

Siegfried Bleisch<sup>1)</sup> und Roland Mayer

Organische Schwefelverbindungen, 73<sup>2)</sup>

## Die säurekatalysierte, drucklose Umsetzung aliphatischer Ketone und $\beta$ -Oxo-carbonsäureester mit Schwefelwasserstoff

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 11. Juli 1966)

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf  $\beta$ -Oxo-carbonsäureester (1) entstehen nicht nur  $\beta$ -Thioxo-carbonsäureester (2), sondern auch  $\beta,\beta$ -Dimercapto-carbonsäureester (3). Die Bildung der geminalen Dithiole 3 ist stark temperaturabhängig und wird am Beispiel des Acetessigesters näher erläutert. — Auch die Art der Reaktionsprodukte der säurekatalysierten Umsetzung einfacher aliphatischer Ketone mit Schwefelwasserstoff ändert sich mit der Temperatur. Zwischen  $-80$  und  $-40^\circ$  entstehen vorrangig monomere Thione 8, um  $-25^\circ$  geminale Dithiole des Typs 7. Eingehend werden die Verhältnisse beim Di-n-propylketon beschrieben.

### Einwirkung von $H_2S$ auf $\beta$ -Oxo-carbonsäureester (1)

Es galt als feststehend, daß bei der säurekatalysierten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf  $\beta$ -Oxo-carbonsäureester des Typs 1 die weitgehend en-thiolisierten  $\beta$ -Thioxo-carbonsäureester des Typs 2 entstehen. Dieses Standardverfahren zur präparativen Gewinnung der Thiocarbonylverbindungen 2 geht auf Mitra<sup>3)</sup> zurück, der bereits 1933 aus Acetessigester (1a) mit Schwefelwasserstoff in Athanol/HCl bei  $0^\circ$  nach Aufarbeitung des Rohproduktes über das Bleisalz (!) den Thioacetessigester (2a) herstellte. Auch später wurden in jedem Falle die entsprechenden  $\beta$ -Thioxo-carbonsäureester 2 als Hauptprodukt beschrieben<sup>4)</sup> und andere schwefelhaltige Substanzen nur vereinzelt beobachtet<sup>5)</sup>. Über geminale Dithiole des Typs 3 ist bisher nicht berichtet worden, obwohl geminale Dimercaptane mit zum Teil hohen Ausbeuten bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone sowohl im sauren als auch im basischen Gebiet anfallen<sup>6,7)</sup>.

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertat. S. Bleisch, Technische Univ. Dresden.

<sup>2)</sup> 72. Mittell.: R. Mayer und H. Hartmann, Z. Chem. 6, 312 (1966).

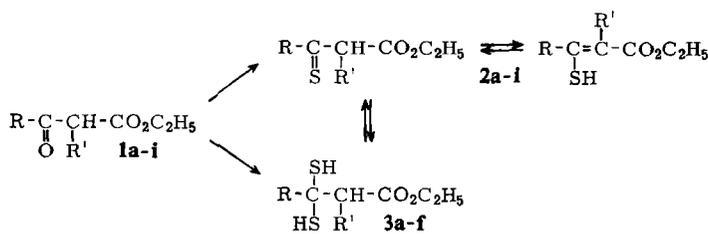
<sup>3)</sup> S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 10, 71 (1933).

<sup>4)</sup> S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 10, 491 (1933) und 15, 31 (1938); K. Chandra, N. K. Chakrabarty und S. K. Mitra, ebenda 19, 139 (1942); C. H. Ferraro, J. J. Draney und M. Cefola, J. Amer. chem. Soc. 75, 1206 (1953); H. Scheibler und B. Frenz, J. prakt. Chem. 274, 124 (1955); Z. Reyes und E. M. Silverstein, J. Amer. chem. Soc. 80, 6367 (1958); P. Raoul und J. Vialle, Bull. Soc. chim. France 1959, 1670; U. Schmidt, A. Lüttringhaus und H. Trefzger, Liebigs Ann. Chem. 631, 134 (1960); R. Mayer und P. Barthel, Chem. Ber. 93, 428 (1960); J. Goerdeler und W. Mittler, ebenda 96, 944 (1963).

<sup>5)</sup> Dissertat. K. Funck, Technische Univ. Berlin-Charlottenburg 1954.

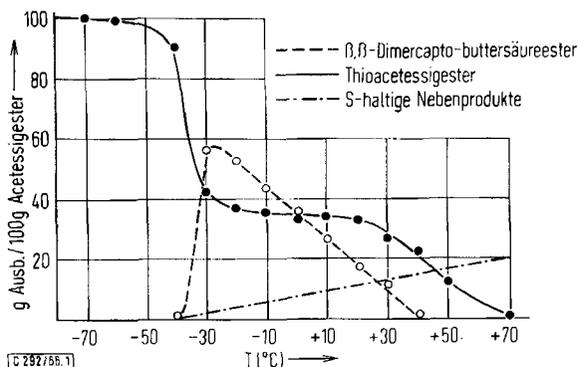
<sup>6)</sup> Vgl. R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke und J. Jentzsch, Angew. Chem. 75, 1011 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 370 (1963).

<sup>7)</sup> R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 277 (1964).



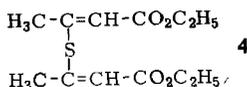
	R	R'		R	R'
a	CH <sub>3</sub>	H	f	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
c	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	h	CH <sub>3</sub>	Cl
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
e	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			

Wir fanden, daß auch bei der säurekatalysierten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetessigester (**1a**) neben der schon beschriebenen  $\beta$ -Thioxo-Verbindung **2a** das geminale Dithiol **3a** (also  $\beta,\beta$ -Dimercapto-buttersäureester) entsteht und daß das Ausbeuteverhältnis **2a** : **3a** stark temperaturabhängig ist (Abbild. 1):



Abbild. 1. Säurekatalysierte Umsetzung von Acetessigester mit Schwefelwasserstoff

Im Bereich von  $-80$  bis  $-40^\circ$  erhält man in fast 85-proz. Ausbeute aus **1a** und  $\text{H}_2\text{S}$  Thioacetessigester (**2a**) frei von schwefelhaltigen Nebenprodukten. Oberhalb  $-40^\circ$  setzt plötzlich die Bildung des geminalen Dithiols **3a** ein, dessen Maximalausbeute von 40% im Temperaturbereich von  $-30$  bis  $-25^\circ$  liegt. Oberhalb dieser Temperatur verringert sich die Ausbeute an **3a** und geht bei  $40^\circ$  wieder auf 0% zurück, wobei in wachsendem Maße höhersiedende Produkte auftreten. So bildet sich bei  $70^\circ$  nahezu ausschließlich das ungesättigte Sulfid **4**, das schon von *Mitra*<sup>3)</sup> beim Erhitzen von **2a** in Äthanol/HCl erhalten wurde.



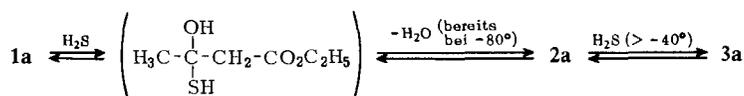
Das Standardverfahren nach *Mitra*<sup>3)</sup> arbeitet bei  $0^\circ$  und soll in 85-proz. Ausbeute **2a** liefern. Bei dieser Temperatur entstehen aber nach Abbild. 1 etwa 25% geminales

Dithiol **3a** und 25% Thioacetessigester **2a**, so daß bei der säurekatalysierten Umsetzung von Acetessigester (**1a**) mit  $\text{H}_2\text{S}$  Temperaturen um und oberhalb  $0^\circ$  zur präparativen Darstellung sowohl von **2a** als auch von **3a** ungeeignet sind.

Ebenso wie **1a** reagiert reiner Thioacetessigester (**2a**) unterhalb  $-40^\circ$  nicht mit Schwefelwasserstoff (Äthanol/HCl) zum geminalen Dithiol **3a**. Dagegen erhält man bei  $0^\circ$  aus **2a** und  $\text{H}_2\text{S}$  in 55-proz. Ausbeute **3a**, wobei 45% des unumgesetzten **2a** als Vorlauf bei der Destillation zurückzugewinnen sind.

Reines geminales Dithiol **3a** spaltet, wie wir in Parallelversuchen feststellten, bei  $0^\circ$  in Äthanol/HCl wieder reversibel Schwefelwasserstoff ab, wobei neben höheren Kondensationsprodukten etwa 15% **2a** entstehen.

Nach den obigen experimentellen Befunden und da nach Abbild. 1 im Bereich zwischen  $-40$  und  $40^\circ$  bei der Umsetzung von Acetessigester mit Schwefelwasserstoff das Verhältnis von Thioacetessigester **2a** zu Dithiol **3a** für eine bestimmte Temperatur konstant ist, sind folgende Gleichgewichte anzunehmen:



Demnach addiert sich Schwefelwasserstoff schon bei sehr tiefer Temperatur an Acetessigester (**1a**). Unter den Reaktionsbedingungen kann das Addukt Wasser abspalten und in Thioacetessigester **2a** übergehen, der demnach Primärprodukt ist. Das geminale Dithiol **3a** bildet sich oberhalb  $-40^\circ$  sekundär.

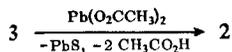
Auch  $\alpha$ - und  $\gamma$ -alkylierte Acetessigester reagieren mit  $\text{H}_2\text{S}$  nicht nur, wie bisher in der Literatur beschrieben, zu substituierten Thioacetessigestern, sondern auch zu geminalen Dithiolen des Typs **3**. Im Versuchsteil sind die von uns aus den jeweiligen  $\beta$ -Oxo-carbonsäureestern **1b–1f** mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Äthanol/HCl) erhaltenen  $\beta$ - $\beta$ -Dimercaptane **3b–3f** aufgeführt. Die Ausbeuten betragen bei  $0^\circ$  (bisher übliche Standardbedingungen) 10–20% und verdoppeln sich bei etwa  $-30^\circ$ .

Unter vergleichbaren Bedingungen konnten von folgenden  $\beta$ -Oxo-carbonsäureestern keine geminalen Dithiole **3**, sondern nur  $\beta$ -Thioxo-carbonsäureester **2** erhalten werden: Benzoyl-essigsäure-äthylester, 1-Äthoxycarbonyl-cyclopentanon-(2), Acetylmalonsäure-diäthylester, Propionyl-malonsäure-diäthylester (**1g**) sowie  $\alpha$ -Chloracetessigsäure-äthylester (**1h**) und  $\alpha$ -[2-Äthoxycarbonyl-äthyl]-acetessigsäure-äthylester (**1i**).

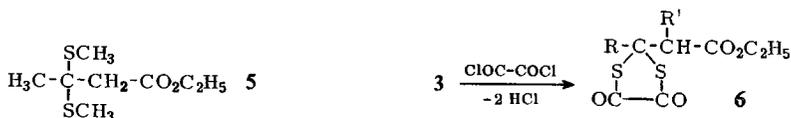
Die bisher nicht beschriebenen  $\beta$ -Thioxo-carbonsäureester **2g–2i** sind in den Versuchsteil aufgenommen.

Die Dithiole **3** sind farblose bis blaßrosafarbene, unangenehm riechende Öle, die bei längerem Stehenlassen oder bei zu hohen Destillationstemperaturen stets etwas Schwefelwasserstoff abspalten. Während einfache Mercaptane und Enthiole mit methanolischer Bleiacetatlösung gelbe, stabile Bleisalze bilden, spalten die zunächst ebenfalls gelb ausfallenden Bleisalze geminaler Dithiole rasch Bleisulfid ab unter Schwarzfärbung. Da *Mitra*<sup>3)</sup> in der Originalvorschrift den Thioacetessigester **2a** von **1a** über das Bleisalz trennte, wird verständlich, weswegen bisher das geminale Dithiol **3a** übersehen worden ist, das aber in allen Fällen bei der Aufarbeitung durch Vakuumdestillation anfällt.

Die Überführung der geminalen Dithiole **3** in die Thiocarbonylverbindungen **2** gelingt präparativ einfach mit äquimolaren Mengen methanolischer Bleiacetatlösung oder anderen Schwermetallsalzen.



Im IR-Spektrum zeigen die geminalen Dithiole **3** eine starke SH-Valenzschwingung bei 2560 und eine C=O-Absorption bei 1750/cm. Mit Carbonylreagenzien, wie Phenylhydrazinen, entstehen die gleichen Folgeprodukte wie mit  $\beta$ -Thioxo- bzw.  $\beta$ -Oxo-carbonsäureestern (vgl. Versuchsteil). Die SH-Gruppen in **3** sind alkylierbar. So konnten wir den Strukturbeweis für **3a** u. a. durch Methylierung mit Diazomethan erbringen: Das resultierende MercaptoI **5** war mit aus Methylmercaptan und **1a** hergestelltem identisch.

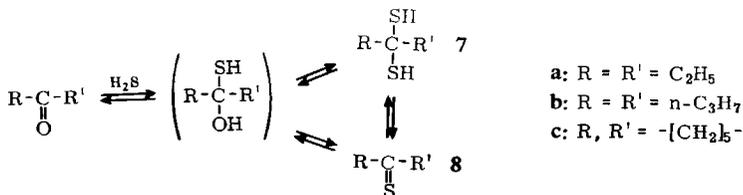


Durch cyclisierende Acylierung mit Oxalylchlorid resultieren 1.3-Dithiolan-dione-(4.5) (**6**). Diese Reaktion benutzten wir schon zur Charakterisierung einfacher geminaler Dithiole<sup>8)</sup>. Im Versuchsteil sind als Beispiele die Umsetzung von **3a** und **3d** mit Oxalylchlorid zu **6a** und **6d** aufgenommen.

### Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf aliphatische Ketone

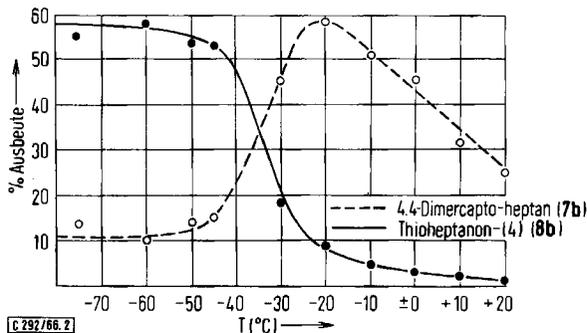
Bei der säurekatalysierten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf niedere aliphatische Ketone entstehen in der Regel 1.3.5-Trithiane, also trimere Thioketone. Die nach den früheren Angaben in der Literatur bei der Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf monocyclische Ketone angenommenen Thioketone haben sich als geminale Dithiole erwiesen. Zur Problematik und Literatur vgl. l. c.<sup>7)</sup>. Nur vereinzelt, beispielsweise beim Campher und Fenchon, ist die Thioketonbildung realisierbar. Bis heute ist demnach kein Verfahren bekannt, aus einfachen Ketonen mit Schwefelwasserstoff im präparativen Maßstab monomere aliphatische Thioketone darzustellen.

Die im folgenden mitgeteilten Befunde dürften daher nicht nur von theoretischem, sondern vor allem auch von praktischem Interesse sein: Wir fanden, daß in Analogie zur Umsetzung der  $\beta$ -Oxo-carbonsäureester mit Schwefelwasserstoff auch Ketone je nach Reaktionstemperatur entweder monomere Thioketone **8** oder geminale Dithiole **7** ergeben.



<sup>8)</sup> J. Jentzsch, J. Fabian und R. Mayer, Chem. Ber. **95**, 1764 (1962).

Für den Temperaturbereich von  $-80$  bis  $+20^\circ$  sind die Ergebnisse in Abbild. 2 graphisch dargestellt. Die Angaben beziehen sich auf die Umsetzung des Di-n-propylketons zum Heptanthion-(4) (**8b**) bzw. 4,4-Dimercapto-heptan (**7b**), da das Thioketon **8b** relativ stabil ist und eine verlässliche quantitative Auswertung ermöglicht. Der Kurvenverlauf ist aber bei allen bisher untersuchten aliphatischen Ketonen ähnlich.



Abbild. 2. Säurekatalysierte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Heptanon-(4)

Mit  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren aliphatische Ketone zwischen  $-80$  und  $-40^\circ$  fast ausschließlich zum entsprechenden Thioketon **8**. Unterschiedlich zu der oben aufgezeigten Umsetzung von Acetessigester sind aber im Gleichgewicht etwa 10% geminales Dithiol **7** vorhanden. Oberhalb  $-40^\circ$  nimmt die Ausbeute an Thion **8** in gleichem Maße ab, wie die Ausbeute an geminalem Dithiol **7** zunimmt, dessen Maximalausbeute von 60% bei  $-25$  bis  $-20^\circ$  liegt.

Der Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, daß man Ketone ebenso wie  $\beta$ -Oxo-carbonsäureester mit  $\text{H}_2\text{S}$  wahlweise in geminale Dithiole oder monomere Thione überführen kann. Da geminale Dithiole des Typs **7** aber meist mit ebenso guten Ausbeuten durch basenkatalysierte Addition von Schwefelwasserstoff an Ketone erhalten werden können, liegt die größere Bedeutung darin, daß bei Temperaturen unter  $-40^\circ$  in einer sehr einfachen Reaktion monomere aliphatische Thioketone **8** zugänglich werden. Der Versuchsteil enthält als Beispiele die Synthese der Thioketone **8a**–**8c**.

Auch Aceton liefert bei  $-80^\circ$  das monomere Thioacetone, doch wird es vorteilhafter, wie wir soeben berichtet haben<sup>9)</sup>, durch Eliminierung von Schwefelwasserstoff aus 2,2-Dimercapto-propan gewonnen.

<sup>9)</sup> S. Bleisch und R. Mayer, Chem. Ber. 99, 1771 (1966).

## Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind mit dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt und korrigiert. Die Analysen wurden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. *Vetter* von der Analytischen Abteilung unseres Institutes angefertigt.

### Einwirkung von $H_2S$ auf $\beta$ -Oxo-carbonsäureester 1

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 100 g des jeweiligen  $\beta$ -Oxo-carbonsäure-äthylesters **1** werden in 250 ccm bei Raumtemp. mit trockenem HCl gesättigtem Äthanol gelöst. Bei der gewünschten Temperatur (siehe Abbild. 1 bzw. Einzelschriften) leitet man dann 8 Stdn. trockenen Schwefelwasserstoff ein, gießt die blaßrote, 15 Stdn. bei der jeweiligen Reaktionstemp. aufbewahrte Lösung in Eiswasser und extrahiert das Rohprodukt mit Äther. Von den neutral gewaschenen Extrakten wird das Lösungsmittel i. Vak. unter Stickstoffatmosphäre abdestilliert und das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt.  $\beta$ -Thioxo-carbonsäureester **2** destillieren häufig als Vorlauf mit unumgesetztem  $\beta$ -Oxo-carbonsäureester **1**. Zur Reinigung ist daher mehrfache Destillation oder besser eine Aufarbeitung, wie bei **2a** beschrieben, über das Bleisalz erforderlich. Die geminalen Dithiole **3** sind durchweg leicht durch Destillation zu reinigen, wenn die Destillationstemperatur  $100^\circ$  nicht übersteigt.

#### $\beta$ -Thioxo-carbonsäure-äthylester 2

##### Thioacetessigsäure-äthylester (**2a**):

a) Aus jeweils 100 g Acetessigsäure-äthylester (**1a**) und  $H_2S$  nach der allgemeinen Vorschrift. Da **2a** stets als Vorlauf mit unumgesetztem **1a** destilliert, wurden zur Bestimmung der Thioacetessigester-Ausbeute die Vorläufe in 99-proz. Methanol aufgenommen und unter kräftigem Rühren mit methanolischer Bleiacetatlösung unter Eiskühlung versetzt, worauf das gelbe Bleisalz des Esters **2a** ausfiel. Dieses wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, auf Ton getrocknet und dann unter Äther mit eiskalter verd. Salzsäure zersetzt. Der so erhaltene Thioester **2a** war frei von Acetessigester **1a**. Ausb. s. Abbild. 1; Sdp.<sub>1</sub>  $46-47^\circ$ .

$C_6H_{10}O_2S$  (146.2) Ber. C 49.25 H 6.89 S 21.95 Gef. C 49.37 H 7.06 S 21.48

b) Aus dem unten beschriebenen Dithiol **3a** mit methanol. Bleiacetatlösung: 36 g (0.2 Mol) **3a** wurden in 150 ccm Methanol mit einer Lösung von 65 g Bleiacetat in 200 ccm Methanol und 5 ccm Eisessig versetzt. Das zunächst gelb ausfallende Bleisalz färbte sich innerhalb weniger Min. schwarz. Nach Abtrennen des Bleisulfids isolierte man aus dem Filtrat 22 g (75%) Thioacetessigester **2a**.

c) Aus  $\beta$ , $\beta$ -Dimercapto-buttersäure-äthylester (**3a**) und äthanol. HCl: 90 g (0.5 Mol) **3a** löste man in 250 ccm Äthanol/HCl und ließ den Ansatz 23 Stdn. bei  $0^\circ$  stehen. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 11 g (15%) **2a** isoliert. Bei der Destillation entstand ein dunkelroter Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Thiopropionyl-malonsäure-diäthylester (**2g**): Wie vorstehend nach Methode a) aus 100 g Propionyl-malonsäure-diäthylester (**1g**) bei  $0^\circ$  und Reinigung durch Destillation. Ausb. 30 g (28%); Sdp.<sub>1</sub>  $108^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.4902.

$C_{10}H_{16}O_4S$  (232.3) Ber. C 51.70 H 6.94 S 13.80 Gef. C 52.21 H 7.05 S 13.74

$\alpha$ -Chlor-thioacetessigsäure-äthylester (**2h**): Wie bei **2a**, Methode a) beschrieben, aus 100 g  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (**1h**) bei  $0^\circ$  und Aufarbeitung über das Bleisalz. Ausb. 37 g (35%); Sdp.<sub>0.4</sub>  $57-58^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1.5275.

$C_6H_9ClO_2S$  (180.7) Ber. C 39.90 H 5.02 S 17.76 Gef. C 39.95 H 5.02 S 17.54

*α*-[2-Äthoxycarbonyl-äthyl]-thioacetessigsäure-äthylester (**2i**): Wie vorstehend aus 100 g *α*-[2-Äthoxycarbonyl-äthyl]-acetessigsäure-äthylester (**1i**) bei 0° und Reinigung durch Destillation. Ausb. 18 g (17%); Sdp.<sub>0,6</sub> 121°;  $n_D^{20}$  1.4938.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S (246.3) Ber. S 12.97 Gef. S 12.96

**β,β-Dimercapto-carbonsäure-äthylester 3**

**β,β-Dimercapto-buttersäure-äthylester (3a):**

a) Aus jeweils 100 g Acetessigsäure-äthylester (**1a**) und H<sub>2</sub>S nach der allgemeinen Vorschrift. **3a** ist leicht durch Destillation abtrennbar. Ausb. s. Abbild. 1; Sdp.<sub>1,4</sub> 74°;  $n_D^{20}$  1.4986.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (180.3) Ber. C 39.96 H 6.72 S 35.52 Gef. C 40.02 H 6.96 S 35.31

b) Aus Thioacetessigsäure-äthylester (**2a**) und H<sub>2</sub>S: In eine Lösung von 43.8 g (0.30 Mol) **2a** in 200 ccm Äthanol/HCl leitet man bei 0° 8 Stdn. trockenen Schwefelwasserstoff ein und arbeitet nach etwa 15 Stdn. durch Destillation auf. Es resultieren 19 g (44%) unumgesetztes **2a** und 29 g (54%) **3a** vom Sdp.<sub>9</sub> 93°;  $n_D^{20}$  1.4985.

Weitere Charakterisierung von **3a** durch Überführen von 18 g **3a** mit 9,8 g Phenylhydrazin (zunächst bei 20°, dann 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad) in 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Ausb. 13 g, entspr. 75%; Schmp. 127° (Äthanol)), das mit dem aus **1a** und Phenylhydrazin hergestellten identisch war.

**β,β-Dimercapto-valeriansäure-äthylester (3b):** Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus 100 g Propionyl-essigsäure-äthylester (**1b**) und H<sub>2</sub>S bei 0°. Ausb. 18 g (13%), Sdp.<sub>0,1</sub> 54°;  $n_D^{20}$  1.4980.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (194.3) Ber. C 43.27 H 7.26 S 33.00 Gef. C 43.81 H 7.38 S 32.64

**β,β-Dimercapto-capronsäure-äthylester (3c):** Wie vorstehend aus 100 g Butyryl-essigsäure-äthylester (**1c**). Ausb. 20 g (16%). Sdp.<sub>0,35</sub> 73°;  $n_D^{20}$  1.4956.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (208.3) Ber. S 30.76 Gef. S 29.92

**α-Methyl-β,β-dimercapto-buttersäure-äthylester (3d):** Wie oben angegeben aus 100 g *α*-Methyl-acetessigsäure-äthylester (**1d**). Ausb. 25 g (19%). Sdp.<sub>0,5</sub> 65°;  $n_D^{20}$  1.5008.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (194.3) Ber. S 33.00 Gef. S 32.50

**α-Äthyl-β,β-dimercapto-buttersäure-äthylester (3e):** Wie oben angegeben aus 100 g *α*-Äthyl-acetessigsäure-äthylester (**1e**). Ausb. 15 g (11%). Sdp.<sub>0,7</sub> 82°;  $n_D^{20}$  1.4978.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (208.3) Ber. C 46.11 H 7.74 S 30.76 Gef. C 46.11 H 7.93 S 29.67

**α-n-Propyl-β,β-dimercapto-buttersäure-äthylester (3f):** Wie vorstehend angegeben aus 100 g *α*-n-Propyl-acetessigsäure-äthylester (**1f**). Ausb. 13 g (10%). Sdp.<sub>0,5</sub> 78°;  $n_D^{20}$  1.4918.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (222.4) Ber. C 48.57 H 8.17 S 28.80 Gef. C 49.23 H 8.13 S 27.84

**Bis-[α-methyl-β-äthoxycarbonyl-vinyl]-sulfid (4):** Aus 100 g Acetessigsäure-äthylester (**1a**) und H<sub>2</sub>S bei 70°, wie bei der Darstellung von **2a** bzw. **3a** beschrieben. Ausb. bei 70° 15 g (15%). Sdp.<sub>12</sub> 155°. Charakterisierung durch Vergleich mit authent. Material und Folgereaktionen. Vgl. l. c.<sup>3)</sup>.

**β,β-Bis-methylmercapto-buttersäure-äthylester (5)**

a) Durch Methylierung von **3a** mit Diazomethan: 18,0 g (0.10 Mol) **3a** wurden in 75 ccm wasserfreiem Äther unter Eiskühlung portionsweise mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Bis zur völligen Beendigung der Stickstoffentwicklung bewahrte man den Ansatz im Eisschrank auf, verkochte dann das überschüss. Diazomethan, destillierte den Äther ab und fraktionierte das Mercaptol **5**. Ausb. 13.5 g (65%); Sdp.<sub>0,2</sub> 67°;  $n_D^{20}$  1.5034.

C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (184.3) Ber. C 46.11 H 7.74 S 30.76 Gef. C 45.72 H 7.50 S 30.99

b) *Aus Acetessigester (1a) und Methylmercaptan*: In eine Lösung von 65 g (0.5 Mol) **1a** in 150 ccm Äthanol/HCl leitete man unter Eiskühlung 2 Stdn. *Methylmercaptan* ein, ließ 24 Stdn. bei 0° stehen, versetzte mit Eiswasser und extrahierte das Rohprodukt mit Äther. Die Ätherlösung wurde neutral gewaschen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels das *Mercaptol 5* i. Vak. destilliert. Ausb. 93 g (92%); Sdp.<sub>0,5</sub> 76°;  $n_D^{20}$  1.5032.

#### 1.3-Dithiolan-dione-(4.5) **6**

2-Methyl-2-äthoxycarbonylmethyl-1.3-dithiolan-dion-(4.5) (**6a**): 18.0 g (0.10 Mol) des *Dithiols 3a* wurden in 150 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 25 g wasserfreiem Natriumcarbonat mit 13.4 g *Oxalychlorid* in 50 ccm Äther versetzt. Nachdem die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war, wurde filtriert, mit verd. Natriumcarbonatlösung gewaschen, der Äther verdampft und der Rückstand umkristallisiert. Ausb. 9.4 g (40%); Schmp. 76° (Petroläther).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 40.96 H 4.28 S 27.37 Gef. C 40.42 H 4.51 S 27.70

2-Methyl-2-[1-äthoxycarbonyl-äthyl]-1.3-dithiolan-dion-(4.5) (**6d**): Wie vorstehend aus 19.4 g (0.10 Mol) **3d** und 13.4 g (0.10 Mol) *Oxalychlorid*. Ausb. 8.8 g (36%); Schmp. 70–71° (Äthanol).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (248.3) Ber. C 43.53 H 4.87 S 25.82 Gef. C 43.67 H 5.08 S 25.42

### Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf Ketone

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 100 g des jeweiligen *Ketons* werden in 125 ccm bei Raumtemp. mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigtem Äthanol und 125 ccm Äther gelöst. Man leitet dann bei den in Abbild. 2 bzw. bei den Einzelvorschriften angegebenen Temperaturen 8 Stdn. trockenen *Schwefelwasserstoff* ein und läßt den Ansatz über Nacht bei –80° stehen. Danach wird zur Neutralisation festes Natriumhydrogencarbonat zugesetzt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und nach der stürmischen CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehrmals mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und unter Stickstoff i. Vak. destilliert. Während die geminalen Dithiole **7** leicht abzutrennen sind, gelingt die Isolierung der Thioketone **8** durch mehrmalige fraktionierte Destillation, wobei die Thione stets bei –80° gesammelt werden. Die Trennung über die Bleisalze – wie bei den β-Thioxo-carbonsäure-estern beschrieben – versagt.

#### Thioketone **8**

*Pentanthion-(3) (8a)*: Wie vorstehend beschrieben aus 100 g *Diäthylketon* bei –80°. Ausb. 66 g (55%); Sdp.<sub>83</sub> 61°;  $n_D^{20}$  1.4779.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>S (102.1) Ber. C 58.80 H 9.87 S 31.33 Gef. C 59.17 H 9.92 S 31.40

*Heptanthion-(4) (8b)*: Wie oben beschrieben aus 100 g *Di-n-propylketon* bei den in Abbild. 2 angegebenen Temperaturen. Ausb. s. Abbild. 2. Sdp.<sub>11</sub> 55°;  $n_D^{20}$  1.4755.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>S (130.2) Ber. C 64.60 H 10.84 S 24.58 Gef. C 64.76 H 10.80 S 24.55

*Cyclohexanthion (8c)*: Wie oben beschrieben aus 100 g *Cyclohexanon* bei –80°. Ausb. 40 g (34%); Sdp.<sub>25</sub> 68–69°;  $n_D^{20}$  1.5270.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>S (114.2) Ber. S 28.07 Gef. S 27.90

#### Geminale Dithiole **7**

3.3-Dimercapto-pentan (**7a**): Wie oben beschrieben aus 100 g *Diäthylketon* bei –25°. Ausb. 50 g (32%); Sdp.<sub>20</sub> 66°;  $n_D^{20}$  1.5090.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (136.3) Ber. C 44.05 H 8.87 S 47.05 Gef. C 44.37 H 9.13 S 46.87

4.4-Dimercapto-heptan (**7b**): Wie oben beschrieben aus 100 g *Di-n-propylketon*. Reaktionstemperaturen und Ausbeuten s. Abbild. 2. Sdp.<sub>4</sub> 71°;  $n_D^{20}$  1.4995.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (164.3) Ber. C 51.07 H 9.82 S 39.03 Gef. C 50.99 H 9.90 S 38.88