

202. Karl-Dietrich Gundermann: Über Mercapto-acrylsäure-Derivate, I. Mitteil.: α -Benzylmercapto-acrylnitril und sein Dimeres

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 14. Juni 1955)

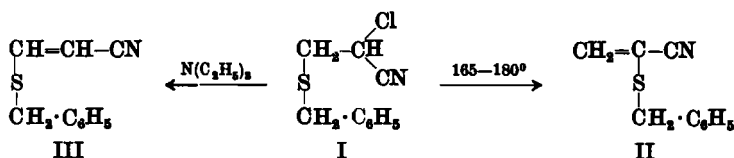
α -Chlor- β -benzylmercapto-propionitril ergibt bei thermischer Chlorwasserstoff-Abspaltung oder beim Versuch der Umhalogenierung unter Umlagerung der Thioäther-Gruppe α -Benzylmercapto-acrylnitril, dessen Struktur bewiesen wird. α -Benzylmercapto-acrylnitril geht u. a. in ein kristallines Dimeres über, das wahrscheinlich ein Cyclobutan-Derivat ist und aus dem beim Destillieren fast quantitativ wieder das Monomere entsteht.

Auf dem Gebiet der α -Alkylthio-acrylsäure-Derivate liegt bisher lediglich eine Arbeit von B. Weibull¹⁾ vor, der α -Cyclohexylmercapto-acrylsäure neben anderen Produkten beim Erwärmen von Cyclohexyl-sulfinyl-bernsteinsäure in alkalischer Lösung erhielt.

Wir sind an dieser Stoffklasse interessiert, einmal im Zusammenhang mit Untersuchungen von Substitutions- und Eliminierungsreaktionen an Derivaten der α -Chlor-propionsäure mit β -ständiger Schwweifunktion, zum andern, um den Einfluß von Thioäther- und ähnlichen Gruppierungen auf die Reaktionen des Acrylsäure-Bindungssystems zu studieren.

Schon vor einiger Zeit hatten wir beobachtet^{2, 3)}, daß die durch Addition von Mercaptanen an α -Chlor-acrylnitril gut zugänglichen α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrile beim Erhitzen auf Temperaturen von 160–180° Chlorwasserstoff abspalten.

Diese thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung führt unter Umlagerung der Alkylmercapto-Gruppe zum entsprechenden α -Alkylmercapto-acrylnitril, im Gegensatz zu der durch Triäthylamin bewirkten Chlorwasserstoff-Eliminierung, die ohne Umlagerung verläuft und β -Alkylmercapto-acrylnitrile ergibt³⁾:



Für die Gewinnung von α -Alkylmercapto-acrylnitrilen nach dem thermischen Chlorwasserstoff-Abspaltungsverfahren ist wesentlich, daß die α -Chlor- β -alkylmercapto-propionitrile möglichst nur kurze Zeit der relativ hohen Zersetzungstemperatur ausgesetzt bleiben, denn als man I bei Atmosphärendruck auf 180° erhitzte, konnte zwar eine Chlorwasserstoff-Abspaltung bis zu etwa 70% d. Th. festgestellt werden; aus dem stark verharzten Produkt war aber kein II zu isolieren. Arbeitete man jedoch bei 12 Torr, so destillierte das ge-

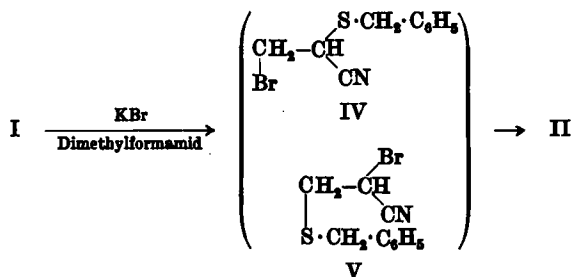
¹⁾ Ark. Kemi 3, 225 [1951].²⁾ K.-D. Gundermann u. F. Micheel, Liebigs Ann. Chem. 578, 45 [1952].³⁾ K.-D. Gundermann, Liebigs Ann. Chem. 588, 167 [1954].

bildete II zusammen mit noch unzersetztem I ab und konnte anschließend durch sorgfältige Fraktionierung in einer Ausbeute von ca. 30 % d. Th. erhalten werden.

Als kristallines Nebenprodukt (ca. 10 % d. Th.) konnte Dibenzyldisulfid isoliert werden.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Darstellungsmethode von α -Dialkylamino-acrylsäure-estern durch thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung aus α -Chlor- β -dialkylamino-propionsäure-estern⁴⁾ hingewiesen. Der I entsprechende Methylester ließ sich jedoch unter den für II eben beschriebenen Bedingungen bisher nicht in nennenswertem Ausmaß in α -Benzylmercapto-acrylsäure-methylester überführen.

Erheblich glatter bildet sich α -Benzylmercapto-acrylnitril (II) auf einem anderen Wege. Erhitzt man I mit Kaliumbromid in Dimethylformamid, so erhält man nicht das nach den früheren Erfahrungen bei Substitutionen des Cl-Atoms in I (vergl. I. c.³⁾) zu erwartende Bromnitril IV, sondern in einer Ausbeute von ca. 70 % d. Th. sogleich II:



Es bleibt noch zu klären, ob die Reaktion tatsächlich über IV verlaufen ist, oder ob die Umhalogenierung als solche ohne Umlagerung zu V führt, welches dann erheblich leichter als I Halogenwasserstoff abspalten würde.

Durch dieses Verfahren können auch andere Alkylmercapto-acrylnitrile in z. Tl. noch besseren Ausbeuten dargestellt werden, wie in Kürze mitgeteilt wird.

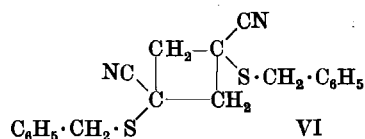
Die Struktur von II ergibt sich aus folgendem: die Brom-Eisessig-Reaktion ist positiv; Ammoniak läßt sich recht glatt zu α -Benzylmercapto- β -amino-propionitril addieren, was durch Hydrolyse dieses Amino-nitrils zu *S*-Benzyl-isocystein bewiesen wird. Der Vergleich der Siedepunkte von II und von III mit denen der entsprechenden Benzylmercapto-propionitrile ergab die zu erwartenden Verhältnisse (vergl. Versuchsteil).

Die erheblich größere Reaktionsfähigkeit des Doppelbindungssystems im α -Benzylmercapto-acrylnitril gegenüber der des β -Isomeren zeigt sich schließlich darin, daß letzteres monatelang praktisch unverändert aufbewahrt werden kann, während sich aus II unter Entwicklung von Blausäure neben öligen Produkten kristalline Substanzen abscheiden. Sie fallen zu etwa 50 % an und bestehen im wesentlichen aus dimerem II. Das Dimere, dessen Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol und in Dioxan bestimmt wurde, schmilzt in

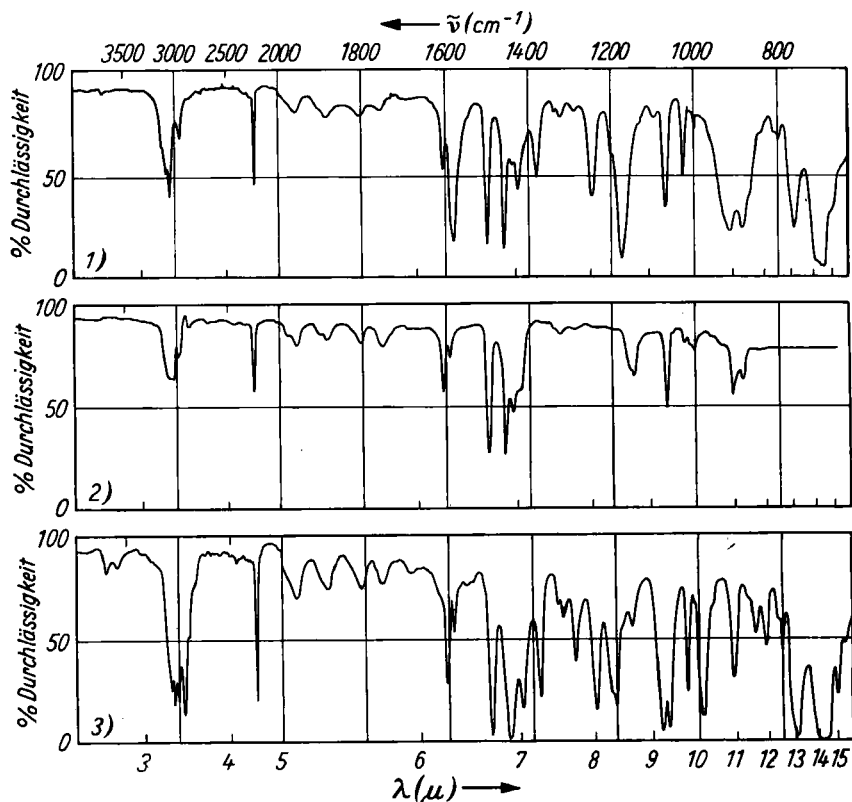
⁴⁾ H. I. Bernstein u. D. Long, Amer. Pat. 2441130; C. A. 1948, P 5720 h.

reinem Zustande bei 97–98°; es geht bei dieser Temperatur bereits langsam in monomeres II über, schneller bei 130–140°, so daß man beim Versuch der Destillation praktisch quantitativ das Monomere erhält. Daher findet man auch bei der Molekulargewichtsbestimmung des Dimeren nach Rast in Campher den Wert für monomeres II.

Das Dimere zeigt negative Brom-Eisessig-Reaktion, es addiert auch kein Ammoniak unter den Bedingungen, die beim Monomeren das oben erwähnte β -Amino-nitril ergeben. Schließlich zeigen die Infrarotspektren, besonders im Gebiet der Doppelbindungs-Valenzschwingungen (1600 cm^{-1}) und bezüglich des Intensitätsverhältnisses zwischen den dort auftretenden Banden und den entsprechenden Nitril-Banden (2250 cm^{-1}), deutliche Unterschiede. Andererseits stimmen in den genannten Bereichen die IR-Spektren des Dimeren und des α -Benzylmercapto-propionitrils weitgehend überein.



Es erscheint daher nicht unbegründet, für die Struktur des Dimeren die eines Cyclobutan-Derivates anzunehmen, amwahrscheinlichsten VI.



Abbild. 1–3. IR-Spektren von monomerem α -Benzylmercapto-acrylnitril, gemessen in Substanz, Schichtdicke 0.003 mm (1), von dimerem α -Benzylmercapto-acrylnitril (in Chloroform) (2), von α -Benzylmercapto-propionitril, gemessen in Substanz, Schichtdicke 0.003 mm (3)

Wir sind weiter mit der Strukturaufklärung des Dimeren sowie mit der Identifizierung der bei der Blausäure-Abspaltung aus II entstehenden Produkte beschäftigt.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Hrn. Prof. Micheel von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen durch Hrn. Dipl.-Chem. B. Schleppinghoff aufgenommen. Das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen stellte für vorstehende Untersuchung Mittel zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Ferner danke ich erneut den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und den Chemischen Werken Hüls für die liebenswürdige Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

α -Chlor- β -benzylmercapto-propionitril (I): Eine weitere Verbesserung der früher²⁾ angegebenen Vorschrift besteht darin, daß man nur 0.9 Mol. α -Chlor-acrylnitril pro Mol. Benzylmercaptan anwendet. Nach Beendigung des Zutropfens kristallisiert dann I auf Animpfen direkt aus. Man nimmt in warmem Äther auf, filtriert, dampft den Äther ab, zuletzt i. Vak., und verreibt den Rückstand mit Petroläther (Sdp. 30 bis 50°). Dabei erhält man ca. 90% d.Th. an I, das aus Benzin (Sdp. 60–80°) oder aus Äther-Petroläther (1:4) umkristallisiert wird, wobei man von wenig gelbem Öl abdekantiert.

α -Benzylmercapto-acrylnitril (II): 7.5 g I wurden mit 4.2 g feingepulvertem Kaliumbromid in 40 ccm Dimethylformamid 4 Stdn. unter Rühren auf dem Dampfbad erwärmt. Danach goß man in 200 ccm Wasser + 50 ccm Äther, schüttelte die wäßrige Schicht noch 2 mal mit je 50 ccm Äther aus, wusch die vereinigten Ätherextrakte einmal mit 50 ccm Wasser und trocknete mit Natriumsulfat.

Der nach Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand ergab bei der Destillation 4.3 g II (69% d. Th.), Sdp._{0.1} 78–84° (Bad 135–140°). Zur Analyse wurde nochmals fraktioniert, Sdp._{0.2} 82–84°; n_D^{20} 1.5792.

$C_{10}H_9NS$ (175.3) Ber. C 68.53 H 5.17 N 7.99 S 18.30

Gef. C 68.13 H 5.01 N 7.91 S 18.54

Farblose, nicht unangenehm riechende, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit. Brom-Eisessig wird sofort entfärbt.

α -Benzylmercapto- β -amino-propionitril aus II: 0.9 g frisch dest. II wurden mit ca. 20 ccm flüssigem Ammoniak (vergl. l.c.³⁾) über Nacht bei Raumtemp., danach 30 Min. bei 60° umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 0.75 g (76% d. Th.) rohes β -Aminonitril, das durch sofortiges 4stdg. Erhitzen mit 8 ccm konz. Salzsäure in *S*-Benzylisocystein übergeführt wurde. Ausb. 0.6 g; Zersp. (unkorr.) 202°. Weitere Identifizierung durch Papierchromatogramm und *N*-Acetyl-Derivat vom Schmp. 120–121°.

Dimeres α -Benzylmercapto-acrylnitril: 10.0 g II wurden in verschlossenem Gefäß 14 Tage stehengelassen. Die anfangs farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit wurde allmählich dunkelgelb und dickflüssig. Auf Animpfen nach etwa 2 Tagen, spontan nach etwas längerer Zeit, begannen sich flache Prismen abzuscheiden. Im Kolben war starker Blausäure-Geruch festzustellen; Silbernitrat- und Benzidin-acetat-Cu(II)-acetat-Reaktion⁵⁾ waren positiv. Man saugte die Kristalle scharf ab und kristallisierte aus der 10fachen Menge Methanol um. Ausb. 4.95 g; zunächst kein scharfer Schmp., sondern Erweichen ab 63°, klare Schmelze 92°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 2.02 g rhombischer Blättchen vom Schmp. 96–98°.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Dioxan, heißem Methanol und Äthanol; schwerlöslich in den kalten Alkoholen.

$C_{20}H_{18}N_2S_2$ (350.5) Ber. C 68.53 H 5.18 N 7.99 S 18.30

Gef. C 68.59 H 5.12 N 8.05 S 18.15

Mol.-Gew. 349 (kryoskop. in Benzol), 359 (in Dioxan), 173 (nach Rast in Campher)

⁵⁾ A. Sieverts u. A. Hermsdorf, Z. angew. Chem. **84**, 3 [1921].

Brom-Eisessig-Reaktion negativ. Bei der Umsetzung des Dimeren mit flüssigem Ammoniak wurden keine basischen Produkte erhalten.

Übergang ins Monomere: 2.0 g des Dimeren ergaben beim Erhitzen auf 130–140° (Bad) im Feinvakuum 1.70 g Destillat vom Sdp._{0.2} 83–84°. Zur Analyse wurde rektifiziert; keine Änderung des Siedepunkts.

$C_{10}H_8NS$ (175.3) Ber. N 7.99 Gef. N 7.91

Das IR-Spektrum war identisch mit dem des nach dem Kaliumbromid-Dimethylformamid-Verfahren erhaltenen Produktes.

Thermische Chlorwasserstoff-Abspaltung aus I: 50 g I wurden im Wasserstrahlvak. auf 180–190° (Bad) erhitzt. Unter besonders anfangs starker Nebelbildung destillierten im Laufe von 2 Stdn. 23.12 g eines roten Öls über, Sdp.₁₁ 124–140°. Der Destillationsrückstand ergab im Feinvakuum noch 5.4 g Substanz vom Sdp._{0.05} 108 bis 140° (Cl-Gehalt 5.6%) und 2.12 g vom Sdp._{0.05} 140–142°; letztere Fraktion kristallisierte spontan. Nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 70–72°; nach Schmp. und Misch-Schmp. Dibenzyl-disulfid.

$C_{14}H_{14}S_2$ (246.4) Ber. S 26.02 Gef. S 25.87

Das Hauptprodukt der obigen Destillation wurde in Benzol aufgenommen, mit 50 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, danach mit 50 ccm Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Benzols blieben 21.70 g Öl; Cl-Gehalt: 6.52%.

Man fraktionierte zunächst bei 0.1 Torr über eine gut isolierte 10 cm lange Widmer-Spirale (Fraktion I); das hierbei bis 100°/0.2 Torr nicht Übergegangene wurde ohne Kolonne weiterdestilliert (Frakt. II).

Fraktion I: 10.0 g rohes II, Siedebereich 86–100°/0.2 Torr; Fraktion II: 6.5 g Subst. vom Siedebereich 126–136°/0.4 Torr; Cl-Gehalt 12.87%. Dieses Produkt besteht hauptsächlich aus nicht umgesetztem I. Es wurde erneut der Chlorwasserstoff-Abspaltung unterworfen, womit die Gesamtausbeute an rohem II etwa 30% d. Th. betrug.

Fraktion I wurde zur Analyse rektifiziert. Sdp._{0.2–0.3} 85–88°.

$C_{10}H_8NS$ (175.3) Ber. N 7.99 Gef. N 8.28

Nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestelltes II enthält meist noch 1–1.5% Cl; völlig reines II wurde daher zuerst über das Dimere gewonnen.

α -Benzylmercapto-propionitril

a) α -Benzylmercapto-propionylchlorid: Aus α -Benzylmercapto-propionsäure und frisch dest. Thionylchlorid zunächst bei 0°, danach 2 Stdn. bei 50–60°. Nach Abdestillation des Thionylchlorid-Überschusses i. Vak. Fraktionierung bei 0.2 Torr. Ausb. 90% d. Th., Sdp._{0.2} 98–100°.

$C_{10}H_{11}OClS$ (214.7) Ber. C 55.94 H 5.16 S 14.93 Gef. C 55.46 H 5.38 S 14.83

b) α -Benzylmercapto-propionamid: Aus dem Säurechlorid und konz. wäßrigem Ammoniak bei 0°. Ausb. fast quantitativ. Nach Umkristallisation aus Wasser oder Benzin (60–80°) feine Prismen vom Schmp. 94.5–95.5°.

$C_{10}H_{13}ONS$ (195.3) Ber. N 7.17 Gef. N 7.38

c) α -Benzylmercapto-propionitril: 3.5 g Amid und 2.0 g Diphosphorpentoxyd, i. Vak. auf 170° (Bad) erhitzt, gaben 1.95 g (60% d. Th.) Nitril vom Sdp.₁₂ 146 bis 148°. Zur Analyse wurde 2mal fraktioniert. Sdp.₁₁ 143°, Sdp._{0.15} 83–84°.

n_D^{20} 1.5522, IR-Spektrum: Abbild. 3.

$C_{10}H_{11}NS$ (177.3) Ber. C 67.75 H 6.26 N 7.90 S 18.08

Gef. C 67.37 H 6.10 N 7.92 S 17.67

Das isomere β -Benzylmercapto-propionitril* siedet bei 152–153°/2 Torr bzw. 124 bis 125°/0.2 Torr.

* C. D. Hurd u. L. L. Gershbein, J. Amer. chem. Soc. 69, 2328 [1947].