	$\delta_{\text{H}(trans)}^{6a)}$	$\delta_{\text{H}(cis)} - \delta_{\text{H}(trans)}^{6a)}$
12	84	16	s 7.71	s 7.11	0.60
13	76	24	s 8.18	s 7.60	0.58

Die Konstitutionsvorschläge für **12** und **13** stützen sich auf Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen sowie auf NMR- und IR-Spektren (s. Diskussion weiter unten und Versuchsteil). Die Konstitution des gemäß Schema (3) dargestellten **12** wurde darüber hinaus durch Verseifung zur bekannten α,β -Bis-methylmercapto-acrylsäure⁷⁾ (**14**) bewiesen.

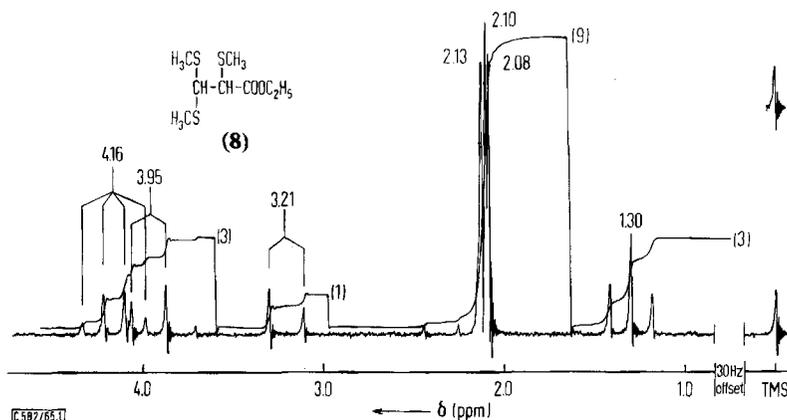


Versuche zur Hydrolyse von **13** ergaben keine kristallinen Produkte; ähnliche Erfahrungen wurden früher gemacht⁷⁾. **13** ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden⁸⁾:



Kernmagnetische Resonanz-Spektren

1. Von den Verbindungen **8** und **9**: Die geminalen Methylmercapto-Substituenten der Mercaptalgruppe in **8** sind magnetisch ungleich. Aus diesem Grunde sieht man im



NMR-Spektrum^{6b)} des α,β -Tris-methylmercapto-propionsäure-äthylesters (**8**) in Tetrachlorkohlenstoff

6) 6a) Die δ -Werte in ppm sind auf TMS als inneren Standard bezogen. d = Dublett, m = Multipllett, q = Quartett, s = Singulett und t = Tripllett. 6b) In Klammern sind die Zahlen der Protonen angegeben.

7) K.-D. Gundermann und R. Thomas, Chem. Ber. **91**, 1330 (1958); bezüglich **14** s. auch l. c. 4).

8) J. Bonnema und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 1137 (1960).

NMR-Spektrum (s. Abbild.) drei Absorptionen, je ein Singulett (δ 2.08, 2.10 und 2.13 ppm) für jede Methylmercaptogruppe.

Wir führen diese magnetische Ungleichheit der Methylprotonen in der Mercaptalgruppe auf das über vier σ -Bindungen entfernte Asymmetrie-Zentrum am α -C-Atom zurück, aufgrund dessen jede der geminalen Methylmercaptogruppen in einer anderen Umgebung steht. Die Substanz **8** ist unseres Wissens das erste publizierte Beispiel, in dem auf die magnetische Ungleichheit von Methylmercaptogruppen in einem geminalen System hingewiesen wird. Weitere Beispiele, in denen diese magnetische Ungleichheit noch deutlicher zu erkennen ist, und Verbindungen mit geminalen CH_3O -Gruppen (Acetale) werden wir in einer späteren Publikation bringen.

Magnetische Ungleichheiten von Methylenprotonen⁹⁾ und von Methylprotonen in Isopropylgruppen¹⁰⁾, verursacht durch molekulare Asymmetrie, sind bereits wiederholt publiziert worden.

Die beiden tertiären Protonen am α - und β -C-Atom in **8** und **9** bilden ein AB-System. Ihre chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2 der Resonanz des tertiären Protons in dem von uns vergleichsweise vermessenen Acetaldehyd-diäthylmercaptal¹¹⁾ gegenübergestellt.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen⁶⁾ der α - und β -ständigen tertiären Protonen in **8** und **9** (ausführliche NMR-Analyse s. Versuchsteil) und des tertiären Protons im Acetaldehyd-diäthylmercaptal¹¹⁾

	α -tert.-H	β -tert.-H
8	d ¹²⁾ 3.21	d ¹²⁾ 3.95
9	d ¹²⁾ 3.30	d ¹²⁾ 4.04
Acetaldehyd- diäthylmercaptal	—	q 3.88

Wir sind der Ansicht, daß die gute Übereinstimmung in den chemischen Verschiebungen der tertiären Protonen deren Zuordnung bei **8** und **9** hinreichend beweist.

2. Das NMR-Spektrum von **11** zeigt fünf verschiedene Arten von Protonen im Verhältnis 1:1:2:3:3. Wie die chemischen Verschiebungen der ein AX-System bildenden Protonen H¹ (δ 7.53 ppm) und H² (δ 11.90 ppm) sowie ihre hohe Spinkopp-

9) z. B.: P. M. Nair und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4565 (1957) und J. C. Randall, J. J. McLeskey III, P. Smith und M. E. Hobbs, ebenda **86**, 3229 (1964).

10) E. I. Snyder, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2624 (1963); G. M. Whitesides, D. Holtz und J. D. Roberts, ebenda **86**, 2628 (1964); R. M. Moriarty, J. org. Chemistry **30**, 600 (1965); H. A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 697; C. van der Vlies, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1289 (1965) und dort die Zitate¹⁻⁶⁾.

11) NMR-Spektrum von $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{SCH}_2-\text{CH}_3)_2$ (in CCl_4 , 8-proz.)^{6,13)}: CH_3 d 1.56 (3); tert.-H q 3.88 (1); CH_3 t 1.25 (6); CH_2S q¹⁴⁾ 2.60 (4).

12) Kopplungskonstante ca. 11.5 Hz.

13) Kopplungskonstanten ca. 7 Hz.

14) Diese S-Methylenresonanz ist kein einfaches Quartett, da die beiden Protonen magnetisch nicht identisch sind. Die angegebene chemische Verschiebung entspricht der geschätzten Mittellinie dieses Resonanzbildes.

lung ($J = 13$ Hz)¹⁵⁾ zeigen, liegt **11**, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, in der Hydroxymethylenform¹⁶⁾ und zwar als cheliertes *cis*-Enol (**11A**) vor. Das *trans*-Isomere (in bezug auf Hydroxyl- und Äthoxycarbonyl-Gruppe) von **11A** wird in Analogie zu Formyl-phenylessigsäure-äthylester¹⁷⁾ für nicht sehr wahrscheinlich gehalten. Das NMR-Signal für H^1 hat die für Hydroxymethylengruppen $=CH^1-OH$ ¹⁸⁾ erwartete und nicht die für Aldehyde¹⁹⁾ gewohnte Lage. Die chemische Verschiebung des Protons H^2 in **11A** stimmt gut überein mit der des entsprechenden Protons in Formyl-phenylessigsäure-äthylester²²⁾. Ein Gleichgewicht von **11A** mit dem Aldo-ester **11B** ist im NMR-Spektrum, wie die Untersuchung einer 5- und 11-proz. Lösung von **11** in Tetrachlorkohlenstoff ergab, nicht zu erkennen.

3. *Von den Verbindungen 12 und 13*: Die von uns gefundenen und in Tab. 1 angegebenen Differenzen der chemischen Verschiebungen der β -ständigen olefinischen Protonen der *cis-trans*-Isomerengemische⁵⁾ von **12** und **13** stimmen gut überein mit denen anderer β -olefinischer Protonen in *cis-trans* α,β -ungesättigten Estern²³⁾.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft* (Berlin) und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. U. Faass danken wir für die Analysen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren bei 60 MHz mit dem Varian A 60 (Konzentrationsangaben in Gew.-%) bei Raumtemp. gemessen. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass; die Mol.-Gewichtsbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzol. Die Schmelzpunkte, im Kupferblock bestimmt, sind unkorrigiert.

¹⁵⁾ S. Forsén und M. Nilsson, Ark. Kemi **19**, 569 (1963), haben bei Formyl-phenylessigsäure-äthylester sowohl in reiner Form als auch in verd. Lösungen (Tetrachlorkohlenstoff) für die entsprechenden Protonen eine Kopplungskonstante $J = 12.5$ Hz festgestellt. Weitere Beispiele (allerdings in alicyclischen Systemen) mit großen Spinkopplungen zwischen entsprechenden Protonen ($=CH-OH$, auch $=CH-NH-$) siehe a) E. W. Garbisch, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1696 (1963) und b) K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964).

¹⁶⁾ S. Forsén, F. Merenyi und M. Nilsson, Acta chem. scand. **18**, 1208 (1964), folgern aus solchen NMR-Daten, daß diese Form prädoppiert.

¹⁷⁾ H. P. Kaufmann und E. Richter, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 216 (1925), zeigten, daß das *trans*-Isomere dieses enolisierten Esters in Gleichgewichtslösungen (Lösungsmittel wie Chloroform und Schwefelkohlenstoff) nicht nachweisbar ist.

¹⁸⁾ A. A. Bothner-By und R. K. Harris, J. org. Chemistry **30**, 254 (1965), geben für das entsprechende Proton in nebenstehender Verbindung eine chemische Verschiebung von δ 7.90 ppm an (in Deuteriochloroform). Nach Forsén und Nilsson¹⁵⁾ absorbieren derartige olefinische Protonen in Hydroxymethylen-Verbindungen (z. B. Formyl-phenylessigsäure-äthylester: δ 7.33 ppm) im Bereich von δ 7.3 bis 9.2 ppm.

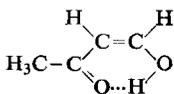
¹⁹⁾ $\delta_{O=CH-}$ wäre um 9.7 ppm zu erwarten, wie die Beispiele 6, 78, 178 (l. c.²⁰⁾) und 529, 548 (l. c.²¹⁾) zeigen.

²⁰⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, „NMR Spectra Catalog“, Vol. 1, Varian Associates, Palo Alto, California, 1962.

²¹⁾ N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson und E. A. Pier, „NMR Spectra Catalog“, Vol. 2, Varian Associates, Palo Alto, California, 1963.

²²⁾ l. c.¹⁵⁾: δ 12.25 ppm.

²³⁾ L. M. Jackman, „Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry“, S. 122, Pergamon Press, London, Oxford, New York, Paris 1959. Vgl. auch die Beispiele 212 und 213, l. c.²⁰⁾.



Der verwendete Diazoessigsäure-äthylester war handelsüblich²⁴⁾. Als Katalysator wurde BF_3 -Ätherat²⁵⁾ benutzt.

1) *Trithioorthoameisensäure-trimethylester* (1): In einem 1-l-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Thermometer, KPG-Rührer, Intensivkühler mit nachgeschalteter leerer und einer mit konz. Schwefelsäure gefüllten Waschflasche sowie Gaseinleitungsrohr werden bei Eis/Kochsalzkühlung 120 g (2.00 Mol) *Ameisensäure-methylester* mit 300 g (ca. 6 Mol) *Methylmercaptan*, das in einer Eis/Kochsalzmischung vorgekühlt worden war, versetzt (es wird keine Wärmeentwicklung beobachtet). Unter Rühren und zunächst während 5.5 Stdn. fortgesetztem Kühlen mit einer Eis/Kochsalzmischung (Kolbeninnentemp. zwischen -5° und 0°) wird nun insgesamt 8.5 Stdn. trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach ca. 2 Stdn. wird der Kolbeninhalt trübe (Trennung in eine sehr große, klare, farblose, untere und eine viel kleinere, trübe, farblose, obere Phase). Während der letzten 3 Stdn. wird der Chlorwasserstoff unter Erwärmen des Kolbeninhaltes auf Raumtemp. eingeleitet. Das Reaktionsgemisch steht danach 13 Stdn. bei Raumtemp. Zur Aufarbeitung gibt man 400 ccm Äther zu und trennt die Phasen. Die obere vereinigt man mit den Ätherextrakten der unteren Phase, wäscht mit verd. Natronlauge und Wasser neutral und trocknet mit wasserfreiem Natriumhydrogencarbonat. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleiben 305 g (99%) grünliches Öl, aus dem nach Fraktionierung 294 g (95%) reiner, farbloser *Trithioorthoameisensäure-trimethylester* erhalten werden. Sdp._{12.5} 103.5°; n_D^{25} 1.5749 (Lit.²⁶⁾; Sdp.₁₂ 103–104°; n_D^{25} 1.5696.

NMR (in CCl_4 , 5-proz.)⁶⁾: tert.-H s 4.58 (1); CH_3 s 2.18 (9).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_3$ (154.3) Ber. C 31.13 H 6.53 S 62.35 Gef. C 31.16 H 6.50 S 62.23

2) *Trithioorthoameisensäure-triäthylester* (2) gewannen wir analog Versuch 1), ausgehend von *Ameisensäure-äthylester* und *Äthylmercaptan*. Ausb. bei zweimolarem Ansatz 320 g (81%). Farbe gelbgrün. Sdp.₁₀ 125°; n_D^{25} 1.5389 (Lit.²⁷⁾; Sdp.₁₁ 122–124°; n_D^{25} 1.5416). Konzentriert riecht dieser Ester sehr unangenehm, in großer Verdünnung (z. B. in Spuren auf der Hand) dagegen angenehm nach Kienholz.

NMR (in CCl_4 , 9-proz.)^{6, 13)}: tert.-H s 4.83 (1); $-\text{CH}_2\text{S}$ q²⁸⁾ 2.70 (6); CH_3 t 1.29 (9).

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_3$ (196.4) Ber. C 42.82 H 8.21 S 48.99 Gef. C 42.82 H 8.35 S 49.11

3) *Trithioorthoameisensäure-triphenylester* (3) entstand nach einer Vorschrift von Fröling und Arens²⁷⁾ bei einmolarem Ansatz zu 193 g (57%). Schmp. 40° (aus Äthanol) (Lit.²⁹⁾: Schmp. 40°).

NMR (in CDCl_3 , 8-proz.)⁶⁾: tert.-H s 5.42 (1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{S}_3$ (340.5) Ber. C 67.02 H 4.74 S 28.26 Gef. C 66.75 H 4.52 S 28.28

4) *Trithioorthoameisensäure-tribenzylester* (4): In der unter 1) beschriebenen Apparatur werden 74.10 g (1.00 Mol) *Ameisensäure-äthylester* mit 372.60 g (3.00 Mol) *Benzylmercaptan* versetzt. Bei Eiskühlung wird während 140 Min. trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet (Kolbeninhalt 20°). Über Nacht (bei Raumtemp.) kristallisiert der gesamte Kolbeninhalt. Er wird abgenutscht, mit Leitungswasser neutral gewaschen und auf Filterpapier an der Luft im Abzug getrocknet. Ausb. 351 g (92%). Schmp. 103–104° (aus Benzol-

²⁴⁾ Präparat der Firma Dr. Theodor Schuchardt GmbH und Co, München.

²⁵⁾ „Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex zur Synthese“ der Firma E. Merck, Darmstadt; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BF}_3\text{O}$ (141.9), ca. 48-proz.

²⁶⁾ H. J. Backer und P. L. Stedehouder, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 437 (1933).

²⁷⁾ A. Fröling und J. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 1009 (1962), dort S. 1018.

²⁸⁾ l. c.¹⁴⁾. Bezüglich 2 wurde bei der analogen Sauerstoffverbindung, dem Orthoameisensäure-triäthylester, keine magnetische Ungleichheit der Methylenprotonen beobachtet.

²⁹⁾ B. Holmberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 1743 (1907).

[60–70°]/Benzol-Gemisch 4 : 1) (Lit.³⁰⁾: Schmp. 103°. Die Substanz ist in Äther, 1,2-Dimethoxy-äthan und Aceton schlecht, in Benzol gut und in Chloroform ausgezeichnet löslich. Die Dämpfe dieses Orthoesters verursachen heftige Kopfschmerzen, in kleiner Konzentration Geruch nach Knoblauch. Wolle und besonders Leder nehmen den penetranten Geruch der außerdem stark zu Tränen reizenden Verbindung an und halten ihn über Wochen fest.

NMR (in CDCl_3 , 15-proz.)^{6,31)}: tert.-H s 4.17 (1); $-\text{CH}_2\text{S}$ s 3.63 (6).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_3$ (382.6) Ber. C 69.07 H 5.80 S 25.15 Gef. C 69.13 H 5.86 S 25.10

5) *Trithioorthoessigsäure- und Trithioorthobenzoessäure-triäthylester* (5 und 6) wurden analog einer Vorschrift von *Rinzema, Stoffelsma und Arens*³²⁾ aus den entspr. *Carbonsäurechloriden* und *Äthylmercaptan* hergestellt.

NMR-Spektrum von 5 (in CCl_4 , 13-proz.)^{6,13)}: tert.- CH_3 s 1.86 (3); prim.- CH_3 t 1.25 (9); $-\text{CH}_2\text{S}$ q¹⁴⁾ 2.68 (6).

5: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_3$ (210.4) Ber. C 45.67 H 8.62 S 45.72 Gef. C 45.90 H 8.41 S 45.97

NMR-Spektrum von 6 (in CCl_4 , 9-proz.)^{6,13)}: $-\text{CH}_2\text{S}$ q¹⁴⁾ 2.63 (6); CH_3 t 1.31 (9).

6: $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{S}_3$ (272.5) Ber. C 57.30 H 7.40 S 35.30 Gef. C 56.89 H 7.09 S 35.67

6) α,β -*Tris-methylmercapto-propionsäure-äthylester* (8): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer, CaCl_2 -Rohr, Rückflußkühler und Thermometer werden zu 47.00 g (300 mMol) 1 und 1 ccm BF_3 -Ätherat aus einem Tropftrichter derartig 34.30 g (300 mMol) 7, gelöst in 30 ccm absol. Äther, zugetropft, daß die Kolbeninnentemp. nicht über 40° ansteigt. Die Reaktion ist äußerst heftig und sehr exotherm. Reaktionsendfarbe gelborange. Man rührt 3 Stdn. bei 45° Badtemp. nach. Nach dem Versetzen mit 100 ccm absol. Äther und 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt, abgenutscht, der Äther abgezogen und das verbleibende gelborangefarbene Öl fraktioniert. Ausb. 65 g (90%). Sdp._{0.2} 103–104°³³⁾; n_D^{25} 1.5395 (Lit. 4); Sdp._{0.2} 111–112°; n_D^{20} 1.5462).

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735/cm.

NMR (in CCl_4 , 10-proz., s. Abbild.)⁶⁾: Ester- CH_3 t¹³⁾ 1.30 (3); Ester- CH_2 q¹³⁾ 4.16 (2); α,β,β - SCH_3 3 s 2.08, 2.10, 2.13 (9); α -tert.-H d¹²⁾ 3.21 (1); β -tert.-H d¹²⁾ 3.95 (1).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_3$ (240.4) Ber. C 39.97 H 6.71 S 40.02

Gef. C 40.01 H 6.60 S 40.26 Mol.-Gew. 249

7) α,β,β -*Tris-methylmercapto-propionsäure-amid*: 6.01 g (25 mMol) 8 werden mit 10 ccm Dioxan und 100 ccm konz. wäbr. Ammoniak versetzt und bei 40° bis zur völligen Homogenisierung (nach 11 Tagen) ununterbrochen gerührt. Der Kolben war mit einem mit wenig Stickstoff gefüllten Ballon verschlossen. Die gelbgrüne, etwas farblosen, nadeligen Niederschlag enthaltende Lösung wird bei 50° i. Vak. vom Dioxan, Ammoniak und Wasser befreit und getrocknet. Es verbleiben 4.60 g gelbes Öl, das z. T. kristallisiert. Nach dem ersten Umlösen aus einem Gemisch aus 10 ccm Benzin (60–70°), 10 ccm Benzol und 15 ccm Methanol werden 750 mg (14%) farbloses, nadeliges Kristallisat isoliert. Schmp. 165–166° (aus Aceton).

IR (in KBr): $-\text{NH}_2$ 3350, 3150; $>\text{C}=\text{O}$ 1655/cm.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NOS}_3$ (211.4) Ber. C 34.09 H 6.20 N 6.48 S 45.51

Gef. C 34.27 H 6.44 N 6.45 S 45.61 Mol.-Gew. 202 (Rast)

³⁰⁾ J. D. Kendall und J. R. Majer, J. chem. Soc. [London] 1948, 687.

³¹⁾ l. c. 21). Vgl. Beispiel 688.

³²⁾ L. C. Rinzema, J. Stoffelsma und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 354 (1959), dort S. 359.

³³⁾ Der Druck wurde unmittelbar an der Vorlage gemessen.

8) *a.β-Bis-methylmercapto-acrylsäure-äthylester* (12): Der Versuch wird in einer Apparatur durchgeführt, die u. a. aus einer ca. 40 cm langen Vigreux-Kolonnen mit verspiegeltem, hochevakuiertem Mantel, Normag-Kolonnenkopf und einer Siedekapillare für Stickstoff und einer Kühlfalle (Kühlmittel: flüssige Luft) besteht. In dem Kolben dieser Apparatur werden 54.60 g (227.10 mMol) **8** mit 0.85 g KHSO_4 versetzt und bei ca. 160 Torr unter Feuchtigkeitsausschluß ca. 2 Stdn. langsam bis auf etwa 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen des Kolbeninhaltes auf ca. 100° wird sofort destilliert. Man erhält so 40.50 g (93%) **12** als grünstichiges Öl, das im Kühlschrank kristallisiert. $\text{Sdp.}_{0.2} 82^{(33)}$; $n_D^{25} 1.5641$.

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1709; >C=C< 1547/cm.

NMR (in CCl_4 , 9-proz.)^{6,13}): *cis*⁵-Ester- CH_3 t 1.30, *trans*⁵-Ester- CH_3 t 1.32 (insgesamt 3); *cis*⁵-Ester- CH_2 q 4.15, *trans*⁵-Ester- CH_2 q 4.20 (insgesamt 2); α , β - SCH_3 2s 2.25 (3) und 2.44 (3); β -olef.-H: *cis*⁵ s 7.71, *trans*⁵ s 7.11 (insgesamt 1). Zur Zusammensetzung dieses *cis-trans*-Isomeren Gemisches siehe Tab. 1.

In der Kühlfalle werden 10.80 g (99%) *Methylmercaptan* aufgefangen.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (192.3) Ber. C 43.71 H 6.29 S 33.35

Gef. C 43.81 H 6.10 S 33.49 Mol.-Gew. 186

9) *cis-a.β-Bis-methylmercapto-acrylsäure*⁵ (14): 3.70 g (19.2 mMol) **12** und 20 ccm ca. 45-proz. wäbr. *Kalilauge* werden langsam auf $130^\circ/760$ Torr erwärmt, wobei unter Aufschäumen Homogenisierung eintritt. Aufarbeitung, wie beschrieben⁷), erbringt 1.52 g (48%) vom Schmp. 117° (Lit. ⁷): Schmp. 117° .

IR (in KBr): $-\text{CO}_2\text{H}$ sehr breite Absorption zwischen 3300 und 2300/cm; >C=O 1680; >C=C< 1530/cm.

NMR (in AsCl_3 , 4-proz., TMS als äußerer Standard, δ -Werte in ppm)^{6b}): CO_2H s 10.92 (1); β -olef.-H s 9.08 (1); α , β - SCH_3 2s 3.20 (3) und 3.38 (3).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (164.2) Ber. C 36.56 H 4.91 S 39.04 Gef. C 36.19 H 4.96 S 39.21

10) *Methylmercaptoessigsäure-äthylester* (10) bereiten wir in üblicher Weise aus *Chlor-essigsäure-äthylester* und *Natriummethylmercaptid* in absol. Äthanol. Ausbeute bei (einmolearem Ansatz) 123 g (92%). $\text{Sdp.}_{12} 66^\circ$; $n_D^{25} 1.4561$ (Lit. ⁴): $\text{Sdp.}_{12} 67^\circ$; $n_D^{20} 1.4601$.

IR: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1747/cm.

NMR (in CCl_4 , 9-proz.)^{6,13}): Ester- CH_3 t 1.28 (3); Ester- CH_2 q 4.14 (2); $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}$ s 3.05 (2); CH_3S s 2.18 (3).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (134.2) Ber. C 44.74 H 7.51 S 23.90 Gef. C 44.85 H 7.36 S 23.94

11) *Formyl-methylmercapto-essigsäure-äthylester* (11): Aus 6.90 g (0.30 g-Atom) *Natriumstaub* in 400 ccm absol. Äther, 39.50 g (295 mMol) **10** und 23 g (0.31 Mol) absol.³⁴ *Ameisensäure-äthylester*, wie beschrieben⁴). Ausb. 43.50 g (91%) farbloses, widerlich riechendes Öl. $\text{Sdp.}_{13} 84^\circ$; $n_D^{25} 1.4896$ (Lit. ⁴): $\text{Sdp.}_{13} 93-95^\circ$; $n_D^{20} 1.4954$. Fraktioniert wird über eine ca. 40 cm lange Vigreux-Kolonnen mit hochevakuiertem Mantel. Eisen(III)-chlorid-Reaktion: rotviolett, nach Zugabe von Natriumacetat Farbumschlag nach Rot.

NMR (in CCl_4 , 5-proz.)⁶): Ester- CH_3 t¹³ 1.37 (3); Ester- CH_2 q¹³ 4.30 (2); SCH_3 s 2.12 (3); β -olef.-H d³⁵ 7.53 (1); OH d³⁵ 11.90 (1).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ (162.2) Ber. C 44.43 H 6.22 Gef. C 44.55 H 6.32 Mol.-Gew. 172

12) *Darstellung von 8 durch Mercaptalisierung von 11*: 11.5 g (71 mMol) **11**, gelöst in 80 ccm absol. Äther, werden bei 0° unter Rühren mit 7.00 g (142 mMol) *Methylmercaptan* versetzt.

³⁴) Getrocknet mit P_2O_5 , abdekantiert und destilliert.

³⁵) Die Kopplungskonstante beträgt 13 Hz.

Während zunächst einer Stde. bei 0° und anschließend weiteren 3.5 Stdn. unter Erwärmen auf Raumtemp. wird trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels und des überschüss. Chlorwasserstoffs erhält man 15.7 g (92%) farbloses Öl, n_D^{25} 1.5398, das über Nacht im Exsikkator über P_2O_5 nachgetrocknet und anschließend fraktioniert wird. Sdp._{0.25} 93°³³⁾; n_D^{25} 1.5427. Reinausb. 13.50 g (79%). IR- und NMR-Spektren (in CCl_4) stimmen überein mit den Spektren von **8** nach Versuch 6).

$C_8H_{16}O_2S_3$ (240.4) Ber. C 39.97 H 6.71 S 40.02

Gef. C 39.80 H 6.55 S 39.96 Mol.-Gew. 247

13) Umsetzung von Trithioorthoameisensäure-triäthylester (**2**) mit Diazoessigsäure-äthylester (**7**): Analog Versuch 6) werden 78.56 g (400 mMol) **2** mit 1 ccm BF_3 -Ätherat versetzt und mit 45.64 g (400 mMol) **7**, gelöst in 0.05 Mol **2** und 20 ccm absol. Äther, umgesetzt. Die Reaktion ist sehr heftig und exotherm, die Endfarbe gelb. Aufarbeitung wie bei **8**. Nach dem Absaugen des Äthers verbleiben 112.3 g (ca. 99%) gelbes Öl, n_D^{25} 1.5200, das sich nicht fraktionieren läßt, da es bereits ohne Zusatz von $KHSO_4$ i. Ölpumpenvak., beginnend bei etwa 130° Badtemp., in Äthylmercaptan und **13** zerfällt. IR-Spektrum des Rohproduktes **9**: $-CO_2R$ 1740/cm. Das IR-Spektrum zeigt keine Bande, die einer Diazogruppe zugeordnet werden könnte (aus **7**). Weiterhin ist auch **13** abwesend, da die Absorption für die $C=C$ -Doppelbindung fehlt.

Partielles NMR-Spektrum des Rohproduktes **9** (in CCl_4 , 7-proz.)⁶⁾: α -tert.-H d¹²⁾ 3.30 (1); β -tert.-H d¹²⁾ 4.04 (1); Ester- CH_2 q¹³⁾ 4.19 (2); tert.-H aus Verbindung **2**, die infolge überschüss. Einsatzes als Verunreinigung vorliegt, s 4.80. Vgl. diesen Meßwert in Versuch 2).

14) α,β -Bis-äthylmercapto-acrylsäure-äthylester (**13**): In der unter **8**) beschriebenen Apparatur werden 83.20 g (294 mMol) rohes **9**, das nicht mit nennenswerten Mengen **2**³⁶⁾ verunreinigt ist, mit 1.50 g $KHSO_4$ versetzt und während 80 Min. bei ca. 160 Torr langsam bis auf 200° erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt tiefrot verfärbt. Die nach dem Abkühlen auf ca. 100° sofort vorgenommene Destillation liefert 54.10 g (84%) gelbes Öl. Sdp._{0.2}³³⁾ 103.2°; n_D^{25} 1.5456 (Lit.⁸⁾; Sdp._{0.5} 110–112°; n_D^{20} 1.5468).

IR: $-CO_2R$ 1705; $>C=C<$ 1540/cm.

NMR (in $CDCl_3$, 10-proz.)⁶⁾: 3 CH_3 m von 1.10 bis 1.53 (**9**); α,β - SCH_2 m von 2.56 bis 3.14 (**4**); *cis*⁵⁾-Ester- CH_2 q¹³⁾ 4.30, *trans*⁵⁾-Ester- CH_2 q¹³⁾ 4.34 (insgesamt **2**); β -olef.-H: *cis*⁵⁾ s 8.18, *trans*⁵⁾ s 7.60 (insgesamt **1**). Zur Zusammensetzung dieses *cis-trans*-Isomerenengemisches siehe Tab. 1.

In der während der Äthylmercaptan-Abspaltung und der Destillation nachgeschalteten Kühlfalle (Kühlmittel: flüssige Luft) werden 16.92 g (93%) Äthylmercaptan erhalten, n_D^{25} 1.4300. **13** lagert in der Kälte (bei 0°) Chlorwasserstoff an, doch wird dieser bereits bei Raumtemp. von selbst quantitativ wieder abgespalten³⁷⁾.

$C_9H_{16}O_2S_2$ (220.2) Ber. C 49.06 H 7.32 S 29.10

Gef. C 48.85 H 7.25 S 28.86 Mol.-Gew. 223

15) Die Umsetzungen von Trithioorthoameisensäure-tribenzylester (**4**), Trithioorthoessigsäure-triäthylester (**5**) und Trithioorthobenzoessäure-triäthylester (**6**) mit Diazoessigsäure-äthylester (**7**) in Gegenwart katalyt. Mengen BF_3 -Ätherat führen nicht zu den nach Schema (1) erwarteten Produkten. Vielmehr wirken **4**, **5** und **6** gemeinsam mit dem BF_3 -Ätherat zersetzungskatalytisch auf **7** ein, das verharzt. **4** und **6** werden in hohen Ausbeuten zurückerhalten.

³⁶⁾ Die Darstellung dieses Rohproduktes **9** erfolgte wie im Versuch 13), jedoch bei ausschließlicher Verwendung von Äther als Lösungsmittel für **7**.

³⁷⁾ Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei α -Chlor- α,β -bis-methylmercapto-propionsäuremethylester gemacht⁷⁾. [582/65]