

51. Helmuth Scheibler und Julius Voß:

Über β -Alkylmercapto-crotonsäureester.

Aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. Januar 1920.)

Zur Untersuchung der in der folgenden Mitteilung beschriebenen Metallverbindungen von Fettsäureestern benötigten wir auch einige ungesättigte β -Alkylmercapto-carbonsäureester, $\text{CH}_3\text{.C(S. Alk):CH.COOR}$. Ein β,β -Sulfid-dicarbonssäureester ist der β,β' -Sulfid-dicrotonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C.CH:C(CH}_3\text{).S.(CH}_2\text{)C:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁾. Einige ungesättigte Sulfid-monocarbonsäuren (Thioäther-carbonsäuren) sind bekannt²⁾, die zugehörigen Ester dagegen noch nicht beschrieben.

Wir stellten verschiedene Vertreter dieser Körperklasse durch Einwirkung von Natriummercaptiden auf die Ester der beiden isomeren β -Chlor-crotonsäuren dar³⁾. Die Ausbeute bei der Veresterung ließ sich gegenüber der bisher angewandten Methode⁴⁾ dadurch wesentlich verbessern, daß zunächst die Säurechloride⁵⁾ und zwar unter Verwendung von Thionylchlorid hergestellt wurden, die wir dann sofort unter Vermeidung von Erwärmung mit Methyl- und Äthylalkohol umsetzten. So wird die Umlagerung des Chlorids der β -Chlor-*n*-crotonsäure in das Chlorid der isomeren Säure vermieden, die in der Wärme auch bei der Destillation eintritt⁶⁾.

Die Umsetzung der in Äther gelösten β -Chlor-*n*-crotonsäureester und β -Chlor-*i*-crotonsäureester mit Natriummercaptiden vollzieht sich leicht, schon in der Kälte. Einfacher ist es, die alkoholischen Lösungen der Mercaptide mit den Chlor-crotonsäureestern in Reaktion zu bringen. Hierbei muß jedoch ein Überschuß von Natrium-methylat oder -äthylat sorgfältig vermieden werden, da sonst den

¹⁾ H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1445 [1915].

²⁾ W. Autenrieth, B. 29, 1647 [1896]; A. 254, 222 [1889].

³⁾ A. Michael und O. Schultheß, J. pr. [2] 46, 236 [1892].

⁴⁾ W. Autenrieth, B. 29, 1654 [1896].

⁵⁾ W. Autenrieth, B. 29, 1665 [1896].

⁶⁾ W. Autenrieth, B. 29, 1665 [1896].

entstehenden Alkylmercapto-Verbindungen Methoxy- oder Äthoxykörper beigemengt sein können.

Wie das auch bei den Umsetzungen der β -chlor-crotonsäuren Salze mit Natriummercaptiden beobachtet worden ist, finden während der Reaktion leicht Umlagerungen in die isomere Form statt¹⁾. Die Derivate der Iso-Reihe, die meist niedrigere Schmelzpunkte²⁾ und Siedepunkte als die ihnen entsprechenden isomeren Körper haben, wurden als die beständigeren angesehen, da aus β -Chlor-*i*-crotonsäure immer nur eine Alkylmercaptosäure, aus β -Chlor-*n*-crotonsäure dagegen zuweilen zwei isomere Säuren gebildet werden, von denen die eine Form identisch mit der aus β -Chlor-*i*-crotonsäure erhaltenen ist.

Wir beobachteten dagegen, daß beim Umsatz der Ester der höher schmelzenden β -Chlor-*n*-crotonsäure mit Natriummercaptid nur ein Alkylmercaptoester entsteht, daß dagegen die β -Chlor-*i*-crotonsäureester zwei Derivate liefern, oder, wenn auch hier nur ein Derivat erhalten wurde, daß dieses identisch mit dem aus β -Chlor-*n*-crotonsäureester gewonnenen war. Die Umlagerungen der unbeständigeren Form in die beständige vollzogen sich bei den Methylestern viel leichter als bei den Äthylestern. So wurde überhaupt nur eine Form des β -Benzylmercapto-crotonsäure-methylesters erhalten³⁾. Der β -Chlor-*i*-crotonsäure-äthylester liefert dagegen zwei isomere β -Benzylmercapto-crotonsäure-äthylester; der β -Chlor-*n*-crotonsäure-äthylester nur eine Form. — Außer der Carbalkoxylgruppe scheint aber auch das zur Umsetzung verwandte Mercaptan für das Auftreten der Umlagerung von Bedeutung zu sein, da der Methylester der β -Chlor-*i*-crotonsäure mit Äthylmercaptan zwei isomere Äthylmercaptoverbindungen liefert, während, wie vorher erwähnt, mit Benzylmercaptan nur ein Derivat entsteht. — Man kann aus diesen Beobachtungen die Folgerung ziehen, daß im Gegensatz zu den freien Säuren, wo die Iso-Form die beständigere ist, bei den Estern die Bildung der normalen Form bevorzugt wird.

Unsere Untersuchungen haben ein gewisses Interesse mit Bezug auf die »Waldensche Umkehrung«. E. Fischer hat darauf hingewiesen, daß die Umwandlungen isomerer Äthylenderivate in mancher

¹⁾ W. Autenrieth, B. **29**, 1643 [1896].

²⁾ Eine Ausnahme bilden die Thiophenylderivate, da aus der niedriger schmelzenden β -Chlor-*i*-crotonsäure die höher als die isomere Form schmelzende β -Thiophenyl-*i*-crotonsäure entsteht, W. Autenrieth, A. **254**, 237 [1889].

³⁾ Auch beim Umsatz der Chloride der beiden isomeren β -Benzylmercapto-crotonsäuren mit Methylalkohol entstand nur eine Verbindung, die identisch mit der aus den isomeren β -Chlor-crotonsäureestern und Natriummercaptid gewonnenen war. — Es ist möglich, daß die aus den verschiedenen Säuren erhaltenen Chloride bereits identisch waren.

Beziehung an die Erscheinungen bei dem Konfigurationswechsel optisch-aktiver Substanzen erinnern¹⁾. Bei diesen ist mehrfach beobachtet worden, daß bei Substitutionsreaktionen verschiedene isomere Formen entstehen können, je nachdem ob eine freie oder eine veresterte bezw. mit einem Glycinrest verbundene Carboxylgruppe im Molekül vorhanden ist²⁾.

Die ursprünglich in anderer Absicht ausgeführten Untersuchungen³⁾ sollen gelegentlich im Hinblick auf stereochemische Gesichtspunkte fortgesetzt werden.

Ausgeführte Versuche.

Methyl- und Äthylester der β -Chlor-*n*-crotonsäure und β -Chlor-*i*-crotonsäure.

Die beiden isomeren Ester wurden in reiner Form aus den entsprechenden Säuren dargestellt, die aus Acetessigester und Phosphor-pentachlorid leicht erhalten werden können. Die hierfür angegebene Arbeitsweise⁴⁾ wurde dadurch verbessert, daß die in Benzol dargestellten Säurechloride der beiden Chlor-crotonsäuren nach ihrer Verseifung mit Wasser aus der benzolischen Lösung durch eine konz. Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen wurden. Die Trennung der Säuren erfolgte nach dem bisherigen Verfahren. Das im Benzol zurückbleibende Gemisch der beiden isomeren β -Chlor-crotonsäureester ist vollkommen phosphorfrei. Die Ausbeute ist bei dieser Arbeitsweise 5 % höher als bei der bisher angewandten.

Zur Darstellung der Chlor-crotonsäureester wurden verschiedene Veresterungsmethoden in Anwendung gebracht. Am vorteilhaftesten ist es, zunächst die Säurechloride mit Hilfe von Thionylchlorid darzustellen und diese mit den Alkoholen umzusetzen.

1. Versuch: 9 g Chlor-*i*-crotonsäure wurden in 23 g (28 ccm) absolutem Äthylalkohol (also 6 Mol. auf 1 Mol. Säure) gelöst und mit trockener Salzsäure gesättigt; das Reaktionsgemisch blieb einen Tag im verschlossenen Kolben stehen. Nach der Trennung der unveränderten Säuren von dem gebildeten Ester ergab sich eine Ausbeute von 65 % an Chlor-*i*-crotonsäure-äthylester.

2. Versuch: 5 g Isosäure wurden in 10 g Methylalkohol (4.5 Mol.) gelöst, mit 1.5 g konz. Schwefelsäure versetzt und am Rückflußkühler 3 1/2 Stunden lang gekocht; Ausbeute an Methylester: 60 %.

¹⁾ E. Fischer, A. 381, 139 [1911].

²⁾ E. Fischer, B. 40, 492 [1907]; E. Fischer und K. Raske, B. 40, 1052 [1907]; E. Fischer und H. Scheibler, B. 41, 2893 [1908].

³⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

⁴⁾ A. Michael und O. Schultheß, J. pr. [2] 46, 236 [1892].

3. Versuch: 10 g Isosäure wurden mit 12.5 g Methylalkohol (3 Mol.) und mit 1.2 g konz. Schwefelsäure 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Ausbeute an Methylester: 62 %.

4. Versuch: Zu 10 g trockner Chlor-*i*-crotonsäure gab man 11 g Thionylchlorid und erwärmte dann vorsichtig am Rückflußkühler auf 50°. Bei dieser Temperatur trat unter Salzsäure-Abspaltung Bildung des Säurechlorids ein. Nach beendiger Reaktion wurde das überschüssige Thionylchlorid bei 40° Badtemperatur unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand langsam unter Kühlung mit 5.8 g Methylalkohol (2 Mol.) versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 4 Stde. bei 0° und 18 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, wurde alsdann in Wasser gegossen und der gebildete Ester durch Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet, dann der Äther unter Anwendung einer Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 90–95 % der Theorie.

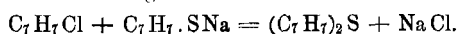
Wendet man zur Darstellung des Säurechlorids statt Thionylchlorid Phosphortrichlorid an, so erhält man beim Umsatz mit Methylalkohol einen durch phosphorhaltige Produkte verunreinigten Ester.

Benzylmercaptan.

Die in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung von Benzylmercaptan sind teilweise ungenau, teilweise führen sie zu einem Produkt, das stark durch Benzylchlorid verunreinigt ist. Auch ein käufliches Präparat enthielt eine erhebliche Menge Benzylchlorid. Wir haben daher eine brauchbare Methode zur Darstellung von Benzylmercaptan ausgearbeitet.

Zum Nachweis von Benzylchlorid in Gegenwart von Benzylmercaptan eignet sich das Abbrauchen des zu prüfenden Gemisches mit Salpetersäure und Silbernitrat nicht; dagegen gibt die Probe auf Chlor durch Zerstörung der Substanz mit chlorfreiem Kalk stets Resultate. Als besonders einfach hat sich folgende Untersuchungsmethode erwiesen: Einige Tropfen des Gemisches werden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit ca. 0.2 g metallischem Natrium versetzt und nach kurzem Kochen in Wasser gegossen. Das unveränderte Benzylmercaptan wird mit Äther aufgenommen, die wäßrige Lösung mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt. Ein beim Kochen bleibender weißer Niederschlag zeigt Chlor, mithin Benzylchlorid, an.

Hierbei vollzieht sich folgende Reaktion:



Nach Abänderung der Reaktionsbedingungen in verschiedener Hinsicht hat sich folgende Vorschrift bewährt: Aus 14.0 g Kaliumhydroxyd (1.25 Mol.), die in der gleichen Menge Wasser und der zehnfachen Menge Alkohol gelöst worden waren, wurde durch Ein-

leiten von Schwefelwasserstoff eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt. Dann wurde noch so viel Alkohol zugesetzt, daß die während des Einleitens von Schwefelwasserstoff gebildete wäßrige Schicht wieder mit der alkoholischen eine homogene Lösung bildete. Hierzu ließ man unter äußerer Kühlung und beständigem Rühren eine Lösung von 31.6 g (1 Mol.) Benzylchlorid in der gleichen Menge Alkohol zutropfen, während gleichzeitig Stickstoff durchgeleitet wurde. Die Reaktionstemperatur wurde während der Hauptreaktion auf 40° gehalten, die Reaktionsdauer betrug 24 Stdn. Es wurden 24 g Benzylmercaptan oder 75 % der Theorie erhalten. Das Produkt ist frei von Benzylchlorid. Benzyl-disulfid entsteht fast gar nicht, dagegen Benzylsulfid in nicht unerheblicher Menge.

β-Benzylmercapto-*n*-crotonsäure-methylester.

Zu einer Natriummethylat-Lösung, die aus 2.55 g Natrium und 75 ccm absolutem Methylalkohol bereitet war, wurde unter Kühlung 13.8 g Benzylmercaptan (1 Mol.) gegeben und so eine methylalkoholische Lösung von Natrium-benzylmercaptid dargestellt. Darauf wurden in kleinen Portionen 14.9 g Chlor-*i*-crotonsäure-methylester (1 Mol.) eingetragen. Es erfolgte augenblicklich Reaktion unter Kochsalz-Abscheidung und starker Wärme-Entwicklung; gleichzeitig nahm die Flüssigkeit eine schwachgelbe Farbe an. Nachdem die Haupteinwirkung beendet war, blieb das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. in verschlossenem Kolben stehen, dann wurde bis zum Sieden des Methylalkohols erhitzt und vom Kochsalz abfiltriert. Beim Erkalten schied das Filtrat schöne weiße Blättchen aus, die nach einstündigem Stehen in einer Kältemischung abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 18.5 g oder 75 % der Theorie. Beim Ausziehen des filtrierten Kochsalzes mit warmem Methylalkohol und Eindampfen dieser Lösung zusammen mit der Mutterlauge der ersten Krystallisation konnten noch 2.5 g eines weniger reinen Präparats erhalten werden, so daß die Gesamtausbeute 85 % der Theorie ausmachte.

Die Verbindung krystallisiert in schönen, weißen Blättchen, die unter dem Mikroskop rhombische Form zeigen. Sie ist in der Wärme leicht löslich in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Benzin, Ligroin, Essigester, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie läßt sich aus Äther und Methylalkohol leicht umkrystallisieren. Die reinen Krystalle schmolzen bei 69—70°.

Die Verbindung erweist sich als ungesättigt in ihrem Verhalten gegenüber Brom, das sie in Schwefelkohlenstoff gelöst in der Kälte

unter Entfärbung addiert; später wird ein Teil desselben als Bromwasserstoff wieder abgespalten. Gegen Säuren und Alkalien ist der Ester äußerst empfindlich; hierbei erfolgt Hydrolyse unter Bildung von Benzylmercaptan, das an seinem unangenehmen Geruch leicht kenntlich ist.

Der gleiche Körper wurde erhalten, als zu einer Lösung von Natriummercaptid in Methylalkohol eine äquimolekulare Menge Chlor-*n*-crotonsäure-methylester zugegeben wurde. Ferner entsteht dieselbe Verbindung, wenn man die β -Benzylmercapto-*i*-crotonsäure und die β -Benzylmercapto-*n*-crotonsäure¹⁾ mit Hilfe von Thionylchlorid in die entsprechenden Säurechloride überführt und diese in der Kälte mit Methylalkohol umsetzt; man erhält in Ausbeuten von 90 % aus den verschiedenen Säuren den gleichen oben beschriebenen Ester.

0.2065 g Sbst.: 0.4923 g CO₂, 0.1203 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 0.1251 g BaSO₄.

C₁₂H₁₄O₂S (222.1). Ber. C 64.83, H 6.35, S 14.44.

Gef. • 65.02, » 6.52, » 14.85.

β -Benzylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester.

Diese Verbindung konnte sowohl aus dem reinen Chlor-*i*-crotonsäure-äthylester durch Umsatz mit Natrium-benzylmercaptid als auch aus dem bei der Darstellung der beiden Chlor-crotonsäuren nebenbei erhaltenen Estergemisch gewonnen werden. Bei der Verarbeitung des Estergemisches wurde alkoholfreies Natriummercaptid in ätherischer Lösung zur Einwirkung gebracht.

11 g Natrium (statt 11.5 g) werden in einem Rundkolben, der einige Glasperlen enthielt, in überschüssigen Alkohol eingetragen und mit 62 g Benzylmercaptan (1 Mol.) versetzt; aus der alkoholischen Lösung von Natrium-benzylmercaptid wurde der Alkohol anfangs unter gewöhnlichem Druck, später im Vakuum abgedampft, wobei die Badtemperatur bis zu 100° gesteigert wurde. Das so dargestellte Benzylmercaptid wurde mit Äther überschichtet, der Kolben mit Eis gekühlt und durch einen Rückflußkühler in kleinen Portionen 81 g Chlor-crotonsäureester-Gemisch (1.1 Mol.) zugesetzt. Schon nach kurzer Zeit trat Reaktion ein; die vorher feste Masse nahm breiartige Konsistenz an, gleichzeitig trat Erwärmung ein, so daß der Äther ins Sieden geriet. Der Vorgang wird noch durch häufiges Schütteln des Kolbens befördert; hierbei wirkten die Glasperlen zerstoßend auf die festen Stoffe ein und beschleunigten dadurch den Verlauf der Reaktion. Das Gemisch wurde von der Außenluft abgeschlossen, 48 Stdn. sich selbst überlassen, alsdann 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die ätherische Lösung wurde von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und dieses gründlich mit warmem Äther

¹⁾ W. Autenrieth, B. 29, 1643 [1896].

ausgewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers enthielt der Rückstand außer dem gesuchten Körper noch nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien. Durch fraktionierte Destillation konnte eine Trennung der Stoffe erreicht werden.

Die erste Fraktion geht zwischen 90° und 105° bei 15 mm über, sie enthält in der Hauptsache Benzylmercaptan und Chlor crotonsäureester; das Gewicht betrug 16 g.

Die zweite Fraktion, die unter 15 mm Druck zwischen 135° und 155° siedete, betrug 3 g. Der größte Teil bestand wohl aus Benzylsulfid.

Die dritte Fraktion vom Sdp.₁₅ 204–205° mit einer Ausbeute von 41 g oder 35% der Theorie, bestand aus β -Benzylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester. Nachdem dieser Körper abdestilliert war, blieben im Kolben noch beträchtliche Mengen eines bräunlich gefärbten Öls zurück, das zum größten Teil aus der isomeren Verbindung bestand. Bei dem Versuch, auch diese durch Destillation zu gewinnen, trat bei ca. 210° Zerfall unter Bildung von Benzylsulfid ein.

Der β -Benzylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester konnte nach der gleichen Methode aus dem reinen Isoester gewonnen werden. Doch zeigte sich hierbei, daß ca. 10% in den normalen Ester umgelagert werden, der durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde. — Ferner kann man den gleichen Körper nach dem beim Methylester beschriebenen Verfahren in alkoholischer Lösung darstellen. Man erhält auch hier das Gemisch der beiden isomeren β -Benzylmercapto-äthylester und zwar in einer Ausbeute von 75% der Theorie.

Der Körper ist ein zähes Öl von gelber Farbe; nach 3-wöchentlichem Stehen im Exsiccator zeigt er keinerlei Neigung zu krystallisieren; er hat einen schwachen, widerlichen, anhaftenden Geruch. Er ist in jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzin, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylalkohol, Äthylalkohol und heißem 50-proz. Alkohol. Er ist beträchtlich flüchtig mit Wasserdämpfen, wird dagegen von Alkohol- oder Ätherdämpfen nur wenig mitgerissen.

Der Körper addiert in der Kälte Brom, um in der Wärme einen Teil desselben in Form von Bromwasserstoff abzugeben. Mit verdünnten Alkalien oder Säuren tritt Spaltung unter Bildung von Benzylmercaptan ein.

0.2187 g Sbst.: 0.5313 g CO₂, 0.1355 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 0.1223 g BaSO₄.

C₁₃H₁₆O₂S (236.2). Ber. C 66.04, H 6.83, S 13.58.

Gef. » 66.25, » 6.93, » 13.85.

β -Benzylmercapto-*n*-crotonsäure-äthylester.

Die Darstellung dieses Körpers erfolgte in analoger Weise wie die des Methylesters. Eine alkoholische Lösung von Benzylmercaptan,

die aus 5.75 g Natrium und 31.0 g Benzylmercaptan bereitet worden war, wurde mit 37.1 g β -Chlor-*n*-crotonsäure-äthylester umgesetzt. Die während der Reaktion entstehenden Salze wurden durch Ausschütteln mit Wasser von der ätherischen Lösung des Esters getrennt und diese mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet. Durch Abdestillieren des Äthers wurde die Verbindung sofort in krystallisiertem Zustand erhalten. Die Ausbeute betrug 53 g oder 90% der Theorie. Der Körper kann auch durch Umsatz des Chlor-säureesters mit Natrium-benzylmercaptid in ätherischer Suspension unter Ausschluß von Alkohol dargestellt werden. Die Ausbeute betrug dann 65% der Theorie.

Der Ester krystallisiert in sechseckigen Tafeln oder rhombischen Krystallen. Beim Stehen seiner gesättigten Lösung in Ligroin vom Sdp. 120° lassen sich leicht zentimeterlange, durchsichtige Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 64.5° gefunden. Der Ester ist löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzin, Ligroin, Petrol-äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Benzol, Toluol, Xylol und 50-proz. heißem Alkohol.

Der Körper wird von Säuren und Alkalien unter Bildung von Benzylmercaptan zersetzt. Brom wird in der Kälte addiert, später ein Teil desselben als Bromwasserstoff wieder abgespalten.

0.2347 g Sbst.: 0.5705 g CO₂, 0.1462 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 0.1397 g BaSO₄.

C₁₃H₁₆O₂S (236.2). Ber. C 66.04, H 6.83, S 13.58.

Gef. » 66.30, » 6.97, » 13.90.

β -Äthylmercapto-crotonsäure-methylester.

Ebenso wie mit Natrium-benzylmercaptid lassen sich die β -Chlor-crotonsäureester auch mit Natrium-äthylmercaptid umsetzen. Eine Lösung von Natriummethylat, die aus 3.7 g Natrium und 25 ccm Methylalkohol bereitet worden war, wurde mit 10 g Äthylmercaptan (1 Mol.) in der gleichen Menge Methylalkohol versetzt und hierzu unter Kühlung innerhalb 3 Stunden 22.8 g Chlor-*i*-crotonsäureester (1.05 Mol.), in 50 ccm Methylalkohol, gegeben. Die Temperatur stieg nicht über 5°. Der Siedepunkt des Reaktionsprodukts lag zwischen 116 und 132° unter 14 mm Druck; die Ausbeute betrug 21 g oder 80% der Theorie.

Der Ester ist eine wasserklare, farblose, ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit von schwachem, widerlichem, anhaltendem Geruch. Er ist löslich und in jedem Verhältnis mischbar mit Benzol, Benzin, Ligroin, Äther und Alkohol; er gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung keine Färbung. Gegen Säuren und Alkalien ist er weniger empfindlich als die entsprechende Benzylverbindung.

Das weite Temperatur-Intervall, in dem das Produkt siedete, deutet darauf hin, daß keine einheitliche Verbindung vorliegt; wenn der Körper trotzdem auf β -Äthylmercapto-crotonsäure-methylester stimmende Analysenresultate aufweist, so rührt dies daher, daß ein Gemisch isomerer Formen entstanden ist. Eine Trennung derselben durch fraktionierte Destillation wurde wegen Materialmangel nicht durchgeführt.

In einem andern Versuch wurde die gleiche Reaktion bei 30° vorgenommen, ohne daß wesentlich andere Resultate erhalten wurden.

0.1865 g Sbst.: 0.3596 g CO₂, 0.1289 g H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 0.1503 g BaSO₄.

C₇H₁₂O₂S (160.2). Ber. C 52.43, H 7.55, S 20.02.

Gef. » 52.71, » 7.73, » 19.74.

β -Äthylmercapto-crotonsäure-äthylester.

Da beim Umsatz des β -Chlor-*i*-crotonsäure-äthylesters mit Mercaptiden die Entstehung von zwei isomeren Alkylmercapto-Verbindungen zu erwarten war, so wurde gleich von dem Gemisch der beiden isomeren Chlor-crotonsäureester ausgegangen. Angewandt wurden: 5 g Äthyl-mercaptan, eine alkoholische Natriumäthylat-Lösung aus 1.85 g Natrium und 12.0 g Chlor-crotonsäure-äthylester. Die Reaktion wurde unter Kühlung vorgenommen. Das schließlich gewonnene rohe Gemisch der isomeren Äthylmercapto-crotonsäure-äthylester ließ sich beim Destillieren unter vermindertem Druck in 3 Fraktionen zerlegen:

1. Fraktion, Sdp.₁₆ 127—129°: 4.2 g oder 30% der Theorie,
2. » Sdp.₁₆ 129—139°: 2.1 g » 15% » »
3. » Sdp.₁₆ 139—141°: 4.9 g » 35% » »

Gesamtmenge: 11.2 g oder 80% der Theorie,

Wahrscheinlich besteht die erste Fraktion aus β -Äthylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester und die dritte aus der normalen Verbindung.

Die erste Fraktion — β -Äthylmercapto-*i*-crotonsäure-äthylester — ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; sie ist in jedem Verhältnis mischbar mit Benzol, Benzin, Ligroin, Äther, Alkohol und Toluol. Der Siedepunkt liegt unter 14 mm Druck bei 125—126°, unter 16 mm bei 127—129° und unter normalem Druck bei 232—236°.

Zur Analyse war der Ester zweimal destilliert worden.

0.1936 g Sbst.: 0.3923 g CO₂, 0.1433 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 0.1664 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₂S (174.2). Ber. C 55.11, H 8.10, S 18.41.

Gef. » 55.26, » 8.28, » 18.72.

Der

β -Äthylmercapto-*n*-crotonsäure-äthylester

unterscheidet sich von seinem Isomeren im wesentlichen nur durch den Siedepunkt, der unter 16 mm bei 139—141° liegt. Eine Destillation unter gewöhnlichem Druck ist nicht möglich, da bei 238° weitgehende Zersetzung unter Abspaltung von Äthylmercaptan eintritt.

Zur Analyse war zweimal destilliert worden.

0.1963 g Sbst.: 0.3980 g CO₂, 0.1455 g H₂O. — 0.1116 g Sbst.: 0.1523 g BaSO₄.

C₈H₁₄O₂S (174.2). Ber. C 55.11, H 8.10, S 18.41.

Gef. » 55.30, » 8.29, » 18.75.

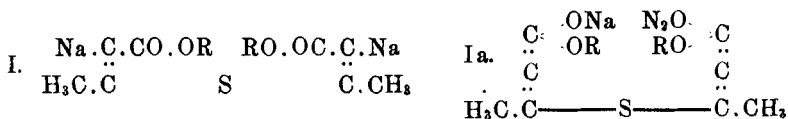
In einem anderen Versuch wurde die Reaktion zwischen Natriummercaptid und Chlor-crotonsäure-äthylester (Gemisch der beiden isomeren Ester) nicht in der Kälte, sondern bei der Temperatur des siedenden Alkohols durchgeführt. Es wurden die gleichen Resultate erhalten.

52. Helmuth Scheibler und Julius Voß: Darstellung und Eigenschaften der Metallverbindungen der Enolformen von Fettsäure-estern. Umsetzung des Kalium-essigesters mit Halogen-acylverbindungen. (I. Mitteilung: Über Metallverbindungen der Enolformen von Carbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.)

[Aus dem Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 19. Januar 1920.)

Gemeinsam mit W. Bube¹⁾ hat der eine von uns früher eine Natriumverbindung des β, β' -Sulfid-dicrotonsäureesters beschrieben. Läßt man möglichst fein zerkleinertes Natrium auf eine ätherische Lösung des Esters einwirken, so gerät der Äther ins Sieden, und unter Wasserstoff-Entwicklung wandelt sich das Metall in ein dunkelrotes Pulver um, dessen Zusammensetzung der Formel I entspricht. Damals wurde bereits ausgesprochen, daß der Verbindung vielleicht auch die tautomere Enol-Formel Ia zugeschrieben werden könnte, wenn zwar die Annahme von Kohlenstoffatomen mit zwei Doppelbindungen zunächst unwahrscheinlich zu sein schien.



¹⁾ H. Scheibler und W. Bube, B. 48, 1447 [1915].