

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg

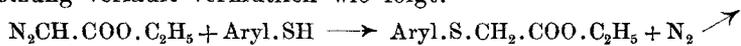
Über die Einwirkung von Diazoessigester auf Thiophenole

Von E. Müller und A. Freytag

(Eingegangen am 25. Mai 1936)

Beim Behandeln von Diazoessigester mit Mercaptanen war zu erwarten, daß sich Ester von Thioglykolsäuren bildeten. Beim Erwärmen von Diazoessigester mit Butylmercaptan auf 90° zeigte sich jedoch selbst nach Stunden keine Einwirkung.

Wie wir fanden, gelingt es jedoch leicht, Thiophenole, in denen der Wasserstoff in der SH-Gruppe leichter abspaltbar ist, in Ester von Arylthioglykolsäuren umzuwandeln. Die Umsetzung verläuft vermutlich wie folgt:



Sie geht außerordentlich gut und ohne Störung durch nebenher verlaufende Umsetzungen vor sich. So verläuft sie beispielsweise bei der Bildung von Thiophenylglykolsäureester oder von p-Tolylthioglykolsäureester sehr glatt. Die Ausbeute betrug hierbei 80 bzw. 60% der berechneten. Die vorliegende Umsetzung gestattet also eine außerordentlich einfache Herstellung von Aryl-thiophenylglykolsäureestern.

Beschreibung der Versuche

1. Thiophenylglykolsäureester

Zu 11 g Thiophenol wurden unter Rückflußkühlung bei 80° 11,4 g Diazoessigester zugetropft. Die Umsetzung verläuft äußerst lebhaft unter Entwicklung von Stickstoff. Bei zu starker Erwärmung muß man das Gemisch kühlen, da es sich sonst unter Zersetzung des Diazoessigesters selbst entzündet. Nach beendeter Umsetzung wurde die schwach gelbliche Flüssigkeit

noch kurze Zeit auf 100° erwärmt und dann unter vermindertem Druck destilliert. Bei 147,6° und 12 mm Druck gingen 16 g Thiophenylglykolsäureester über. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. Die Mikro-Schwefel-Bestimmung, die nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführt wurde, hatte folgendes Ergebnis:

9,260 mg Subst. verbrauchten 9,44 cem n/100-NaOH.

Ber. S 16,35 Gef. S 16,35

7,925 mg Subst. ergaben 9,46 mg BaSO₄.

Ber. S 16,35 Gef. S 16,40

Claesson¹⁾, der die Verbindung zuerst hergestellt hatte, gibt als Sdp. 276—278° an. Zur näheren Kennzeichnung wurde aus ihr durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz und aus diesem mit Salzsäure die freie Thiophenylglykolsäure hergestellt. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben im Schrifttum²⁾ bei 62°.

2. p-Tolyl-thioglykolsäureester

Zu 12,4 g geschmolzenem p-Thiokresol wurden bei etwa 90° einige Tropfen Diazoessigester gegeben. Dann wurde so lange weiter erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung einsetzte und durch weiteres Zutropfen von Diazoessigester die Umsetzung in Gang gehalten. Sobald die berechnete Menge Diazoessigester zugegeben war, wurde noch kurze Zeit weiter erwärmt und dann die gelbe, nach Thiokresol riechende Flüssigkeit unter vermindertem Druck destilliert. Dabei wurden 12 g Thiotolylglykolsäureester gewonnen. Er siedet unter 14 mm Druck bei 157° und ist eine schwach gelbe Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch.

Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge und Ansäuern wurde die freie p-Tolylthioglykolsäure hergestellt und durch Umlösen aus Chloroform gereinigt. Sie schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben der Patentschrift 194 040 bei 93°.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France 23, 441 (1875).

²⁾ Gabriel, Ber. 12, 1639 (1879).