

Über β -Mercaptozimtsäureester und seine Derivate

VON HELMUTH SCHEIBLER UND BRUNO FRENZ¹⁾

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Der nach verschiedenen Verfahren dargestellte β -Mercaptozimtsäureäthylester wurde eingehend untersucht. So wurde die Gleichgewichtslage Thioenol/Thioketon bestimmt, die Oxydation des Thioenols zum Disulfid und die Umsetzungen des Natrium- β -mercaptozimtsäureäthylesters mit Alkyl- und Acylhalogeniden durchgeführt. Ferner wurde versucht, die Farberscheinungen, die nicht nur bei der Thioketoform, sondern auch bei den aus β -Mercaptozimtsäureäthylester erhaltenen Thioäthern auftreten, zu deuten.

Da es beim β -Mercaptocrotonsäureäthylester nicht gelungen war, die beiden cis-trans-isomeren Thioenolformen und die mit diesen tautomere Thioketoform voneinander zu trennen²⁾, so ergab sich die Aufgabe, durch Ersatz der Methyl- durch die Phenylgruppe zu Verbindungen von höherem Schmelzpunkt zu gelangen, bei denen eine Isolierung der isomeren Formen vielleicht durchführbar war. Zur Darstellung des β -Mercaptozimtsäureesters wurde vom Benzoylessigester ausgegangen, dessen Darstellungsverfahren verbessert wurde. Dieser wurde mit Phosphorpentachlorid in den β -Chlorzimtsäureester (Gemisch der cis- und trans-Form) umgewandelt, der bei der Umsetzung mit Natriumhydrosulfid an Stelle des nur in geringer Menge gebildeten β -Mercaptozimtsäureesters hauptsächlich den β, β' -Sulfidizimtsäureester lieferte. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten des β -Chlorcrotonsäureesters und des β -Chlorzimtsäureesters ergibt sich daraus, daß der entstehende β -Mercaptozimtsäureester viel saurer als der analoge β -Mercaptocrotonsäureester ist, bzw. das Thioenol-Thioketon-Gleichgewicht bei ersterer Verbindung überwiegend auf der Seite der sauren Thioenolform liegt. So kommt es, daß β -Mercaptozimtsäureester mit Natriumhydro-

¹⁾ Dissertation B. FRENZ, Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1952.

²⁾ H. SCHEIBLER, H. T. TOPOUZADA u. H. A. SCHULZE, J. prakt. Chem., N. F. **124**, 1 (1929).

sulfid unter Bildung seines Natriumsalzes reagiert, das mit β -Chlorzimtsäureester dann β, β' -Sulfidizimtsäureester liefert³⁾.

Ein brauchbares Darstellungsverfahren für β -Mercaptozimtsäureester wurde durch Umsetzung von Benzoylessigester mit Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung gefunden. Dieses Verfahren ist seit langem bekannt zur Darstellung von Thioketonen aus Ketonen⁴⁾. S. J. MITRA hat diese Darstellungsmethode auf einen β -Ketosäureester und zwar den Acetessigester übertragen⁵⁾. Ebenso wie bei diesem erfolgt die Umsetzung auch beim Benzoylessigester nicht vollständig, so daß die Reinigung über das Bleisalz vorgenommen werden mußte. β -Mercaptozimtsäureäthylester wurde als blau-violettes, unangenehm riechendes Öl vom Siedep. 112–115°/0,1 mm erhalten. Es handelt sich um das Isomerengemisch der beiden Thioenolformen und der Thioketoform, von denen die letztere die Färbung verursacht. Als Thioenol bildet β -Mercaptozimtsäureäthylester Salze; außer dem erwähnten Bleisalz wurde noch das Natriumsalz dargestellt. Das Fe(III)-Salz verursacht eine intensive blaue Färbung bei Zugabe von Fe(III)-chlorid zur wäßrig-alkoholischen Lösung des Esters. Der Thioketoncharakter des Esters tritt bei seiner Reaktion mit Phenylhydrazin in Erscheinung. Beim Zusammenbringen der Komponenten in alkoholischer Lösung erfolgt sofort stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung und es bildet sich 1,3-Diphenyl-pyrazolon⁶⁾ vom Schmelzp. 137°, das ebenfalls aus Benzoylessigester mit Phenylhydrazon erhalten worden war⁶⁾. Durch vorsichtige Verseifung mit alkoholischer Natronlauge läßt sich β -Mercaptozimtsäureester in die entsprechende Säure überführen, die bereits auf einem anderen Wege, durch Reaktion von Phenylpropionsäureester mit Thioharnstoff und Zerlegung des Additionsproduktes mit verdünnter Lauge, dargestellt wurde⁷⁾. Um aus dem im destillierten Ester vorliegenden Isomerengemisch die einzelnen Formen abzutrennen, wurde versucht, die beim Acetessigester mit Erfolg benutzten Verfahren anzuwenden. Hierbei gab die intensive Färbung einen Hinweis in qualitativer Hinsicht, denn diese ist charakteristisch für Thioketone⁸⁾, also hier für die Thioketoform. Zunächst wurde versucht, entsprechend den

³⁾ Über β, β' -Sulfidicrotonsäure und deren Diester und Estersäure vgl. H. SCHEIBLER u. W. BUBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1445 (1915).

⁴⁾ E. BAUMANN u. E. FROMM, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 895 (1895); H. STAUDINGER u. H. FREUDENBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1576 (1928).

⁵⁾ S. J. MITRA, J. Indian chem. Soc. **8**, 411 (1931); **10**, 71 (1933).

⁶⁾ L. KNORR u. C. KOTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2545 (1887).

⁷⁾ E. FISCHER u. W. BRIEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2473 (1914).

⁸⁾ A. SCHÖNBERG u. O. SCHÜTZ, Liebigs Ann. Chem. **454**, 47 (1927).

Angaben von L. KNORR⁹⁾ durch Ansäuern der Natriumsalzlösung des Esters das Gemisch der Thioenolformen oder die eine, vielleicht energetisch bevorzugte Form zu gewinnen. Doch bei tropfenweiser Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zu der unter Äther befindlichen, eiskalten, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes ging der Ester sofort mit blauer Farbe in den Äther über. Die Thioketoform war also gleichzeitig mit der Thioenolform entstanden. Auch das in Äther suspendierte Bleisalz gab bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bei -78° sofort eine blauviolett gefärbte ätherische Lösung. Dies sagt zwar noch nichts über die relative Menge der Thioketoform aus, denn die Färbung der Thioketone ist im allgemeinen sehr intensiv; aber es zeigt, daß kein reines Enol entstanden war. — Auch durch Abkühlen einer Lösung des Isomeren-Gemisches in Äther-Petroläther auf -78° gelang es nicht wie beim Acetessigester¹⁰⁾ die Ketoform kristallin zur Abscheidung zu bringen. Das erklärt sich dadurch, daß hier im Gegensatz zum Acetessigester in der Gleichgewichtslage die Thioenolform überwiegt. — Eine fraktionierte Destillation, wie von K. H. MEYER¹¹⁾ beim Acetessigester beschrieben, zur Abtrennung oder wenigstens zur Anreicherung der einen isomeren Form führte infolge der Notwendigkeit, die Destillation im Hochvakuum ausführen zu müssen, zu keinem Erfolg. Denn bei der zur Erwärmung der Fraktionierkolonne erforderlichen, hohen Temperatur trat bereits Zersetzung unter Schwefelwasserstoffbildung ein. — Da die Versuche, die einzelnen Isomeren aus dem Gleichgewichtsester zu isolieren, erfolglos geblieben waren, wurde die Zusammensetzung durch Titration zu ermitteln versucht. Eine Bestimmung des Thioenolgehalts nach der Bromtitrationmethode von K. H. MEYER¹²⁾ erschien wegen der leichten Oxydierbarkeit der Mercaptangruppe wenig aussichtsreich, da die Möglichkeit der gleichzeitigen Addition von Brom an die Doppelbindung und der Oxydation der Mercaptangruppe zum Disulfid vorlag. Diese Schwierigkeit ließ sich, wie bereits S. J. MITRA¹³⁾ beim β -Mercaptoacrylsäureester gezeigt hatte, dadurch umgehen, daß die Titration mit einer alkoholischen Jodlösung vorgenommen wurde. Jod wird dann nicht an die Doppelbindung addiert, sondern oxydiert die Thioenolform quantitativ zum Disulfid. Diese Methode ergab, bei tiefer Temperatur (-5°) durchgeführt, gut übereinstimmende Werte. Danach hat der frisch destillierte

⁹⁾ L. KNORR, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1143 (1911).

¹⁰⁾ L. KNORR, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1139 (1911).

¹¹⁾ K. H. MEYER u. V. SCHOELLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1410 (1920); K. H. MEYER u. H. HOPF, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 579 (1921).

¹²⁾ K. H. MEYER u. P. KAPPELMEIER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

¹³⁾ S. J. MITRA, J. Indian chem. Soc. **15**, 205 (1938).

Gleichgewichtsester einen Thioenolgehalt von etwa 62%. Nach der Rücktitration des Jodüberschusses mit Natriumthiosulfatlösung zeigte die Flüssigkeit die blaue Farbe der Thioketoform, wodurch bewiesen wird, daß nur die Thioenolform durch die Titration erfaßt wird. Der gleiche Thioenolgehalt wurde auch noch nach 2–3 monatlicher Lagerung unter Luftabschluß gefunden. Bei Luftzutritt nimmt im Licht der Thioenolgehalt langsam ab; nach 3 Monaten wurde er zu 59% gefunden.

β -Mercaptozimtsäureäthylester läßt sich leicht zum entsprechenden Disulfid, dem β,β' -Disulfidizimtsäurediäthylester, oxydieren. Zunächst wurde die Oxydation mit alkoholischer Fe(III)-chloridlösung durch längeres Aufbewahren (72 Std.) unter Luftabschluß in der Kälte durchgeführt. Das Disulfid schied sich in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 96° aus, während die tiefblaue Farbe der Lösung abgeblaßt war, doch war diese auch noch nach 3 Tagen vorhanden. Besser ließ sich das Disulfid aus dem Reaktionsgemisch isolieren, wenn, wie bei der Enoltitration, mit alkoholischer Jodlösung oxydiert wurde. Die Ausbeute betrug 60% in annähernder Übereinstimmung mit dem Resultat der Titration. Durch längeres Aufbewahren mit einem Jod-Überschuß gelingt es durch allmähliche Umlagerung der Thioketoform in den Gleichgewichtsester die Ausbeute an Disulfid noch zu erhöhen.

Ebenso wie dies beim β -Mercaptocrotonsäureester festgestellt worden war^{2) 5)}, liefert dieser mit Alkyl- und Acylhalogeniden im Gegensatz zu seinem O-Analogen, dem Acetessigester, immer nur S-Alkyl- und S-Acylderivate, aber keine Substanzen mit Mercaptancharakter. Eine C-Substitution findet also in keinem Falle statt. Das gleiche gilt auch für den β -Mercaptozimtsäureester, dessen Natriumsalz in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid, Chloroessigester, Methyljodid und Chlorameisensäureester und in ätherischer Suspension mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Triphenylchlormethan umgesetzt wurde. Auffallend war, daß das Reaktionsprodukt mit Benzylchlorid bei der Destillation als rotviolett gefärbtes Öl vom Siedep. 178–182°/0,1 mm erhalten wurde. Diese Färbung kann nicht durch eine Beimengung an C-Substitutionsprodukt mit einer Thioketogruppe bedingt sein, denn mit Phenylhydrazin (Reaktion auf die Thioketogruppe) trat keine Schwefelwasserstoffabspaltung ein; auch konnte aus dem Reaktionsgemisch kein Pyrazolon isoliert werden. Dagegen trat im Reaktionsgemisch nach einiger Zeit der typische Geruch nach Benzylmercaptan auf, was dafür spricht, daß die Benzylgruppe in dem Reaktionsprodukt des β -Mercaptozimtsäureesters mit Benzylchlorid an Schwefel gebunden ist. Auch das Resultat der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge spricht hierfür. Denn als einziges Reaktionsprodukt entsteht β -Benzylmercaptozimt-

säure (s. u.), während aus dem C-isomeren Ester, als Produkt der Säurespaltung, β -Phenylpropionsäure hätte gebildet werden müssen. Diese schwefelfreie Säure war aber unter den Verseifungsprodukten nicht aufzufinden.

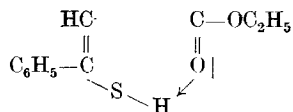
β -Benzylmercaptozimtsäureester wurde ferner noch durch Anlagerung von Benzylmercaptan an Phenylpropionsäureester in Gegenwart von Piperidin dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Addition eines Mercaptans an die in Konjugation zur Carboxylgruppe oder Carbalkoxylgruppe stehende Dreifachbindung, die, wie übrigens auch an die Doppelbindung, stets so erfolgt, daß der schwefelhaltige Rest in β -Stellung zur Carboxylgruppe (Carbalkoxylgruppe) angelagert wird¹⁴). Auch der auf diesem Wege dargestellte β -Mercaptozimtsäureester hatte nach der Destillation rotviolette Farbe. Die bei der Verseifung erhaltene β -Mercaptozimtsäure war mit der auf den anderen Wege gewonnenen Verbindung (s. o.) identisch. Hierdurch wird bewiesen, daß bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das Natriumsalz des β -Mercaptozimtsäureesters β -Benzylmercaptozimtsäureester gebildet wird.

In entsprechender Weise wurden mit Methyljodid und mit Chlorameisensäureäthylester die S-Substitutionsprodukte β -(Methylmercapto)-zimtsäureäthylester und β -(Carbäthoxymethylmercapto)-zimtsäureäthylester dargestellt. Beide Substanzen sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, die keinen Mercaptancharakter zeigen.

In gleicher Weise wie das Benzylderivat wurde β -(Carbäthoxymethylmercapto)-zimtsäureester außerdem noch durch Anlagerung von Thioglykolsäureester an Phenylpropionsäureester erhalten. Doch schmilzt die auf diesem Wege erhaltene Verbindung bei 53–55°, etwa 10° höher als die aus β -Mercapto-zimtsäure dargestellte. Nach der Destillation wurde beim Umkristallisieren ein Präparat vom Schmp. 41–44° erhalten, ein Wert, den auch die auf dem anderen Wege dargestellte Verbindung zeigte. Von den beiden offenbar isomeren Substanzen ließ sich unter milden Reaktionsbedingungen nur mit der niedriger schmelzenden eine innermolekulare Esterkondensation zu 5-Phenyl-3-oxythiophencarbonsäure(2)äthylester durchführen, während die Verbindung vom Schmp. 53–55° beim Kondensationsversuch unverändert zurück erhalten wurde. Die für den Ringschluß erforderliche cis-Stellung der beiden Carbäthoxygruppen findet sich also vorzugsweise bei dem Reaktionsprodukt des Natriumsalzes des β -Mercaptozimtsäureesters mit Chlorameisensäureester. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß bereits im Anion des Esters die cis-Stellung von Schwefelatom und Carbonylgruppe begünstigt

¹⁴) B. R. BAKER, J. org. Chem. **12**, 167 (1947) u. **13**, 123 (1948); K. BOWDEN, E. A. BRAUDE u. E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] **1946**, 945.

ist. So dürfte auch das freie Thioenol hauptsächlich in dieser, wegen der Möglichkeit der Chelatbildung energieärmeren cis-Form vorliegen:



Für die Umsetzungen von Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Triphenylchlormethan wurde zunächst die Natriumverbindung des β -Mercaptozimtsäureesters in ätherischer Suspension mit Natriumpulver hergestellt. Das Acetylderivat ist ohne Zersetzung destillierbar und zeigt keinen Mercaptancharakter. Es wurde auch durch Anlagerung von Thioessigsäure an Phenylpropionsäure gewonnen¹⁵⁾. Auch hier lag der Siedepunkt etwas höher als bei der auf dem anderen Wege gewonnenen Verbindung. Das Benzoylderivat konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es sich beim Versuch einer Destillation im Hochvakuum zum Teil zersetzte. Aus dem tief dunkelrot gefärbten Öl schieden sich Kristalle aus, die aus Dibenzoyldisulfid bestanden. Hieraus ergibt sich, daß im ursprünglich vorhandenen Produkt der Benzoylrest an Schwefel gebunden vorgelegen hat. — Der gleichfalls aus dem in Äther suspendierten Natriumsalz des β -Mercaptozimtsäureesters durch Umsetzung mit Triphenylchlormethan dargestellte β -(Triphenylmethyl-mercapto)-zimtsäureester wurde in kristallisiertem Zustande isoliert.

Da β -Phenylpropionsäureester mit Benzylmercaptan, Thioglykolsäureester und Thioessigsäure leicht unter Anlagerung und Bildung von Thioäthern bzw. Thioestern des β -Mercaptozimtsäureesters reagiert, so wurde auch versucht, mit Schwefelwasserstoff zu dem zugrunde liegenden Mercaptan zu gelangen. Als β -Phenylpropionsäureester, in wenig Alkohol gelöst, in Gegenwart einer geringen Menge Piperidin mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, färbte sich die zunächst farblose Lösung tief orange bis rot, wurde aber beim weiteren Einleiten wieder farblos. Als Reaktionsprodukt wurde ein zähflüssiges, nicht destillierbares, in verdünnten Alkalien unlösliches Produkt erhalten, das nach der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge β, β' -Sulfidizimtsäure lieferte. Die Reaktion hatte also folgenden Verlauf genommen: In erster Reaktionsphase bildete sich β -Mercaptozimtsäureester, der, da er saurer als Schwefelwasserstoff ist, leichter als dieser ein Proton abspaltet. So kommt es, daß sich das gebildete Mercaptan sofort an noch nicht umgesetzten Phenylpropionsäureester unter Bildung des Sulfids anlagert. Um also

¹⁵⁾ Über Anlagerungen von Thioessigsäure an ungesättigte Verbindungen, vgl. H. BEHRINGER, Liebigs Ann. Chem. **564**, 219 (1949); H. M. WALBORSKY, R. H. DAVIS u. D. R. HOWTON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2590 (1951).

β -Mercaptozimtsäureester als Reaktionsprodukt zu erhalten, mußte die zweite Reaktionsstufe verhindert werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß Phenylpropiolsäureester langsam zu einer alkoholischen Natriumhydrosulfidlösung gegeben wurde. Es sind dann nämlich keine abspaltbaren Protonen im Reaktionsgemisch vorhanden. Hierbei bildet sich das in Alkohol schwer lösliche gelbe Natriumsalz des β -Mercaptozimtsäureesters. Beim Ansäuern des in Äther suspendierten Salzes bei niedriger Temperatur trat auch hier sofort die blauviolette Farbe des Gleichgewichtsesters auf. So war es also auch bei diesem Verfahren nicht möglich, das Enol in reinem Zustande zu isolieren, doch ist es den anderen Darstellungsmethoden für β -Mercaptozimtsäureester überlegen, sowohl hinsichtlich der Ausbeute (65%), als auch der Reinheit des erhaltenen Produktes.

Bei der Untersuchung der neutralen, ätherlöslichen, orangerot gefärbten, kristallin erstarrenden Nebenprodukte wurde eine nach mehrmaligem Umkristallisieren nur noch schwach gelb gefärbte Substanz vom Schmp. 108° erhalten. Es handelt sich wahrscheinlich um 4,6-Diphenyl-1-thiopyron(2)-carbonsäure(5)-äthylester, der auch bei der Behandlung äquimolarer Mengen von Phenylpropiolsäureester und Natrium- β -mercaptozimtsäureester erhalten wurde. Die entsprechende Reaktion zwischen Benzoylessigester und Phenylpropiolsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat führt zu 4,6-Diphenyl-pyron(2)-carbonsäure(5)äthylester¹⁶⁾.

Eine besondere Besprechung verdienen die eigenartigen Farberscheinungen, die nicht nur beim β -Mercaptozimtsäureester, sondern auch bei den aus ihm erhaltenen Thioäthern beobachtet wurden. Der β -Mercaptozimtsäureäthylester selbst hat, wie bereits erwähnt, eine tief blauviolette Farbe. Die Farbintensität nimmt bei längerem Stehen unter Luftabschluß (N_2 oder CO_2) allmählich ab, wie aus den Absorptionsspektren zu ersehen ist: Kurve I ist das Absorptionsspektrum frisch destillierten β -Mercaptozimtsäureesters, Kurve II das Spektrum derselben Substanz nach 5monatlicher Lagerung unter Luftabschluß. Beide Kurven stimmen in ihren Absorptionsmaxima ($560 m\mu$) und Minima ($455-460 m\mu$) im sichtbaren Bereich genau überein. Nur zeigt das Absorptionsspektrum der 5 Monate gelagerten Substanz eine beträchtliche Abnahme der Absorptionsintensität. Ein ganz entsprechendes Verhalten hatten bereits H. SCHEIBLER, H. T. TOPUOZADA und H. A. SCHULZE²⁾ beim β -Mercaptoacrylsäureäthylester rein visuell festgestellt. Sie nahmen damals an, daß die bei diesem Stoff rot gefärbte Thioketof orm sich allmählich in die nicht gefärbte Thioenolform umlagere. Diese

¹⁶⁾ S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] **75**, 253 (1899).

Vermutung hatte sich durch die Thioenolbestimmungen S. T. MITRAS⁵⁾ als nicht zutreffend erwiesen, denn er fand auch nach längerer Lagerungsdauer einen Thioenolgehalt von 41%. Auch beim β -Mercaptozimtsäure-äthylester wurde unabhängig von der Lagerungsdauer bei Luftabschluß ein beinahe konstanter Thioenolgehalt von 62% festgestellt. Bei Luftzutritt und besonders schnell bei Zutritt von Licht verschwindet die blauviolette Farbe der Substanz in kurzer Zeit fast vollständig. Dabei

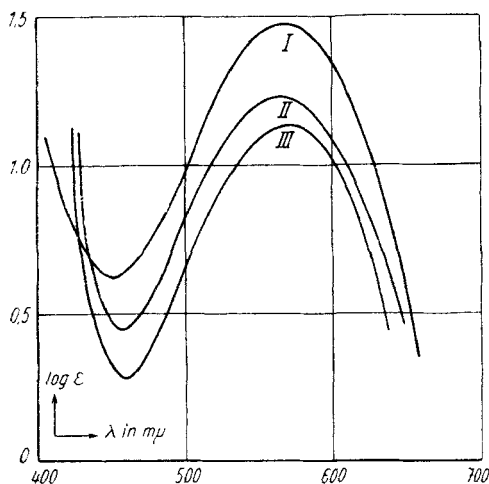


Abb. 1. Absorptionsspektrum des β -Mercaptozimtsäure-äthylesters und seines S-Benzylderivates

- I β -Mercapto-zimtsäure-äthylester [frisch destilliert] $c \cdot d = 6,79 \cdot 10^{-3}$
 II β -Mercapto-zimtsäure-äthylester [5 Monate gelagert] $c \cdot d = 3,25 \cdot 10^{-2}$
 III β -(Benzylmercapto)-zimtsäure-äthylester [frisch destilliert] $c \cdot d = 2,46 \cdot 10^{-2}$

tritt eine Trübung (Schwefelabscheidung) auf. Nach der Filtration zeigt die Flüssigkeit eine ganz schwach violett-rötliche Farbe. Durch Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Molgew. ber. = 208; gef. = 204) wurde nachgewiesen, daß nicht wie z. B. beim Thioacetophenon die Entfärbung auf Trimerisierung bzw. Polymerisierung zurückzuführen ist. Auch bei der Messung der Molrefraktion wurde ein gegenüber der ursprünglich gefärbten Substanz nur wenig geringerer Wert (60,77 und 61,33) festgestellt. Die Messung des Enolgehaltes ergab, wie bereits mitgeteilt (s. o.), mit 59% nur eine kleine Abweichung vom ursprünglich vorhandenen (62%). Die Entfärbung der Substanz durch Luft und Licht ist besonders augenfällig bei Lösungen in den üblichen organischen Lösungsmitteln. (Photochemische Reaktion).

Damit verhält sich der Ester sehr ähnlich dem Thiobenzophenon. Wie bereits L. GATTERMANN und H. SCHULZE¹⁷⁾ und insbesondere A. SCHÖNBERG und Mitarbeiter¹⁸⁾ feststellten, entfärbt sich Thiobenzophenon schnell beim Durchleiten von Luft selbst im Dunkeln. Die Reaktion wird durch Licht stark beschleunigt. Dabei scheidet sich Schwefel ab und es wird hauptsächlich Benzophenon gebildet.

¹⁷⁾ L. GATTERMANN u. H. SCHULZE, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2944 (1896).

¹⁸⁾ A. SCHÖNBERG u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] **1943**, 275.

tritt eine Trübung (Schwefelabscheidung) auf. Nach der Filtration zeigt die Flüssigkeit eine ganz schwach violett-rötliche Farbe. Durch Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Benzol (Molgew. ber. = 208; gef. = 204) wurde nachgewiesen, daß nicht wie z. B. beim Thioacetophenon die Entfärbung auf Trimerisierung bzw. Polymerisierung zurückzuführen ist. Auch bei der Messung der Molrefraktion wurde ein gegenüber der ursprünglich gefärbten Substanz nur wenig geringerer Wert (60,77 und 61,33) festgestellt. Die Messung des Enolgehaltes ergab, wie bereits mitgeteilt (s. o.), mit 59% nur eine kleine Ab-

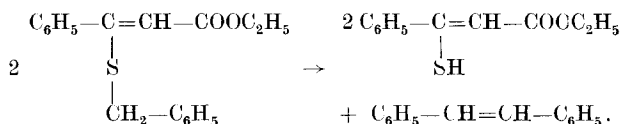
Das bedeutet im vorliegenden Fall, daß aus dem β -Mercaptozimtsäureester (Thioketo-Form) Benzoylessigester entstehen würde. Auch könnte durch Oxydation der Mercapto-Form Disulfid gebildet werden. Für eine zum Teil stattgefundene Oxydation zu Benzoylessigester sprechen die folgenden Beobachtungen: geringe Schwefelabscheidung, geringfügige Abnahme der Molrefraktion, fast gleichbleibendes Molekulargewicht und Rückgang des Thioenolgehaltes (der Enolgehalt des Benzoylessigesters läßt sich mit Jod-Lösung nicht erfassen). Allerdings konnte im Reaktionsgemisch die darin enthaltene geringe Menge Benzoylessigester direkt nicht nachgewiesen werden. Vielleicht spricht die Tatsache dafür, daß bei der erneuten Destillation eines längere Zeit mit Luft und Licht in Berührung gewesenen Mercaptoesters, im Vorlauf des Destillates der Thioenolgehalt niedriger als normal gefunden wurde (55%), denn Benzoylessigester siedet bei einer etwas niedrigeren Temperatur als der Mercaptoester.

Weiter wurde beobachtet, daß bei einem unter dem Einfluß von Luft und Licht fast völlig entfärbten Präparat nach später erfolgtem Aufbewahren, geschützt vor Luft und Licht, allmählich wieder die ursprüngliche bläuviolette Färbung auftrat, wenn auch nicht so intensiv, wie das sofort nach der Destillation der Fall war. Eine fast vollkommene Wiederherstellung der alten Färbung wurde durch kurzes Erwärmen auf 120–140° erreicht.

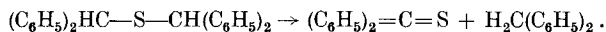
Das geschilderte Verhalten des β -Mercaptozimtsäureesters kann durch die Annahme erklärt werden, daß die intensive Färbung nicht der normalen Thioketoform zuzuschreiben ist, sondern bedingt wird durch einen geringen Gehalt an Thioketoform, die sich in einem angeregten Zustand, wahrscheinlich mit einem entkoppelten Elektronenpaar zwischen C und S befindet. Dieser angeregte Zustand ist thermisch bedingt und infolgedessen am intensivsten kurz nach der Destillation. Unter Luftabschluß nimmt die Menge der Moleküle dieser angeregten Form allmählich ab unter Rückbildung des Grundzustandes. Auch durch Luft- und Lichteinwirkung wird diese angeregte Form von allen Molekülzuständen am schnellsten oxydiert. Daher nimmt dann die Intensität der Färbung besonders schnell ab. Wenn allerdings erneut unter Luftabschluß aufbewahrt wird, entsteht die Färbung wieder, da dann bereits die normale Temperatur zur Anregung ausreicht. Besonders schnell geht diese Rückbildung zum angeregten Zustand vor sich, wenn der Ester kurze Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Da die Absorptionskurve des Thiobenzophenons mit der Absorptionskurve des Esters weitgehend übereinstimmt, kann angenommen werden, daß auch dort und bei den entsprechenden anderen Stoffen mit der Gruppierung $>C=S$

die Färbung auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden kann, daß diese also letzten Endes eine Thermochromieerscheinung ist, die bereits bei normaler Temperatur auftritt.

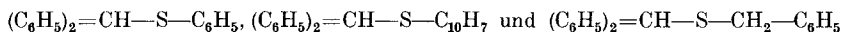
Schwieriger ist es, eine Erklärung für die Farberscheinungen zu finden, die beim S-Benzylderivat und in geringem Umfange auch beim S-Acetyl- und S-Carbäthoxy-methyl-derivat des Esters nach der Destillation auftreten. Beim β -Benzylmercaptozimtsäureester kann man annehmen, daß bei thermischer Beanspruchung in geringem Umfang eine Dissoziation des Moleküls zwischen Schwefelatom und Benzylgruppe stattfindet, an die sich dann eine Stabilisierung unter Wanderung eines H-Atoms anschließt:



Diese Auffassung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten der Arbeiten von SCHÖNBERG und Mitarbeitern¹⁹⁾, die zeigten, daß manche Sulfide, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HC}-\text{S}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bei Temperatureinwirkung folgendermaßen zerfallen:



Durch das dabei entstandene Thiobenzophenon wurde die blaue Farbe beim Erhitzen erklärt. Andere Beispiele für diese Thermochromieerscheinung wurde von SCHÖNBERG und Mitarbeitern bei den Verbindungen



festgestellt. Damit bei diesen Stoffen, die als Thioäther bei normaler Temperatur farblos sind, diese Thermochromie auftreten kann, muß eine $\geq\text{C}-\text{S}$ -Bindung gespalten werden. Diese Dissoziation vollzieht sich in der Hitze höchstwahrscheinlich in Form von Radikalen $\geq\text{C}\cdot + \cdot\text{S}-$. Durch das dabei auftretende S-Radikal (Thiyl-Radikal) wird wahrscheinlich bereits eine Färbung hervorgerufen. Da aber die Absorptionsspektren des β -Mercaptozimtsäureesters (Kurve I und II) weitgehend insbesondere im Maximum und Minimum mit denen des S-Benzylderivates (Kurve III) übereinstimmen, kann man wohl annehmen, daß die auftretenden Radikalbruchstücke sich in der angegebenen Weise unter Bildung von β -Mercaptozimtsäureester stabilisiert haben, dessen Thermochromieerscheinungen oben besprochen worden sind. Damit stimmt überein, daß die Farbintensität bei der Destillation des Benzylderivats besonders gegen Ende der Destillation merklich geringer wird, weil der Mercapto-

¹⁹⁾ A. SCHÖNBERG u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1663; 2322; 2550 (1929); **65**, 1864 (1932); **66**, 237, 1932 (1933).

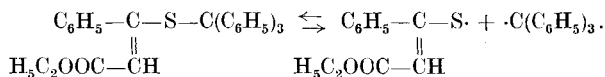
ester niedriger siedet als sein Benzylderivat und zuletzt durch thermische Spaltung nicht mehr so schnell wie vorher nachgebildet wird.

Es war nur möglich, den entstandenen Ester durch sein Absorptionsspektrum nachzuweisen. Enoltitration und andere Versuche zum Nachweis der Mercaptangruppe ergaben kein positives Resultat. Der Mercaptoester kann also nur in analytisch nicht nachweisbaren Spuren entstanden sein. Damit stimmt überein, daß die violettrote Farbe des S-Benzylderivates bereits nach wenigen Tagen auch unter Luftabschluß verschwunden war und daß die Substanz dann nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Daß die Farbe nicht dem Radikal $C_6H_5-C=CH-COOC_2H_5$



zukommt, konnte dadurch gezeigt werden, daß β, β' -Disulfidizimtsäureester auf Thermochromieerscheinungen hin untersucht wurde. Wie A. SCHÖNBERG und Mitarb.²⁰⁾ zeigten, besitzen Disulfide, insbesondere aromatische wie z. B. $C_6H_5-S-S-C_6H_5$ Dissoziationstendenz. Bei der thermischen Beanspruchung von β, β' -Disulfid-dizimtsäureester trat aber nur Gelbfärbung auf. Die Dissoziation führte also bei diesem Stoff nicht zu der gleichen Färbung wie beim S-Benzylderivat.

Schließlich wurde noch das Triphenylmethylderivat des β -Mercaptozimtsäureesters hergestellt, da angenommen werden konnte, daß bei dieser Substanz die Tendenz zur Dissoziation besonderes deutlich ausgeprägt sein würde. — Zur Darstellung wurde das in absolutem Äther hergestellte Na-Salz des Mercaptoesters mit Triphenylechlormethan umgesetzt. Hierbei wurde ein viskoses, tief orange gefärbtes Öl erhalten, aus dem sich eine geringe Menge eines festen Stoffes abschied, der als Triphenylmethylperoxyd erkannt wurde. Aus dem mit Alkohol verriebenen Öl kristallisierte β -(Triphenyl-methyl-mercapto)zimtsäureäthylester, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol farblos war und einen Schmp. von 124° hatte. Beim Erhitzen auf $160-170^\circ$ färbte sich die Substanz unter Zersetzung über orangerot tief violettrot. Beim stärkeren Erhitzen trat tiefgreifende Zersetzung ein, so daß eine Destillation auch im Hochvakuum nicht möglich war. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierten beim längeren Aufbewahren unter Luftzutritt allmählich sich vermehrende Mengen von Triphenylmethylperoxyd aus. Es scheint demnach, daß sich β -(Triphenylmethyl-mercapto)zimtsäureester in seiner alkoholischen Lösung im Gleichgewicht mit den Radikalen befindet.



²⁰⁾ A. SCHÖNBERG u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 237, 1932 (1933).

Durch die Bildung des in Alkohol schwer löslichen Peroxyds ließ sich Triphenylmethyl leicht nachweisen, während sich das Thiyl-Radikal oder das aus ihm durch Dimerisierung entstehende Disulfid der Beobachtung entzog.

Das dem β -(Triphenylmethyl-mercapto)zimtsäureester entsprechend gebaute Triphenylmethyl-phenyl-sulfid ist von H. LECHER²¹⁾ sowie von A. SCHÖNBERG u. Mitarb.²²⁾ aus Triphenylmethyl und Diphenyldisulfid dargestellt und eingehend untersucht worden.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Natriumhydrosulfid mit cis- bzw. trans- β -Chlorzimtsäure-äthylester

Zu 30,0 g β -Chlorzimtsäureäthylester (cis- oder trans-Form oder ein Gemisch beider Formen)²³⁾ gelöst in 150 ccm Alkohol, wurde auf dem siedenden Wasserbad unter dauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff tropfenweise eine alkoholische Lösung von Natriumhydrosulfid gegeben, die durch Auflösen von 17,2 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 250 ccm Alkohol und Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung bereitet worden war. Hierbei färbte sich die Lösung vorübergehend rot. Die Reaktion wurde durch weiteres einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, nach dem Erkalten vom abgetrennten Natriumchlorid abfiltriert, die alkoholische Lösung unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge wurde der ätherischen Lösung β -Mercaptozimtsäureester entzogen, der beim Ansäuern mit schwach blauer Farbe vom Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdampfen des Äthers als schwach blauviolett Öl zurückblieb (3 g = 10% d. Theorie). Nach der Destillation im Hochvakuum wurden 2 g einer lichtblauviolett öligen Flüssigkeit vom $\text{Sdp}_{0,1}$ 112–115° erhalten. Der β -Mercaptozimtsäureester wurde als 1,3-Diphenylpyrazolon(5) identifiziert, das sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin unter Schwefelwasserstoffentwicklung bildete (s. u.). — Die ursprüngliche ätherische Lösung enthielt nach der Extraktion mit Lauge 20 g einer viskosen, gelben Flüssigkeit, die aus β, β' -Sulfid-dizimtsäure-äthylester bestand. Zum Nachweis wurde durch längeres Aufbewahren (1 Woche) bei Raumtemperatur mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift, mit Kohlendioxyd gesättigt, der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nicht verseifter Ester mit Äther extrahiert. Beim Ansäuern der wäßrigen Schicht fiel β, β' -

²¹⁾ H. LECHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 528 (1915).

²²⁾ A. SCHÖNBERG u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 238 und 1939 (1933).

²³⁾ cis- und trans- β -Chlorzimtsäure wurde durch HCl-Anlagerung an Phenylpropionsäure erhalten und über die Ba- bzw. K-Salze getrennt. (T. C. JAMES, J. chem. Soc. [London] **99**, 1620 (1911); R. STÖRMER u. P. HEYMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 1262 (1913)). Für die Darstellung der noch im folgenden verwandten Phenylpropionsäure hat sich das Verfahren von C. LIEBERMANN u. H. SACHSE bewährt (Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 4113 Anm. 1 (1891)). Bessere Ausbeuten an den isomeren β -Chlorzimtsäuren wurden aus Benzoylessigester mit PCl_5 erhalten (T. C. JAMES, J. chem. Soc. [London] **99**, 1620 (1911)). Die Verwendung der reinen Isomeren erwies sich ebenso wie bei der Darstellung des β -Mercaptozimtsäureesters¹⁾ als zwecklos.

Sulfid-dizimtsäure aus (2 g = 25% d. Th.). Diese wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und hatte dann den Schmp. 228–230° u. Z. (CO₂-Abspaltung)

C₁₈H₁₄O₄S (326,35) Ber. S 9,82 Gef. S 9,70.

β,β' -Sulfid-dizimtsäureäthylester aus Natriummercaptopimtsäureäthylester und β -Chlorzimtsäureäthylester

0,55 g Natrium wurden in 25 ccm absol. Alkohol eingetragen und dazu 5 g β -Mercaptozimtsäureester, gelöst in 25 ccm Alkohol, gegeben. Es bildete sich unter Erwärmen eine tief orange-gelb gefärbte Lösung. Hierzu wurden auf dem siedenden Wasserbad 5 g β -Chlorzimtsäureester tropfenweise zugefügt. (Bei diesem und den folgenden Versuchen kamen immer äquimolare Ansätze zur Anwendung.) Es trat sofort Abscheidung von Natriumchlorid ein, wovon abfiltriert wurde. Nach dem Verdampfen des Alkohols unter vermindertem Druck blieb 9 g roher β,β' -Sulfiddizimtsäureester zurück, aus dem durch Erhitzen im Hochvakuum eine kleine Menge nicht umgesetzter Ausgangsstoffe abdestilliert wurde. Der auf diese Weise gereinigte Ester wurde durch Verseifung zu β,β' -Sulfid-dizimtsäure identifiziert.

Benzoylessigester²⁴⁾

130 g Acetessigester (1 Mol) wurden in einem 2 l fassenden Weithalskolben, der mit einer gut wirkenden Rührvorrichtung versehen war, und von außen mit Eis gekühlt wurde, langsam zu 10proz. wäßriger Natronlauge gegeben, die 42 g NaOH (1,05 Mol) in 420 ccm Wasser enthielt. Dann wurde sofort aus zwei Tropftrichtern 1,05 Mol 10proz. Natronlauge und eine ätherische Lösung von 140,5 g Benzoylchlorid (1 Mol), die mit Äther so weit verdünnt war, daß sie das gleiche Volumen wie die Natronlauge hatte, unter intensivem Rühren in möglichst gleicher Tropfenfolge zugegeben. Es wurde darauf geachtet, daß die Reaktionsflüssigkeit während der ganzen Operation dauernd alkalisch blieb und daß die Temperatur nicht über 15° stieg. Nach Beendigung der Zugaben wurde die Reaktion durch 2stündiges Rühren beendet. Nach dem Erkalten wurde die Ätherschicht, die den als Nebenprodukt entstandenen Dibenzoylacetessigester enthielt, von der alkalisch reagierenden wäßrigen Lösung abgetrennt, diese mit Äther nochmals extrahiert und zur Abspaltung der Acetylgruppe mit einer Lösung von 70 g Salmiak in 200 ccm 10–12proz. Ammoniaklösung (100 ccm 25proz. Ammoniaklösung und 100 ccm Wasser) versetzt, sofort im angeheizten Wasserbad auf 35–40° erwärmt und unter mehrmaligem kräftigen Umschütteln 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde mit Eis sofort auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Benzoylessigester wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die wäßrige Schicht noch mehrmals mit Äther extrahiert, mit der Haupt-

²⁴⁾ Die verschiedenen in der Literatur angegebenen Verfahren zur Darstellung von Benzoylessigester wurden nachgearbeitet. Mehrfach wurden nicht die angegebenen Ausbeuten erreicht. Am günstigsten erwies es sich, auf die alte von H. v. PECHMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 1045 (1892)) angegebene Synthese zurückzugreifen, die von S. N. CHTRIK (Chem. Zbl. **1941**, 2082) ohne Angabe der Ausbeute wieder aufgegriffen worden ist. (H. v. PECHMANN gibt eine 30proz. Ausbeute an.) Diese Darstellungsmethode beruht auf einer Benzoylierung des Acetessigesters nach Art der SCHOTTEN-BAUMANNschen Reaktion mit Natronlauge in wäßriger Lösung in einer Reaktionsführung, die dem CLAISENSchen Verfahren (Liebigs Ann. Chem. **291**, 67 u. 71 (1896)) ähnlich ist. Bei Anwendung eines möglichst geringen Überschusses an Natronlauge und Verdünnung des Benzoylchlorids mit Äther, so daß Benzoylchlorid nur in dem Maße mit der wäßrigen alkalischen Schicht in Berührung kommt, wie es durch die Reaktion verbraucht wird, konnten bei sorgfältiger Reaktionsführung laufend Ausbeuten von 65% erreicht werden.

menge vereinigt, mit stark verdünnter Schwefelsäure gründlich ausgewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Hochvakuum destilliert: Sdp._{0,1} 110°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 125 g (65% d. Theorie).

β -Mercaptozimtsäureester aus Benzoylessigester

100 g Benzoylessigester wurden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung (etwa 2 Stdn.) eingeleitet. Dann wurde unmittelbar anschließend Schwefelwasserstoff (Trocknung durch CaCl₂- und P₂O₅-Turm) 8 Stdn. lang in schnellem Strom eingeleitet, wobei sich die Lösung intensiv rotviolett färbte. Es wurde noch 4 Stdn. bei 0° gehalten und dann auf zerstoßenes Eis gegossen. Dabei schied sich ein tief blauviolett gefärbtes, unangenehm riechendes Öl ab, das anschließend mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mit NaHCO₃-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet, Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 112–115°/0,1 mm als tief blauviolett gefärbtes, in konzentrierter Form unangenehm riechendes Öl über, Ausbeute 85–90 g. Nach der Analyse liegt ein Gemisch von etwa 70% β -Mercaptozimtsäureester und 30% Benzoylessigester vor. Die Trennung beider Ester wurde über die Bleisalze erreicht, von denen das Bleisalz des Mercaptoester sich durch geringere Löslichkeit in Alkohol auszeichnet. Es wurden daher 80 g (CH₃·COO)₂Pb · 2 H₂O in 160 ccm Wasser gelöst und 500 ccm Alkohol hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurden dann 90 g des zu reinigenden Destillats, gelöst in 450 ccm Alkohol unter heftigem Rühren tropfenweise zugegeben. Es fiel sofort ein gelb gefärbtes Bleisalz in fein kristalliner Form aus, das abfiltriert und mit Alkohol mehrmals gewaschen wurde. Eine über CaCl₂ getrocknete Probe wurde analysiert:

C₂₂H₂₂O₄S₂Pb (621,75) Ber. Pb 33,33 Gef. Pb 33,74.

Bei dem Versuch mit, frisch gefällttem Bleioxyd zu arbeiten, wurde Benzoylessigester als Bleisalz mit ausgefällt.

Die Gesamtmenge des Bleisalzes wurde in Wasser aufgeschlämmt, mit Eis gekühlt und im Scheidetrichter unter Äther mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Da das Bleisalz des Mercaptoesters sich nur langsam zersetzte, mußte die wäßrige Schicht mit dem darin suspendierten Bleisulfat oftmals mit Äther ausgeschüttelt werden. Die Ätherschicht wurde wie üblich aufgearbeitet. Der β -Mercaptozimtsäureester ging nun bei der Hochvakuumdestillation innerhalb eines Grades über, Sdp._{0,1} 114–115°, während etwa 10% Verharzungsprodukte im Kolben zurückblieben. Die Menge des Destillats betrug 56 g (52% d. Th.)

C₁₁H₁₂O₂S (208,27) Ber. S 15,39 Gef. S 15,21.

Umsetzung des β -Mercaptozimtsäureesters mit Phenylhydrazin

1,0 g β -Mercaptozimtsäureester wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und 1,0 g Phenylhydrazin zugegeben. Es erfolgte sofort Selbsterwärmung und stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach 1tägigem Aufbewahren hatten sich 0,8 g einer kristallisierten Substanz abgeschieden, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmp. 137° hatten. Bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit dem aus Benzoylessigester und Phenylhydrazin erhaltenen 1,3-Diphenyl-pyrazolon(5) trat keine Depression ein.

Verseifung des β -Mercaptozimtsäureesters

5,0 g β -Mercaptozimtsäureester wurden zu 50 ccm alkoholischer Natronlauge gegeben, die 1,0 g NaOH enthielt und 7 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde

mit Wasser im Überschuß versetzt und nicht ungesetzter Ester bzw. Zersetzungsprodukte mit Äther extrahiert. Die wäßrige Schicht wurde mit Eis gekühlt und unter Äther mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die bei der Verseifung entstandene Säure schied sich sofort in fester Form aus und wurde beim Umschütteln vom Äther aufgenommen. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde die erhaltene β -Mercaptozimtsäure aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkristallisiert und in derben, gelb gefärbten, harten Nadeln erhalten (Ausbeute 1,5 g); Schmp. 110–111° u. Z. und Blaufärbung.

Thioenolbestimmung des β -Mercaptozimtsäureesters (Gleichgewichtsester) durch Titration mit alkoholischer Jodlösung

Für jede Bestimmung kamen Mengen von 0,4–0,5 g zur Verwendung, die zu 25 ccm einer auf -5° abgekühlten alkoholischen $n/10$ -Jodlösung gegeben wurden. Nach genau 2 Minuten wurde mit 10 ccm gekühltem Alkohol verdünnt und der Jodüberschuß mit $n/10$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Manchmal schied sich hierbei eine geringe Menge des durch Oxydation entstandenen Disulfids ab, das bei weiterem Alkoholzusatz wieder in Lösung ging und das Resultat der Bestimmung nicht beeinflusste. Besonders bei Proben von frisch destilliertem Ester erschwerte die blaue Farbe der darin enthaltenen Thiokeform die genaue Erkennung des Endproduktes der Titration.

Bei frisch destilliertem Ester wurden 62,7% Thioenol in der Hauptfraktion und 61,6% im Nachlauf gefunden. Eine Probe, die 1 Monat unter Luft- und Lichtabschluß aufbewahrt worden war, hatte 63,6% und nach 5 Monaten 62,5%. Proben, die 3 Monate Luft- und Lichteinflüssen ausgesetzt und dann von ausgefallenen Abscheidungen abfiltriert worden waren, hatten einen Thioenolgehalt von 54,1–59,7%.

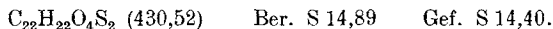
Bestimmung der Molrefraktion

Es wurde ein frisch destilliertes Präparat verwandt. Gefunden wurde $d_4^{22,5} = 1,1431$ und $n_D = 1,5881$. Hieraus ergibt sich die Molrefraktion $M_D = 61,33$ (nach $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D}$).

β, β' -Disulfid-dizimtsäureäthylester durch Oxydation von β -Mercaptozimtsäureäthylester

1. Oxydation mit $FeCl_3$

5,0 g wasserfreies $FeCl_3$ wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 5,0 g β -Mercaptozimtsäureester hinzugegeben. Die Lösung färbte sich sofort tiefblau und wurde dann 3 Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt. Aus der immer noch blau gefärbten Lösung hatten sich am Boden des Kolbens lange, farblose nadelförmige Kristalle (1,75 g = 35% d. Th.) abgeschieden, die abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurden, Schmp. 96°.



2. Oxydation mit Jod

Die alkoholisch-wäßrigen Lösungen bei den Thioenoltitrationen (s. o.) wurden stark mit Wasser verdünnt, wobei sich das Disulfid in feinen Kristallnadeln ausschied. Aus 5 g Mercaptoester wurden 3 g (60% d. Th.) rohes Disulfid erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol betrug der Schmp. 96°. — Bei einem weiteren Versuch wurden 2 g Mercaptoester mit alkoholischer Jodlösung im Überschuß 24 Stdn. aufbewahrt. Ausbeute an Disulfid 1,6 g (80% d. Theorie).

β -(Benzylmercapto)-zimtsäureäthylester

a) Aus Natrium- β -mercaptozimtsäureäthylester und Benzylchlorid

Die aus 1,7 g Natrium und 40 ccm Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung wurde mit 15,0 g β -Mercaptozimtsäureester, gelöst in 40 ccm Alkohol, versetzt. Hierbei löste sich der Ester mit orangegelber Farbe. Als nun 9,2 g Benzylchlorid, gelöst in 20 ccm Alkohol, langsam zugegeben wurden, trat unter schwacher Selbsterwärmung Abscheidung von Natriumchlorid ein, die durch 1stündiges Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad zu Ende geführt wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Natriumchlorid (4,1 g) wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert, mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und der Äther verdampft. Der gelb gefärbte Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge (15,0 g oder 70% d. Th.) ging bei 178—182°/0,1 mm mit rotvioletter Farbe über, während die letzten Anteile des Destillats farblos waren. Bei der Destillation hinterblieb fast kein Rückstand.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (298,38)	Ber. C 72,45	H 6,08	S 10,74
	Gef. C 72,59	H 6,07	S 10,60.

Der so erhaltene β -(Benzylmercapto)-zimtsäureäthylester wurde zur zugehörigen Säure verseift. Hierzu wurden 5,0 g in alkoholischer Natronlauge, aus 2 g NaOH in 50 ccm Alkohol, gelöst und 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und die wäßrige Lösung angesäuert. Die noch braun gefärbte β -(Benzylmercapto)-zimtsäure (4,0 g oder 88% d. Th.) wurde aus Petroläther umkristallisiert und so in farblosen Blättchen vom Schmp. 178° u. Z. (Abspaltung von CO_2) erhalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (270,33)	Ber. C 71,08	H 5,22	S 11,86
	Gef. C 72,51	H 5,03	S 11,30.

b) Aus Phenylpropiolsäureäthylester und Benzylmercaptan

10,0 g Phenylpropiolsäureäthylester und 7,2 g Benzylmercaptan wurden unter Schütteln vermischt. Hierbei war keine Reaktion zu bemerken. Diese trat unter starker Erwärmung ein, als 3 Tropfen Piperidin zugefügt wurden. Zur Mäßigung der Reaktion wurde anfänglich gekühlt, 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt, dann mit Äther aufgenommen und nacheinander mit verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit CaCl_2 und Verdampfen des Äthers blieb ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert wurde. Die Hauptmenge ging bei 183—185°/0,1 mm als rotviolett gefärbtes, viskoses Öl über (14,0 g oder 81% d. Th.). Die nach der Verseifung, wie oben beschrieben, erhaltene Säure war mit der auf dem anderen Wege erhaltenen β -(Benzylmercapto)-zimtsäure identisch (Mischschmelzpunkt 178°).

β -(Methyl-mercapto)-zimtsäureäthylester

Die aus 1,1 g Natrium und 50 ccm Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung wurde mit 10,0 g β -Mercaptozimtsäureäthylester versetzt. Zu der so bereiteten Lösung des Natriumsalzes des β -Mercaptoesters wurden 6,8 g Methyljodid, gelöst in 30 ccm Alkohol, langsam zugegeben. Die Umsetzung war nach 1stündigem Kochen beendet. Die Aufarbeitung geschah wie beim Benzylderivat beschrieben. Die Hauptmenge siedete bei 125—130°/0,1 mm als vollkommen farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (222,29)	Ber. C 64,83	H 6,35	S 14,42
	Gef. C 64,81	H 6,41	S 14,41.

β -(Carbäthoxy-mercapto)-zimtsäureäthylester

Die aus 1,1 g Natrium und 50 ccm Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung wurde mit 10,0 g β -Mercaptozimtsäureäthylester versetzt. Zu der so bereiteten Lösung des Natriumsalzes des Mercaptoesters wurden 5,2 g Chlorameisensäureäthylester, gelöst in 30 ccm Alkohol, langsam zugegeben. Die Umsetzung war nach 1stündigem Kochen beendet. Nach der Aufarbeitung (s. o.) wurde im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion (8,7 g oder 65% d. Th.) ging bei 145–150°/0,1 mm als vollkommen farblose Flüssigkeit über

$C_{14}H_{16}O_4S$ (280,33)	Ber. C 59,98	H 5,75	S 11,44
	Gef. C 60,02	H 5,81	S 11,55.

 β -(Carbäthoxymethyl-mercapto)-zimtsäureäthylestera) Aus Natrium- β -mercaptozimtsäureäthylester
und Chloressigsäureäthylester

Bei dieser Darstellung wurde die Reihenfolge der zusammengegebenen Reaktionspartner gegenüber der bisher angewandten abgeändert, um eine vorzeitige Kondensation zu verhindern. — Es wurden zunächst 5,9 g Chloressigsäure-äthylester in 50 ccm Alkohol gelöst. Dazu wurde auf dem siedenden Wasserbad tropfenweise die alkoholische Natriumsalzlösung des Mercaptoesters, bereitet aus 1,1 g Natrium und 50 ccm Alkohol, mit 10,0 g Mercaptoester, gegeben. Die Lösung färbte sich vorübergehend blau (freier Mercaptoester) dann begann Natriumchlorid auszufallen. Nach 1stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde noch heiß vom Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat wie üblich aufgearbeitet. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge (11,0 g oder 78% d. Theorie) ging als schwach rotviolett gefärbtes, unangenehm riechendes viskoses Öl bei 155–160°/0,1 mm über, das im Eisschrank zu einer schwach gelb gefärbten Kristallmasse erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus niedrig siedendem Petroläther wurden kleine, farblose, völlig geruchlose Nadeln vom Schmp. 42–44° erhalten.

$C_{15}H_{18}O_4S$ (294,35)	Ber. C 61,20	H 5,48	S 10,89
	Gef. C 61,22	H 6,14	S 10,85.

b) Aus Phenylpropionsäureäthylester und Thioglykolsäureäthylester

5,0 g Phenylpropionsäureäthylester wurden mit 3,5 g Thioglykolsäureäthylester gemischt und unter Eiskühlung mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Nach 2tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde in Äther aufgenommen und nacheinander mit verd. Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende halb feste Rückstand wurde in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen und kristallisierte dann im Eisschrank in großen, farblosen Prismen vom Schmp. 53–55° (5,5 g oder 65% d. Theorie). — Nach der Destillation im Hochvakuum ging die Substanz bei 163–165°/0,1 mm als schwach gelb gefärbtes Öl über, das mit Petroläther im Eisschrank zur Kristallisation gebracht wurde. Der Schmelzpunkt der vorher destillierten Substanz betrug nun 41–44° und die beiden nach a) und b) erhaltenen Substanzen erwiesen sich bei der Bestimmung des Mischschmelzpunkts als identisch.

5-Phenyl-3-oxy-thiophencarbonsäure(2)-äthylester

Zu der aus 0,4 g Natrium und 20 ccm Alkohol bereiteten Natriumäthylatlösung wurden 5 g β -(Carbäthoxymethyl-mercapto)-zimtsäureäthylester, gelöst in 50 ccm Alkohol, gegeben. Unter Erwärmung fiel sofort ein gelb gefärbtes Natriumsalz aus und die Lösung nahm schwach orangegelbe Farbe an. Nach 24stündigem Aufbewahren bei Raumtem-

peratur wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der halbfeste Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei er mit nur geringer Trübung mit roter Farbe in Lösung ging. Beim Ansäuern fiel eine feste farblose Substanz aus, die mit geringen Mengen eines rötlich gefärbten Öls vermischt war. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Alkohol wurden grobe Prismen vom Schmp. 69° erhalten; Ausbeute 2,8 g oder 66% d. Theorie.

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248,29) Ber. C 62,88 H 4,87 S 12,91
Gef. C 62,98 H 4,91 S 12,78.

Acetylderivat. 1,0 g 5-Phenyl-3-oxy-thiophencarbonsäure(2)-äthylester wurden in 10 g Essigsäureanhydrid aufgelöst und 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde der feste Rückstand aus Petroläther umkristallisiert und in farblosen Blättchen vom Schmp. 95° erhalten; Ausbeute 1,0 g oder 86% d. Theorie.

$C_{15}H_{14}O_4S$ (290,32) Ber. S 11,04 Gef. S 11,02.

β -(Acetyl-mercpto)-zimtsäureäthylester

a) Aus Natrium- β -mercpto-zimtsäureäthylester und Acetylchlorid

1,1 g Natrium in Form von Natriumpulver wurden mit 50 ccm Äther überschichtet und eine Lösung von 10,0 g Mercptoester, gelöst in 50 ccm Äther, tropfenweise zugegeben. Hierbei trat starke Wasserstoffentwicklung ein und die Lösung färbte sich tieforange. Als etwa 75% des Mercptoesters zugesetzt waren, schied sich plötzlich das Natriumsalz als gelber Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Gemisch 12 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann 3,8 g Acetylchlorid, gelöst in 50 ccm Äther, unter häufigem Umschütteln langsam zugesetzt. Dann wurde 1 Std. lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, Äther abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum destilliert. Als Hauptmenge destillierten 9 g eines violett gefärbten Öles bei 135–140°/0,1 mm über

$C_{13}H_{14}O_3S$ (250,30) Ber. C 62,38 H 5,64 S 12,81
Gef. C 62,35 H 5,64 S 12,83.

b) Aus Phenylpropionsäureäthylester und Thioessigsäure

5,0 g Phenylpropionsäureäthylester wurden mit 2,2 g Thioessigsäure 8 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und dann noch 48 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde die rötlich gefärbte Reaktionsmischung mit Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Bei der Destillation im Hochvakuum wurde als Hauptfraktion 3 g eines schwach rosa gefärbten Öls vom Siedep. 140–143°/0,1 mm erhalten.

β -(Benzoyl-mercpto)-zimtsäureäthylester

Die Darstellung wurde in der gleichen Weise wie beim Acetylderivat unter Verwendung von 6,8 g Benzoylchlorid durchgeführt. Es wurde versucht, das Benzoylderivat zur Reinigung im Hochvakuum zu destillieren. Beim Erhitzen färbte sich der Kolbeninhalt tief dunkelrot und es trat bereits vor Erreichen des Siedepunkts Zersetzung ein. Aus dem bei 190°/0,2 mm übergelenden, dunkelrot gefärbten, viskosen Öl kristallisierte eine feste Substanz aus, die abgetrennt und aus Petroläther mehrfach umkristallisiert farblose Blättchen vom Schmp. 129–130° unter Rotfärbung bildete. Nach der Analyse handelt es sich um Dibenzoyldisulfid, das sich durch Zersetzung der Benzoylverbindung gebildet hatte.

$C_{14}H_{16}O_2S_2$ (274,34) Ber. C 61,29 H 3,67 S 23,37
Gef. C 61,30 H 3,76 S 23,35.

β -(Triphenylmethyl-mercapto)-zimtsäureäthylester

Zu dem aus 1,1 g Natrium-Pulver und 10,0 g β -Mercaptozimtsäureester unter Äther erhaltenen Natriumsalz wurden 13,5 g Triphenylchlormethan, gelöst in 100 ccm Äther, tropfenweise zugegeben. Die unter Grünfärbung der Lösung und Abscheidung von Natriumchlorid erfolgende Reaktion setzte langsam ein und wurde durch 2stündiges Erwärmen unter Rückfluß zu Ende geführt. Beim Eindampfen der vom Natriumchlorid getrennten ätherischen Lösung ging deren grünliche Färbung in orangerot über. Die aus dem zurückbleibenden viskosen Öl in geringer Menge (0,5 g) sich abscheidenden Kristalle wurde als aus Triphenylmethylperoxyd bestehend erkannt. Nach Abtrennung mit Alkohol wurde eingedampft und der erhaltene ölige Rückstand etwa einen Monat lang im Eisschrank aufbewahrt. Die dann zum Teil kristallin erstarrte Masse wurde mit wenig kaltem Alkohol verrieben und die Kristalle aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 124°.

$C_{30}H_{26}O_2S$ (450,37) Ber. C 80,00 H 5,82 S 7,12
 Gef. C 80,03 H 5,85 S 7,06.

 α -Benzyl- β -mercaptozimtsäureäthylester

30,0 g α -Benzyl-benzoylessigester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und in der gleichen Weise wie beim unsubstituierten Ester mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff behandelt und aufgearbeitet. Das erhaltene, schwach rötlich gefärbte Öl wurde im Hochvakuum destilliert und 25 g rötlich gefärbtes Destillat vom Siedep. 170–172°/0,1 mm erhalten. Dieses Destillat bestand nur zu einem geringen Teil aus einem Mercaptoester, denn es konnten aus dem in 150 ccm Alkohol gelösten Destillat mit 15 g Pb $(OOC \cdot CH_3)_2 \cdot 2 H_2O$ in 30 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol nur 3,5 g eines dunkelgelb gefärbten Bleisalzes erhalten werden.

$C_{36}H_{34}O_4S_2Pb$ (801,96) Ber. Pb 25,84 Gef. Pb 26,35.

Beim Zersetzen des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure unter Äther wurde der Mercaptoester erhalten, der im Hochvakuum destilliert wurde: 1,5 g rotviolett gefärbtes Öl vom Siedep. 175°/0,1 mm.

Umsetzung mit Phenylhydrazin

1,0 g α -Benzyl- β -mercaptozimtsäureäthylester wurden mit 0,5 g Phenylhydrazin in 5 ccm Alkohol versetzt, wobei sofort Schwefelwasserstoffentwicklung unter Erwärmung eintrat. Nach 24-stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde der entstandene Niederschlag (0,5 g) abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 176°. Die Substanz war identisch (Mischschmelzpunkt) mit 1,3-Diphenylpyrazolon-(5), das aus α -Benzyl-benzoylessigester und Phenylhydrazin dargestellt wurde.

Synthese von β -Mercaptozimtsäureäthylester aus Phenylpropioisäureäthylester und Natriumhydrosulfid

3,3 g wasserfreies, reines Natriumhydrosulfid²⁵⁾ wurden in 20 ccm Alkohol aufgelöst bzw. aufgeschlämmt und 5 Tropfen Piperidin zugegeben. Es wurde unter Schwefelwasser-

²⁵⁾ Dargestellt nach den Angaben von A. RULE, J. chem. Soc. [London] **99**, 562 (1911) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Natriumäthyllösung (1 T. Natrium, 10 T. Alkohol), Ausfällen des gebildeten Natriumhydrosulfids mit Benzol und Aufbewahren im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium.

stoff kräftig gerührt und 10,0 g Phenylpropionsäureäthylester, gelöst in 20 ccm Alkohol, langsam zugegeben. Die Lösung färbte sich auf dem siedenden Wasserbad orange-gelb und allmählich schied sich ein gelb gefärbtes Salz ab. Nach 8stündigem Rühren auf dem Wasserbad und darauf folgendem 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abgedampft. Der feste, gelb gefärbte Rückstand wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die abgetrennte Ätherschicht wurde dann mit 10proz. Natronlauge mehrmals extrahiert. Der als Natriumsalz in die wäßrige Lösung übergegangene β -Mercaptozimtsäureester wurde in der üblichen Weise isoliert und im Hochvakuum destilliert. Es wurden 7,7 g (65% der Theorie) reiner Ester erhalten. Die mit Natronlauge ausgewaschene Ätherschicht wurde getrocknet und der Äther verdampft. Es blieb eine feste, kristalline, orange-gelb gefärbte Masse zurück (2,0 g). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther bzw. Alkohol wurden schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 108° erhalten. Beim weiteren Umkristallisieren blieb der Schmp. konstant. Vermutlich lag 4,6-Diphenyl-1-thiopyron(2)-carbonsäure(5)-äthylester vor:

$C_{20}H_{16}O_3S$ (336,39)	Ber. C 71,40	H 4,79	S 9,54
	Gef. C 69,93	H 5,64	S 10,20.

Diese Verbindung wurde gesondert hergestellt aus äquimolaren Mengen Natrium- β -mercaptozimtsäureester (aus 3,0 g Mercaptoester) und 2,5 g Phenylpropionsäureester. Der Schmp. lag bei 108°. Auch die Bestimmung des Mischschmelzpunkts beider Präparate ergab keine Depression.

Synthese von β,β' -Sulfid-dizimtsäureäthylester aus Phenylpropionsäureäthylester und Schwefelwasserstoff

10,0 g Phenylpropionsäureäthylester wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 5 Tropfen Piperidin in schnellem Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich und nahm vorübergehend rote Farbe an, dann ging diese allmählich in gelb über. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Auswaschen der Ätherschicht mit verd. Natronlauge, Trocknen und Verdampfen des Äthers blieben 9,0 g eines viskosen, gelb gefärbten Öls zurück, das als β,β' -Sulfid-dizimtsäureester durch die Verseifung zur kristallisierten Säure identifiziert wurde.

Berlin-Charlottenburg, Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1955.