

Alexander Schönberg und Klaus Praefcke

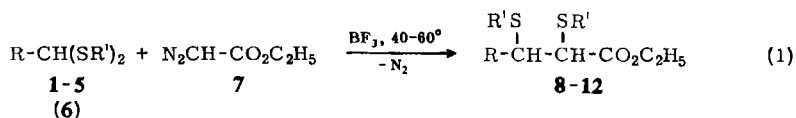
Umsetzungen von aliphatischen Diazoverbindungen mit Acetalen, Orthocarbonsäureestern und ihren Schwefelanaloga unter Lewis-Säure-Katalyse, VI¹⁾

Einwirkung von Diazoessigsäure-äthylester auf Aldehyd- und Keton-dithioacetale

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 9. September 1966)

Durch Einwirkung der Thioacetale **1** bis **5** gemäß Schema (1) auf Diazoessigsäure-äthylester (**7**) bei Gegenwart von katalytischen Mengen BF_3 -Ätherat wurden die Verbindungen **8** bis **12** erhalten. Ihre NMR-Spektren stehen im Einklang mit den angenommenen Konstitutionen. Es werden die Grenzen der Titelreaktion dieser Serie festgelegt und mit sterischen Betrachtungen begründet.

Bereits in einer vorläufigen Mitteilung²⁾ haben wir berichtet, daß sich Benzaldehyd-diäthylmercaptal (**5**) ebenso wie Acetale^{2,3)} in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 -Ätherat mit Diazoessigsäure-äthylester (**7**) unter Bildung von **12** gemäß Schema (1) umsetzt. Wir haben uns nun eingehender mit der Verbindungsklasse der Thioacetale beschäftigt, vor allem um zu sehen, ob auch Mercaptale aliphatischer Aldehyde nach Schema (1) und Mercaptole sowohl von aliphatischen als auch von aromatischen Ketonen entsprechend Schema (2) reagieren.



	R	R'	
1	H	CH ₃	8
2	CH ₃	CH ₃	9
3	CH ₃	C ₂ H ₅	10
4	C ₆ H ₅	CH ₃	11
5	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	12
6	C ₂ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	

1) V. Mittel.: A. Schönberg, K. Praefcke und J. Kohtz, Chem. Ber. **99**, 3076 (1966).

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

3) A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. **99**, 196 (1966).

Umsetzungen von Mercaptalen mit 7

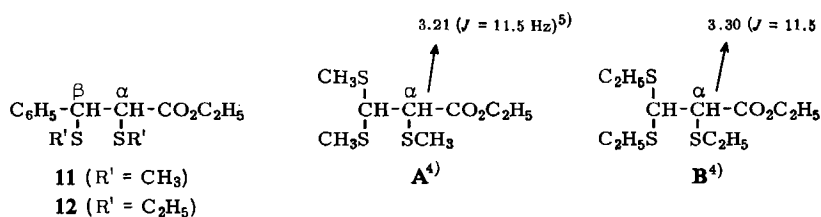
Die Mercaptale **1** bis **5** reagieren wie in Schema (1) formuliert unter Bildung von **8** bis **12**. Während die aliphatischen Mercaptale **1** bis **3** in Ausbeuten um 50% zu entsprechend **8** bis **10** führen, liefern die Benzaldehyd-mercaptale **4** und **5** die substituierten Dihydrozimtsäureester **11** bzw. **12** in Ausbeuten zwischen 80 und 90%. Obgleich beide Gruppen von Mercaptalen, die aliphatischen (**1** bis **3**) und die aromatischen (**4** und **5**) in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 -Ätherat mit **7** unter Wärmeentwicklung reagieren, so ist doch festzustellen, daß die Umsetzungen von **4** und **5** mit **7** wesentlich heftiger und, wie die Ausbeuten zeigen, besser verlaufen. Ähnlich verhalten sich aliphatische und aromatische Acetale³⁾. Wir vermuten, daß hierfür die Benzylstellung der Mercaptalgruppe verantwortlich ist.

Propionaldehyd-bis-[*p*-chlor-phenylmercaptop] (**6**) liefert bei der Einwirkung auf **7** in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 -Ätherat keine definierten Produkte mehr. Neben viel polymerem Rückstand entstehen uneinheitliche Öle. Ähnlich verhält sich 1,3-Dithiolan. Das symmetrische Trithian wirkt dagegen unter den genannten Bedingungen ausschließlich zersetzend auf **7** ein und wird selbst in hoher Ausbeute zurückerhalten.

Konstitutionsbeweise für die Verbindungen **8** bis **12**

Die Konstitutionen der Verbindungen **8** bis **12** stützen sich auf Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen sowie auf IR- und NMR-Spektren (Daten s. Versuchsteil).

Stellungsisomere — bezüglich der Alkylmercaptopgruppen — der Verbindungen **8** bis **12** lassen sich mit Hilfe der NMR-Spektren ausscheiden. So zeigen die NMR-Spektren von **11** und **12** je eine AB-Resonanz für zwei aliphatische Protonen, die wir nur so interpretieren können, daß je ein Proton (bzw. je eine Alkylmercaptopgruppe)



am α - und β -C-Atom steht. Eine Betrachtung der chemischen Verschiebungen der vergleichbaren α -ständigen tertiären Protonen in **11** und **12** einerseits (s. Tab. 1) und der entsprechenden Protonen in **A** und **B** andererseits läßt eine befriedigende Übereinstimmung erkennen und die getroffene Zuordnung im Falle der Verbindungen **11** und **12** berechtigt erscheinen.

Auffällig sind unseres Erachtens die chemischen Verschiebungen der Methylen- und Methylprotonen der Äthoxycarbonylgruppen in **11** und **12** (s. Tab. 1). In den Estern **8** bis **10** haben diese Resonanzen dagegen eine „normale“ Position, d. h. um $\delta = 4.15$ (CH₂) bzw. 1.30 ppm (CH₃).

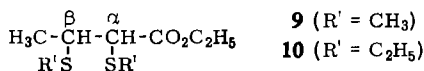
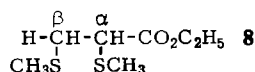
⁴⁾ A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. 99, 2371 (1966).

⁵⁾ Die δ -Werte in ppm sind auf TMS als inneren Standard bezogen. d = Dublett, m = Multiplett, q = Quartett, s = Singulett und t = Triplett. In Klammern sind die Zahlen der Protonen und gegebenenfalls auch die Kopplungskonstanten angegeben.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen⁵⁾ der α - und β -ständigen tertiären Protonen sowie der Äthoxycarbonylgruppen in **11** und **12**

	α -tert. H	β -tert. H	-CO ₂ CH ₂ -CH ₃	
11	d 3.44 (1, $J = 11.5$ Hz)	d 4.07 (1, $J = 11.5$ Hz)	q 3.85	t 0.95
12	d 3.48 (1, $J = 11.3$ Hz)	d 4.15 (1, $J = 11.3$ Hz)	q 3.87	t 0.95

Während die diskutierten tertiären Protonen in **11** und **12** ein einfaches AB-Spektrum bilden, sind die Resonanzbilder dieser Protonen in **8**, **9** und **10** komplizierter. Die zusätzliche Kopplung des β -ständigen Protons mit einem geminalen Proton im



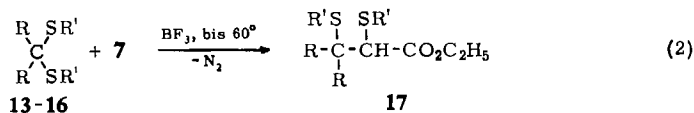
Falle **8** bzw. mit den Protonen einer Methylgruppe im Falle **9** und **10** und der zu geringe Unterschied der chemischen Verschiebungen der α - und β -ständigen tertiären Protonen sind der Grund dafür, daß die Resonanzbilder der betrachteten Protonen Multipletts darstellen. Aus diesen Multipletts lassen sich die chemischen Verschiebungen nicht ohne weiteres ermitteln. Die Multiplizitäten dieser Resonanzbilder als solche sind aber für den Konstitutionsbeweis von **8**, **9** und **10** ausreichend, da sie die nachstehend genannten Stellungsisomeren **C**, **D**, **E** und **F** ausschließen:

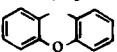
a) von **8**: H₃C-C(SCH₃)₂-CO₂C₂H₅ (**C**) und (CH₃)₂CH-CH₂-CO₂C₂H₅ (**D**)

b) von **9** und **10**: H₃C-CH₂-C(SR')₂-CO₂C₂H₅ (**E**) und H₃C-C(SR')₂-CH₂-CO₂C₂H₅ (**F**)

Umsetzungen von Mercaptolen mit **7**

Es ist uns nicht gelungen, eines der in Schema (2) aufgeführten Mercaptole nach diesem Schema umzusetzen.



	R	R'	
13	CH ₃	C ₂ H ₅	17
14	CH ₃	C ₆ H ₅	
15	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
16		<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	

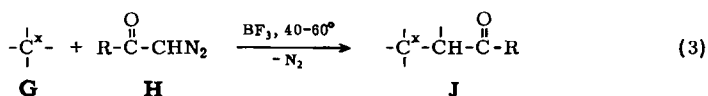
14, **15** und **16** wirken in Gegenwart katalytischer Mengen BF₃-Ätherat ausschließlich zersetzend auf **7** ein. Die Mercaptole bleiben dabei unverändert und werden in hohen Ausbeuten zurückerhalten.

Wie das NMR-Spektrum des aus der Umsetzung von **13** mit **7** entstandenen Öles zeigt, scheint etwas erwartetes Produkt (**17**) gebildet worden zu sein. In dem Spektrum

sind die Resonanz einer CO_2CH_2 -Gruppe und ein Singulett bei $\delta = 3.35$ ppm zu erkennen. Dieses Singulett könnte seiner Lage nach von dem α -ständigen tertiären Proton in 17 hervorgerufen worden sein. Es ist uns nicht gelungen, aus diesem Öl 17 analysenrein zu gewinnen.

Grenzen der Anwendbarkeit der Titelreaktion dieser Serie und ihre Deutung mit Hilfe stereochemischer Betrachtungen

Die Grenzen der Anwendbarkeit der Einschlebung von Carbengruppen aus Diazocessigsäure-äthylester (7) und Diazoketonen in Acetale, Thioacetale (aus Aldehyden und Ketonen), Orthocarbonsäure-trialkylester und Trithioorthocarbonsäure-trialkylester mit Hilfe katalytischer Mengen BF_3 -Ätherates im Sinne des allgemeinen Schemas (3) ergeben sich aus dem vorliegenden Material wie folgt:



1. Offenkettige Verbindungen vom Typus G

a) Eine Umsetzung im Sinne des Schemas (3) ist möglich, wenn sich am zentralen C-Atom (C^x) von G, das die oben genannten vier Stoffklassen Acetale, Thioacetale etc. symbolisiert, ein H-Atom bzw. zwei H-Atome befinden. Vgl. die Verbindungen in Tab. 2, die alle positive Resultate liefern.

b) Eine Umsetzung gemäß Schema (3) ist auch möglich, wenn kein H-Atom am zentralen C-Atom (C^x) haftet, aber ein Teil der sich an diesem C-Atom befindlichen Gruppen nicht voluminös ist [vgl. Tab. 2, Gruppe 5) und 6)].

c) Keine Umsetzung ist möglich, wenn die vier am zentralen C-Atom (C^x) haftenden Gruppen voluminös sind (vgl. Tab. 3).

2. Cyclische Analoga des Verbindungstyps G

Ist das zentrale C-Atom (C^x) der untersuchten Acetale oder Thioacetale ein Ringglied (vgl. Tab. 3, Gruppe 9), so tritt keine Reaktion ein.

3. Offenkettige α -Diazocarbonylverbindungen vom Typus H

Reaktionshindernde Einflüsse von Seiten der offenkettigen α -Diazocarbonylverbindungen vom Typus H ($\text{R} = \text{CH}_3$ ^{2,6)}; OC_2H_5 ²⁻⁴⁾; $o\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁾; $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁾; $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁾) auf Umsetzungen gemäß Schema (3) scheinen nicht aufzutreten. Reaktionen dieser α -Diazocarbonylverbindungen mit den in Tab. 2 aufgeführten Substanzen lieferten stets positive Resultate.

Eine Ausnahme im Sinne des Reaktionsschemas (3) bildete *o*-Methoxy-diazoacetophenon. Anstelle offenkettiger Umsetzungsprodukte vom Typus J werden 2-substituierte Cumaranone gebildet¹⁾. Beispielsweise entsteht so aus *o*-Methoxy-diazoacetophenon und Orthoameisensäure-trimethylester in Gegenwart von katalytischen Mengen BF_3 -Ätherat 2-Dimethoxymethyl-cumaranon¹⁾.

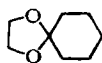
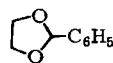
⁶⁾ A. Schönberg, K. Praefcke und J. Kohz, Chem. Ber. 99, 2433 (1966).

Tab. 2. Zusammenstellung der nach Schema (3) umsetzbaren Verbindungen vom Typus G

1) Formaldehydderivat:	$\text{H}_2\text{C}(\text{SCH}_3)_2$ (1);
2) Acetaldehydderivate:	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (2,3); $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (2); $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (3);
3) Benzaldehydderivate:	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ (3); $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (2,3); $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$ (4); $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (5);
4) Orthoameisensäureester:	$\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ (1-3,6); $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (2,3); $\text{HC}(\text{SCH}_3)_3$ (4,6); $\text{HC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (1,2,4,6);
5) Orthoessigsäureester:	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (2,3);
6) Orthopropionsäureester:	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (2,3).

Tab. 3. Zusammenstellung der Verbindungen vom Typus G, die sich nicht nach Schema (3) umsetzen lassen

1) Orthokohlensäureester:	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (3);
2) Orthoameisensäureester:	$\text{HC}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ (4); $\text{HC}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (4);
3) Orthoessigsäureester:	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (4);
4) Orthobenzoessäureester:	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (3); $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ (4);
5) Acetonderivate:	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (3); $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ (13); $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (14);
6) Propionaldehydderivat:	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_4-\text{Cl}(p))_2$ (6);
7) Benzophenonderivate:	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ (15); $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{S}-\text{CS}-\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (7);
8) Xanthonderivat:	$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(p))_2$ (16);
9) Cyclische Analoga des Typus G:	

1,3-Dioxolan³⁾2,2-Dimethyl-
1,3-dioxolan³⁾2,2-Pentamethylen-
1,3-dioxolan³⁾2-Phenyl-1,3-
dioxolan³⁾1,2-Methylen-
dioxybenzol³⁾

1,3-Dithiolan



sym. Trithian

Zusammenfassung. Obige Resultate weisen darauf hin, daß das Eintreten oder Nichteintreten der Reaktion von der Raumerfüllung der verwendeten Verbindungen vom Typus G (Schema 3) stark abhängt. Wenn deren zentrales C-Atom (C^x) durch vier voluminöse Gruppen abgeschirmt ist, tritt keine Reaktion im Sinne des Schemas (3) ein.

⁷⁾ Unveröffentlichter Versuch, gemeinsam mit J. Kohlz. Zur Darstellung dieser Verbindung s. A. Schönberg und E. Frese, *Angew. Chem.* **76**, 98 (1964).

Durch diese Überlegungen soll keineswegs behauptet werden, daß für das Eintreten oder Nichteintreten der Reaktion ausschließlich sterische Bedingungen ausschlaggebend sind, wie schon aus dem Nichteintreten der Reaktion in den unter Punkt 2) (vgl. Tab. 3, Gruppe 9)) angeführten Fällen ersichtlich ist.

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 mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren bei 60 MHz mit dem Varian A 60 (Konzentrationsangaben in Gew.-%) bei Raumtemp. gegen Tetramethylsilan als inneren Standard 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 — in der Schmelzpunktsbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt — sind unkorrigiert. Der verwendete Diazoessigsäure-äthylester war handelsüblich⁸⁾. Als Katalysator wurde BF₃-Ätherat⁹⁾ benutzt.

A) Darstellung der Ausgangsstoffe

1) *Formaldehyd-dimethylmercaptan* (1): Ähnlich der Versuchsbeschreibung von *Böhme* und *Marx*¹⁰⁾ wurden 45 g 35-proz., wäßr. *Formaldehyd-Lösung* unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung mit 50 g (ca. 1 Mol) *Methylmercaptan* versetzt. In dieses Gemisch leitete man bis zur Sättigung (nach 50 Min.) *Chlorwasserstoff* ein. Die Kolbeninnentemp. stieg dabei kurzfristig bis auf maximal 12° an. Darauf wurde in Äther aufgenommen, zunächst mit Lauge und dann mit Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach der Fraktionierung verblieben 45 g (46%, bez. auf Methylmercaptan) farbloses Öl. Sdp._{11.5} 41°; n_D^{25} 1.5312 (Lit.¹⁰⁾: Sdp. 148—149°; Lit.¹¹⁾: Sdp.₁₈ 45.5°.

C₃H₈S₂ (108.2) Ber. C 33.29 H 7.45 S 59.26 Gef. C 33.43 H 7.64 S 59.13

2) *Acetaldehyd-dimethylmercaptan* (2): In einem Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Thermometer, KPG-Rührer und Gaseinleitungsrohr wurden unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung zu 22.5 g (0.5 Mol) frisch dest. *Acetaldehyd* nach und nach vorsichtig 50 g (1 Mol) *Methylmercaptan* gegeben. Es trat eine sehr heftige Reaktion ein, die zu einem Anstieg der Kolbeninnentemp. auf 48° führte. Nachdem die Temp. auf etwa 0° abgefallen war, wurde *Chlorwasserstoff* eingeleitet (Dauer 1 Sde.). Der gelöste Chlorwasserstoff wurde anschließend i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde nun zweimal mit einigen ccm Methanol versetzt, um es so i. Vak. von dem bei der Reaktion gebildeten Wasser zu befreien. Die völlige Trocknung erfolgte durch mehrstdg. Stehenlassen über Phosphorpentoxid i. Vak. Nach der Fraktionierung des gelblichen Rohproduktes (56 g) wurden 49.2 g (80%) farbloses Öl erhalten. Sdp.₁₁ 44°; n_D^{25} 1.5169 (Lit.^{12a)}: Sdp. 156—158°; Lit.^{12b)}: Sdp.₁₇ 49°.

⁸⁾ Präparat der Firma Dr. Theodor Schuchardt GmbH Co., München.

⁹⁾ „Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex zur Synthese“ der Firma E. Merck, Darmstadt; C₄H₁₀BF₃O (141.9), ca. 48-proz.

¹⁰⁾ H. Böhme und R. Marx, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1667 (1941).

¹¹⁾ H. J. Backer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 53 (1946).

¹²⁾ ^{12a)} D. T. Gibson, J. chem. Soc. [London] 1931, 2637; ^{12b)} Tei Yamanishi und Yataro Obata, J. agric. chem. Soc. Japan [Nippon Nôgei-Kagaku Kaishi] 27, 652 (1953), C. A. 49, 2300 f (1955).

NMR (CCl₄; 8-proz.)⁵⁾: tert. H q 3.72 (1, *J* = 7 Hz); CH₃ d 1.53 (3, *J* = 7 Hz); CH₃S s 2.05 ppm (6).

C₄H₁₀S₂ (122.3) Ber. C 39.30 H 8.25 S 52.47 Gef. C 39.45 H 8.22 S 52.96

3) *Acetaldehyd-diäthylmercaptan* (3) gewannen wir analog Versuch A 2) aus *Acetaldehyd* und *Äthylmercaptan* (vgl. auch Fröling und Arens¹³⁾). Ausb. bei 2.5-molarem Ansatz 219.3 g (59%) farbloses Öl. Sdp.₁₁ 71°; *n*_D²⁵ 1.4993 (Lit.¹³⁾: Sdp.₁₅ 74°; *n*_D²⁰ 1.5017).

NMR (CCl₄; 8-proz.)⁵⁾: tert. H q 3.88 (1, *J* = 7 Hz); CH₃ d 1.56 (3, *J* = 7 Hz); CH₂S q¹⁴⁾ 2.60 (4); CH₃ t 1.25 ppm (6).

C₆H₁₄S₂ (150.3) Ber. C 47.95 H 9.39 S 42.67 Gef. C 48.15 H 9.65 S 42.86

4) *Propionaldehyd-bis-[p-chlor-phenylmercaptan]* (6): In der im Versuch A 2) beschriebenen Apparatur wurden 217 g (1.5 Mol) *p-Chlor-thiophenol* in 150 ccm absol. Äther gelöst und danach mit 43.6 g (0.75 Mol) *Propionaldehyd*, verdünnt mit 50 ccm absol. Äther, versetzt. Das Gemisch erwärmte sich dabei auf 45°. In diese Lösung wurde nun unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung während 2.5 Stdn. getrockneter *Chlorwasserstoff* eingeleitet (Sättigung bereits nach 1 Stde.). Nachdem die Hauptmenge des gelösten Chlorwasserstoffs abgesaugt worden war, wurde das Gemisch in einem Scheidetrichter mit 300 ccm Äther versetzt, mit verd. wäbr. Natronlauge und dann mit Wasser neutral gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Absaugen und Einengen der äther. Lösung isolierte man 241.5 g (98%) fast farbloses Öl, das destillativ gereinigt wurde. Reinausb. 220 g (89%). Sdp._{0.05} 192°; *n*_D²⁵ 1.6287.

NMR (CDCl₃; 19-proz.)⁵⁾: tert. H t 4.26 (1, *J* = 6.5 Hz); CH₃ t 1.09 (3); CH₂ m 1.84 (2); arom. H m von 7.10 bis 7.48 ppm (8).

C₁₅H₁₄Cl₂S₂ (329.3) Ber. C 54.72 H 4.29 Cl 21.54 S 19.48

Gef. C 54.66 H 4.45 Cl 21.03 S 19.57 Mol.-Gew. 301

5) *Benzaldehyd-dimethylmercaptan* (4) gewannen wir analog Versuch A 2) aus *Benzaldehyd* und *Methylmercaptan*. Die Aufarbeitung erfolgte dagegen entsprechend Versuch A 4), nachdem das Reaktionsgemisch mit 450 ccm Äther versetzt worden war (bei Zusatz von lediglich 300 ccm Äther trat noch keine Schichttrennung ein). Ausb. bei zweimolarem Ansatz 330 g (90%) gelbgrünes Öl, *n*_D²⁵ 1.5952; nach Fraktionierung Reinausb. 325.8 g (88%) farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisierte. Sdp._{0.15} 70°¹⁵⁾; *n*_D²⁵ 1.5956; Schmp. 26° (Lit.¹⁶⁾: Für ein nichtanalysiertes Produkt Schmp. 25–26°.

NMR (CCl₄; 21-proz.)⁵⁾: tert. H s 4.68 (1); CH₃S s 1.99 (6); arom. H m von 7.1 bis 7.4 ppm (5).

C₉H₁₂S₂ (184.3) Ber. C 58.66 H 6.57 S 34.80

Gef. C 58.60 H 6.48 S 34.58 Mol.-Gew. 181

6) *Benzaldehyd-diäthylmercaptan* (5) wurde analog Versuch A 5) (vgl. auch Fröling und Arens¹³⁾) aus *Benzaldehyd* und *Äthylmercaptan* hergestellt. Ausb. bei 2.5-molarem Ansatz 498 g (94%) rosastichiges Öl. Sdp._{0.15} 117°¹⁵⁾; *n*_D²⁵ 1.5702 (Lit.¹³⁾: Sdp.₁₆ 155°; *n*_D²⁰ 1.5725).

NMR (CCl₄; 21-proz.)⁵⁾: tert. H s 4.88 (1); CH₂S q¹⁴⁾ 2.52 (4); CH₃ t 1.18 (6); arom. H m von 7.16 bis 7.52 ppm (5).

C₁₁H₁₆S₂ (212.4) Ber. C 62.20 H 7.59 S 30.20 Gef. C 62.38 H 7.54 S 30.56

¹³⁾ A. Fröling und J. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 1009 (1962), dort S. 1018.

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.

¹⁵⁾ Der Druck wurde unmittelbar an der Vorlage gemessen.

¹⁶⁾ H. J. Backer, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **68**, 827 (1949).

7) *Aceton-diäthylmercaptol* (13) stellten wir analog Versuch A2) aus *Aceton* und *Äthylmercaptan* her. Die Aufarbeitung erfolgte dagegen entsprechend Versuch A4). Ausb. bei 2,5-molarem Ansatz 361 g (88 %) farbloses Öl. Sdp.₁₁ 73°; n_D^{25} 1.4932 (Lit.¹⁷): Sdp.₁₂ 75°).

NMR (CCl₄; 10-proz.)⁵⁾: (CH₃)₂C< s 1.56 (6); CH₃ t 1.27 (6, $J = 7.5$ Hz); CH₂S q 2.61 ppm (4, $J = 7.5$ Hz).

C₇H₁₆S₂ (164.8) Ber. C 51.32 H 9.79 S 38.91 Gef. C 51.20 H 9.91 S 38.98

8) *Aceton-diphenylmercaptol* (14) wurde analog Versuch A2) aus *Aceton* und *Thiophenol* unter Kühlung mit Eis/Kochsalz-Mischung dargestellt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie im Versuch A4) beschrieben. Ein einmolarer Ansatz lieferte 245.5 g gelbes Rohöl, das destillativ gereinigt wurde. Reinausb. 218.5 g (84 %). Sdp._{0.1} 146°¹⁵⁾; n_D^{25} 1.6179 (Lit.¹⁸): Für ein nicht-analysiertes Produkt Schmp. 56°. Trotz monatelangen, abwechselnden Stehenlassens bei Raumtemp., im Kühlschrank oder in der Kälttruhe bei -22° trat keine Kristallisation ein.

NMR (CDCl₃; 17-proz.)⁵⁾: CH₃ s 1.51; arom. H m von 7.25 bis 7.8 ppm. Das Verhältnis der Flächenintegrale beider Resonanzen beträgt 3 : 5.

C₁₅H₁₆S₂ (260.4) Ber. C 69.16 H 6.19 S 24.63 Gef. C 68.97 H 6.15 S 24.44

9) *1,3-Dithiolan*: In 800 ccm absol. *Äthanol* wurden 46 g (2 g-Atom) *Natrium* gelöst. In diese Lösung wurden nun unter Rühren 94.2 g (1 Mol) *Dithioäthylenglykol* getropft, wobei sich der Kolbeninhalt von selbst auf 65° erwärmte. Nach Abkühlung auf ca. 35° tropfte man 173.9 g (1 Mol) *Methylenbromid* in der Weise hinzu, daß sich die Kolbeninnentemp. bei 40° hielt. Anschließend wurde 1 Stde. gekocht und dann unter Abkühlung auf Raumtemp. über Nacht stengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte in Anlehnung an Versuch A4). Neben 71.5 g eines weißen Festkörpers (Schmp. ca. 110° unter Zers.; unlöslich in Wasser, *Äthanol* und *Äther*) wurden 20 g (19%) *1,3-Dithiolan* als farbloses Öl isoliert. Sdp._{11.5} 64°; n_D^{25} 1.5968 (Lit.¹⁹): Sdp.₁₁ 61°; n_D^{25} 1.5975).

NMR (CCl₄; 6-proz.)⁵⁾: S—CH₂—S s 3.82; S—CH₂—CH₂—S s 3.12 ppm. Das Verhältnis der Flächenintegrale beider Resonanzen beträgt 1 : 2.

C₃H₆S₂ (106.2) Ber. C 33.93 H 5.70 S 60.40 Gef. C 34.11 H 5.73 S 60.52

10) *Xanthon-di-p-tolylmercaptol* (16): Die Darstellung erfolgte aus *9,9-Dichlor-xanthen* und *p-Tolylmercaptan*, wie von *Schönberg* et al.²⁰⁾ beschrieben. Schmp. 107° (Lit.²⁰): 107°).

NMR (CDCl₃; 10-proz.)^{5, 21)}: CH₃ s 2.14 (6); vermutlich arom. H_{1,8} (*peri*-ständig zur Mercaptolgruppe) m von 7.925 bis 8.083, Zentrum 8.0 (2); die restlichen arom. H m von 6.60 bis 7.20 ppm (14).

B) Umsetzungen mit Diazoessigsäure-äthylester (7)

1) *α,β-Bis-methylmercapto-propionsäure-äthylester* (8): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer, CaCl₂-Rohr, Rückflußkühler und Thermometer wurden zu 21.6 g (0.2 Mol) **1** und 6 ccm *BF₃-Ätherat* während 60 Min. 33.5 g (ca. 0.3 Mol) **7**, verdünnt mit 20 ccm absol. *Äther*, getropft. Mit einem Wasserbad wurde die Kolbeninnen-

¹⁷⁾ *F. Fichter* und *F. Braun*, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1526 (1914).

¹⁸⁾ *E. Baumann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2803 (1886).

¹⁹⁾ *D. T. Gibson*, J. chem. Soc. [London] **1930**, 12.

²⁰⁾ *A. Schönberg*, *O. Schütz*, *V. Bruckner* und *J. Peter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2550 (1929), dort S. 2560.

²¹⁾ Diese Daten (chem. Verschiebung der CH₃-Protonen und das Flächenverhältnis der aliph. zu arom. Protonen von 6 : 16) zeigen, daß es sich nicht um Xanthon-dibenzylmercaptol — das Isomere von **16** — handelt. Dieser Konstitutionsbeweis für **16** fehlte bisher.

temp. auf 60° gehalten (bis 40° Innentemp. war, wie die ausgebliebene Stickstoffentwicklung zeigte, keine Reaktion festzustellen). Reaktionsendfarbe: rotbraun. Nach beendeter Zugabe von **7** wurde zunächst 2 Stdn. unter Abkühlung auf Raumtemp. nachgerührt, dann während 2stdg. Rührens mit ca. 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat — bei vorheriger Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 100 ccm absol. Äther — das Bortrifluorid entfernt. Hierauf wurde abgenutscht, der Äther des Filtrates abgezogen und das verbliebene Öl (46 g) fraktioniert. Reinausb. 21.7 g (56%). Sdp.₁₂ 126°; n_D^{25} 1.5030. IR (CCl₄): —CO₂R 1735/cm.

NMR (CCl₄; 8-proz.)⁵⁾: Ester-CH₃ t 1.30 (3, $J = 7$ Hz); Ester-CH₂ q 4.16 (2, $J = 7$ Hz); α - und β -SCH₃ 2 s 2.10 und 2.116 (6); α -CH und β -CH₂ m von 2.45 bis 3.38 ppm (3).

C₇H₁₄O₂S₂ (194.3) Ber. C 43.26 H 7.26 S 33.00

Gef. C 43.27 H 7.50 S 33.12 Mol.-Gew. 194

2) α,β -Bis-methylmercapto-buttersäure-äthylester (**9**): In der im Versuch B1) beschriebenen Apparatur wurden bei 40° Badtemp. zu 24.5 g (0.2 Mol) **2** und 3.5 ccm BF₃-Ätherat 34.2 g (0.3 Mol) **7**, verdünnt mit 20 ccm absol. Äther, getropft. Die Reaktion war sehr exotherm und verlief unter starker Stickstoffentwicklung. Die Zutropfzeit betrug ca. 1 Stde. Reaktionsendfarbe: gelb. Nach der im Versuch B1) beschriebenen Aufarbeitung wurde fraktioniert. Reinausb. 22 g (53%) **9** als Isomerengemisch. Sdp.₁₁ 128°; n_D^{25} 1.5011. IR (CCl₄): —CO₂R 1735/cm.

NMR (CCl₄; 10-proz.)⁵⁾: Ester-CH₃ t 1.27 (3, $J = 7$ Hz); Ester-CH₂ q 4.11 (2, $J = 7$ Hz); α - und β -SCH₃ 4 s 2.03, 2.055, 2.066, 2.10 (insgesamt 6); α - und β -tert. H m von 2.68 bis 3.29 (2); β -CH₃ d 1.41 ppm (3, $J = 6.5$ Hz).

C₈H₁₆O₂S₂ (208.3) Ber. C 46.12 H 7.74 S 30.78

Gef. C 46.22 H 7.74 S 30.68 Mol.-Gew. 213

3) α,β -Bis-äthylmercapto-buttersäure-äthylester (**10**): In der im Versuch B1) beschriebenen Apparatur wurden bei 40° Badtemp. zu 37.6 g (0.25 Mol) **3** und 3.0 ccm BF₃-Ätherat tropfenweise 28.5 g (0.25 Mol) **7**, verdünnt mit 30 ccm absol. Äther, gegeben. Die sehr exotherme und unter starker Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion führte zu einem gelborangerfarbenen Reaktionsgemisch, das entsprechend Versuch B1) aufgearbeitet und dann fraktioniert wurde. Reinausb. 28.8 g (49%) **10** als Isomerengemisch. Sdp.₁₁ 142°; n_D^{25} 1.4918.

IR (Film): —CO₂R 1739/cm.

NMR (CCl₄; 9-proz.; Teilspektrum)⁵⁾: Ester-CH₃ t 1.30 ($J = 7$ Hz); Ester-CH₂ q 4.17 ppm (2, $J = 7$ Hz).

C₁₀H₂₀O₂S₂ (236.4) Ber. C 50.81 H 8.53 S 27.13

Gef. C 50.68 H 8.37 S 27.01 Mol.-Gew. 230

4) α,β -Bis-methylmercapto- β -phenyl-propionsäure-äthylester (**11**): Darstellung analog Versuch B1) aus 36.9 g (0.2 Mol) **4**, 3 ccm BF₃-Ätherat und 47.5 g (0.4 Mol) **7**, die unverdünnt innerhalb 3 Stdn. zugetropft wurden. Die Kolbeninnentemp. lag dabei zwischen 45 und 55°. Die sehr heftige, stark exotherme und unter Stickstoffentwicklung verlaufende Reaktion führte nach der im Versuch B1) beschriebenen Aufarbeitung zu einem gelben Rohöl, aus dem nach Fraktionierung 43.3 g (80%) **11** als gelbstichiges Öl erhalten wurden. Sdp._{0.2} 120°¹⁵⁾; n_D^{25} 1.5630. IR (CCl₄): —CO₂R 1735/cm.

NMR (CCl₄; 10-proz.)⁵⁾: Ester-CH₃ t 0.95 (3, $J = 7$ Hz); Ester-CH₂ q 3.85 (2, $J = 7$ Hz); α - und β -SCH₃ 2 s 1.73 (3) und 2.18 (3); arom. H fast s 7.2 (5); α -tert. H d 3.44 (1, $J = 11.5$ Hz); β -tert. H d 4.07 ppm (1, $J = 11.5$ Hz).

C₁₃H₁₈O₂S₂ (270.4) Ber. C 57.74 H 6.71 S 23.72

Gef. C 57.67 H 6.60 S 23.60 Mol.-Gew. 264

5) α,β -Bis-äthylmercapto- β -phenyl-propionsäure-äthylester (**12**): Darstellung analog Versuch B 1) aus 53.1 g (0.25 Mol) **5**, 1 ccm BF_3 -Ätherat und 28.5 g (0.25 Mol) **7**, die, verdünnt mit 30 ccm absol. Äther, so zugetropft wurden, daß die Kolbeninnentemp. bei etwa 50° lag. Die Reaktion war sehr heftig und exotherm. Reaktionsendfarbe: gelb. Nach der im Versuch B 1) beschriebenen Aufarbeitung wurde fraktioniert. Ausb. 65 g (87%) farbloses **12**. Sdp._{0.2} 161°¹⁵⁾; n_D^{25} 1.5452; Schmp. 28–30°. IR (Film): $-\text{CO}_2\text{R}$ 1735/cm.

NMR (CCl_4 ; 7-proz.)⁵⁾: Ester- CH_3 t 0.95 (3, $J = 7$ Hz); Ester- CH_2 q 3.87 (2, $J = 7$ Hz); 2mal CH_3 der α - und β -ständigen Äthylmercaptogruppen: erstes Triplett 1.13 (3, $J = 7$ Hz), zweites Triplett 1.29 (3, $J = 7$ Hz); 2mal CH_2 der α - und β -ständigen Äthylmercaptogruppen: erstes Quartett¹⁴⁾ 2.20 (2), zweites Quartett¹⁴⁾ 2.72 (2); arom. H fast s 7.23 (5); α -tert. H d 3.48 (1, $J = 11.3$ Hz); β -tert. H d 4.15 ppm (1, $J = 11.3$ Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ (298.5) Ber. C 60.36 H 7.43 S 21.49

Gef. C 60.62 H 7.41 S 21.20 Mol.-Gew. 301

6) a) Bei Umsetzungen von Aceton-diphenylmercaptol (**14**), Benzophenon-diphenylmercaptol (**15**), Xanthon-di-*p*-tolylmercaptol (**16**) und sym. Trithian mit Diazoessigsäure-äthylester (**7**) bei 40–60° in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 -Ätherat wurde **7** lediglich zersetzt. Neue definierte Produkte entstanden nicht. Die Thioacetale wurden stets in hohen Ausbeuten zurückerhalten.

b) Bei Umsetzungen von Aceton-diäthylmercaptol (**13**), Propionaldehyd-bis-[*p*-chlorphenylmercaptal] (**6**) und 1.3-Dithiolan mit Diazoessigsäure-äthylester (**7**) bei 40–60° in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 -Ätherat entstanden neben viel polymerem Rückstand uneinheitliche Öle, aus denen mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln keine definierten Produkte isoliert werden konnten.

Die Versuche unter B6a) und B6b) wurden in Anlehnung an Versuch B1) durchgeführt.

[380/66]