

132. Horst Baganz und Wolfgang Triebisch: Über 1,2-Bis-äthylmercapto-äthin*)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 29. November 1955)

Durch Chlorierung von 1,2-Bis-äthylmercapto-äthen und Chlorwasserstoffabspaltung aus dem zunächst gebildeten Dichlorprodukt wurde 1,2-Bis-äthylmercapto-äthin dargestellt. Das daraus durch Anlagerung von 2 Mol. Chlor erhaltene 1,2-Bis-äthylmercapto-tetrachloräthan gab mit Anilin neben Oxalsäure-bis-[*N,N'*-diphenylamidin] durch intramolekulare Ringschlußreaktion Isatin-dianil.

In Fortführung der Untersuchungen über 1,2-Dialkoxy-äthene^{1,2,3)} wurden die schwefelanalogen Verbindungen dieser ungesättigten Äther untersucht. Das von E. Fromm und Mitarb.⁴⁾ dargestellte 1,2-Bis-äthylmercapto-äthen addierte 1 Mol. Chlor. An Stelle des zu erwartenden Dichlorproduktes wurde aber bei der Vak.-Destillation infolge thermischer Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff 1,2-Bis-äthylmercapto-chloräthen erhalten. Dieser Verbindung konnten wir mit warmer alkoholischer Kalilauge ein weiteres Mol. Chlorwasserstoff entziehen und dadurch 1,2-Bis-äthylmercapto-äthin gewinnen, eine wie 1,2-Bis-äthylmercapto-äthen in reinem Zustande farblose, kaum unangenehm riechende Flüssigkeit. Die 60-proz. Ausbeute wird wesentlich erhöht, wenn man nach Chlorierung von 1,2-Bis-äthylmercapto-äthen und Entfernung des Lösungsmittels das Rohprodukt mit einem Überschuß an alkoholischer Kalilauge behandelt.

Die C≡C-Dreifachbindung im 1,2-Bis-äthylmercapto-äthin wurde durch die Banden im IR-Spektrum bei 4.7 μ und im Raman-Spektrum bei 2081 cm^{-1} nachgewiesen.

Durch Anlagerung von 1 Mol. Chlor an das Äthinderivat wurde 1,2-Bis-äthylmercapto-1,2-dichlor-äthen erhalten. Während das Äthinderivat durch Oxydationsmittel, z. B. durch Phthalmonopersäure⁵⁾, aufgespalten wurde, gelang es, aus 1,2-Bis-äthylmercapto-1,2-dichlor-äthen durch Oxydation mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd Bis-äthylsulfonyl-1,2-dichlor-äthen in allerdings nur geringer Ausbeute darzustellen.

Anlagerung von 2 Mol. Chlor an das 1,2-Bis-äthylmercapto-äthin lieferte das 1,2-Bis-äthylmercapto-tetrachloräthan, eine Verbindung mit unangenehmem Säurechlorid-Geruch, entsprechend ihrem Charakter als symmetrisches Tetrachlorid des Dithio-ortho-oxalsäure-äthylesters.

Bei der Umsetzung des Tetrachlorerivats mit Anilin wurde Mercaptan frei. Aus der Reaktionslösung konnte durch chromatographische Adsorption eine gelbe und eine rote Verbindung isoliert werden. Die gelbe erwies

*) Vergl. auch H. Baganz u. W. Triebisch, Naturwissenschaften 42, 155 [1955].

¹⁾ H. Baganz, K.-H. Dossow u. W. Hohmann, Chem. Ber. 86, 148 [1953].

²⁾ H. Baganz u. C. Vitz, Chem. Ber. 86, 395 [1953].

³⁾ H. Baganz u. E. Brinckmann, Chem. Ber. 86, 1318 [1953].

⁴⁾ E. Fromm, H. Benzinger u. F. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 394, 325 [1912].

⁵⁾ H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 379 [1937].

sich als Oxalsäure-bis-[*N,N'*-diphenyl-amidin], das bereits von R. Bauer⁶⁾ und V. R. Heeramaneck und R. C. Shah⁷⁾ beschrieben wurde. Die rote Verbindung war Isatin-dianil.

Oxalsäure-bis-[*N,N'*-diphenyl-amidin] entsteht durch Substitution der 4 Chloratome durch die Anilinreste und Abspaltung von 2 Moll. Mercaptan. Der überraschend leicht erfolgende Isatin-Ringschluß steht in einer gewissen Parallelie zur Indigosynthese nach Erlenmeyer, bei der ebenfalls Thioxalsäurederivate des Anilins zu Indolverbindungen cyclisiert werden.

Mit der Aufklärung des Verlaufs dieses basenkatalysierten Ringschlusses sind wir noch beschäftigt.

Beschreibung der Versuche

1.2-Bis-äthylmercapto-chloräthen: In eine Lösung von 73 ccm (0.5 Mol) Bis-äthylmercapto-äthen in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer in 150 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurde etwas gekörntes Calciumchlorid gegeben und unter Rühren und Kühlung allmählich 35.5 g Chlor eingeleitet. Während des Einleitens färbte sich die Lösung allmählich weinrot. Als etwa 16 g Chlor eingeleitet waren, begann die Entwicklung von Chlorwasserstoff. Während des Einleitens der zweiten Hälfte des erforderlichen Chlors färbte sich die Lösung dunkel.

Nach Beendigung des Chlorierens wurde der gelöste Chlorwasserstoff zusammen mit dem Lösungsmittel i. Vak. bei Zimmertemperatur abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert. Nach einem kurzen Vorlauf von 3.5 g zwischen Sdp.₁₁ 103 bis 111° ging die Hauptmenge zwischen 116 und 121°/11 Torr über. Der im Kolben befindliche, dickflüssige Rückstand erstarrte nicht und ließ sich auch nicht destillieren, da bei weiterer Temperaturerhöhung Zersetzung eintrat. Nach mehrmaliger, fraktionierter Destillation i. Vak. wurde 1.2-Bis-äthylmercapto-chloräthen als farblose, stechend riechende Flüssigkeit erhalten (Ausb. 48% d. Th.). Sdp.₁₁ 119.5°, d_4^{25} 1.1350, n_D^{25} 1.5618, MR ber. 49.91, gef. 52.20.

$C_6H_{11}ClS_2$ (182.7) Ber. C 39.43 H 6.07 Cl 19.40 S 35.09
Gef. C 39.06 H 5.88 Cl 19.14 S 35.31

1.2-Bis-äthylmercapto-äthin: a) In eine siedende Lösung von 18.5 g (0.3 Mol) gepulvertem Kaliumhydroxyd in 200 ccm 96-proz. Äthanol, die sich in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer befand, gab man vorsichtig tropfenweise 36.5 g (0.2 Mol) 1.2-Bis-äthylmercapto-chloräthen und kochte alsdann noch 20 Minuten.

Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser eingetragen und das 1.2-Bis-äthylmercapto-äthin, nachdem das Calciumchlorid in Lösung gegangen war, in Äther aufgenommen, die äther. Lösung über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgesaugt. Bei der folgenden Vak.-Destillation ging das 1.2-Bis-äthylmercapto-äthin zunächst zwischen 96 und 100°/12 Torr über. Die reine Substanz siedet bei 97°/12 Torr. Ausb. 17.5 g (60% d. Th., bezogen auf Bis-äthylmercapto-chloräthen, und 29%, bezogen auf Bis-äthylmercapto-äthen).

b) In eine Lösung von 14.8 g (0.1 Mol) 1.2-Bis-äthylmercapto-äthen in 60 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurde nach Zugabe von etwas gekörntem Calciumchlorid unter Rühren und Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch 7.1 g Chlor eingeleitet. Unter Dunkelfärbung entwickelte sich Chlorwasserstoff. Die flüchtigen Teile wurden dann i. Vak. bei Zimmertemperatur abgesaugt. Das Rohprodukt – Bis-äthylmercapto-chloräthen – wurde unter Röhren einer zum Sieden erhitzen Lösung von 16.8 g (0.3 Mol) Kaliumhydroxyd in 60 ccm Alkohol zugetropft. Dabei fiel Kalium-

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2655 [1907].

⁷⁾ J. Univ. Bombay **6**, 80 [1937]; zit. nach C. 1938 II, 50.

chlorid aus. Die Aufarbeitung erfolgte, wie unter a) angegeben. 1.2-Bis-äthylmercapto-äthin, Sdp.₁₂ 97°, Ausb. 60%, bezogen auf die eingesetzte Menge an 1.2-Bis-äthylmercapto-äthen. Sdp.₇₆₀ 211–212° (korrig.; Zers.), d_4^{25} 1.0510, n_D^{25} 1.5610, MR ber. 43.44, gef. 45.06.

$C_6H_{10}S_2$ (146.3) Ber. C 49.27 H 6.89 S 43.84 Gef. C 49.11 H 7.16 S 43.91

1.2-Bis-äthylmercapto-1.2-dichlor-äthen: In eine Lösung von 7.3 g (0.05 Mol) 1.2-Bis-äthylmercapto-äthin in 25 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren und Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch langsam 3.5 g (0.05 Mol) trockenes Chlor eingeleitet, das unter sofortiger Entfärbung aufgenommen wurde. Alsdann wurde der Tetrachlorkohlenstoff i. Vak. von der schwach gelb gefärbten Lösung bei Zimmertemperatur abgesaugt. Das Rohprodukt wurde durch zweimalige, fraktionierte Destillation i. Vak. der Wasserstrahlpumpe über eine thermisch isolierte Einstichkolonne gereinigt. 1.2-Bis-äthylmercapto-1.2-dichlor-äthen wurde in 60-proz. Ausbeute als farblose, schwach lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, die mit Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln mischbar und in Wasser unlöslich ist. Die reine Substanz lässt sich längere Zeit aufbewahren, ohne daß Zersetzung eintritt. Sdp._{12,5} 132–134°, d_4^{25} 1.2585, n_D^{25} 1.5742, MR ber. 54.77, gef. 57.00.

$C_6H_{10}Cl_2S_2$ (217.2) Ber. C 33.18 H 4.64 Cl 32.65 S 29.52

Gef. C 33.30 H 4.64 Cl 32.73 S 29.61

1.2-Bis-äthylsulfonyl-dichloräthen: Die Lösung von 1.5 g (0.007 Mol) 1.2-Bis-äthylmercapto-dichloräthen in 2 ccm Eisessig wurde mit 3.3 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, bis Oxydation unter Sprudeln begonnen hatte. Das Bad wurde dann entfernt. Der Geruch nach Äthylmercaptan trat auf. Nach mehreren Tagen schied sich 1.2-Bis-äthylsulfonyl-dichloräthen in Form farbloser, langer Nadeln ab, die nach Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 10° schmolzen. Ausb. 0.2 g (10% d. Th.).

$C_6H_{10}O_4Cl_2S_2$ (281.2) Ber. Cl 25.22 S 22.80 Gef. Cl 24.95 S 22.30

1.2-Bis-äthylmercapto-tetrachloräthan

a) Aus 1.2-Bis-äthylmercapto-äthin: In eine auf –5° gekühlte Lösung von 29.2 g (0.2 Mol) 1.2-Bis-äthylmercapto-äthin in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Rühren trockenes Chlor eingeleitet, das unter sofortiger Entfärbung angelagert wurde. Nach Aufnahme von 28.4 g (0.4 Mol) wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der dickflüssige, bräunliche Rückstand erstarnte im Eisschrank zu einer festen, weißen Kristallmasse, die aus Petroläther mehrmals umkristallisiert wurde: Schmp. 56°; Ausb. 95% d. Theorie.

b) Aus Bis-äthylmercapto-äthen: Eine Lösung von 29.8 g (0.2 Mol) 1.2-Bis-äthylmercapto-äthen in 100 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff versetzte man mit etwas wasserfreiem Calciumchlorid und leitete bei –8° bis –4° unter Rühren 42.6 g (0.6 Mol) Chlor ein. Die Chlormenge wurde mittels eines Strömungsmessers unter Berücksichtigung der Dauer des Einleitens ermittelt, da wegen des Entweichens von Chlorwasserstoff die gewichtsmäßige Verfolgung falsche Werte geliefert hätte. Die zunächst lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung hörte auf, als $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge eingeleitet waren. Während des Chlorierens schlug die Farbe über Rosa nach Weinrot um; zuletzt war die Lösung durch die Gegenwart von Zersetzungprodukten schwarz geworden. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde bei Zimmertemperatur i. Vak. abgesaugt. Im Eisschrank erstarnte das dickflüssige, dunkelgefärbte Reaktionsprodukt. Es wurde aus wenig Petroläther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 56°; Ausb. 43 g (75% d. Th.).

Bis-äthylmercapto-tetrachloräthan ist in Wasser unlöslich. Mit Alkohol zerstellt es sich in der Wärme unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Äthylmercaptan. Mit konz. Schwefelsäure tritt eine violette Färbung auf.

$C_6H_{10}Cl_4S_2$ (288.1) Ber. C 25.01 H 3.50 Cl 49.23 S 22.26

Gef. C 24.94 H 3.52 Cl 49.05 S 22.38

Umsetzung mit Anilin: Zu einer in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter mit aufgesetztem Calciumchlorid-Trockenrohr

befindlichen Lösung von 74.8 g (0.8 Mol) Anilin in 100 ccm wasserfreiem Benzol gab man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 28.8 g (0.1 Mol) Bis-äthylmercapto-tetrachloräthan in 100 ccm Benzol. Nachdem etwa $\frac{1}{3}$ der Lösung zugegeben war, schied sich unter Rotfärbung Anilin-hydrochlorid ab. Gleichzeitig trat der Geruch nach Äthylmercaptan auf. Die Reaktion verlief ohne nennenswerte Wärmetönung. Anschließend wurde 6 Stdn. gerührt, 50 g Anilin-hydrochlorid (0.39 Mol, entspr. 98% d. Th.) abfiltriert und die flüssige Phase durch eine Säule von Aluminiumoxyd nach Brockmann (Ø 3 cm, Länge 40 cm) geschickt. Durch Eluieren mit Benzol wurde eine dunkelrote Lösung erhalten, deren Eindampf-Rückstand durch Umkristallisieren aus Alkohol Isatin-dianil vom Schmp. 211° (Lit.⁸): 210° lieferte; Ausb. 25% d. Theorie.

Die Hauptmenge, das Oxalsäure-bis-[N,N'-diphenyl-amidin], wurde durch anschließendes Eluieren mit Chloroform oder Alkohol gewonnen. Kleine Mengen dieser Verbindung waren auch in den ersten Fraktionen enthalten. Durch Einengen erhielt man gelbe Kristalle, die durch Umkristallisieren aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch gelbe Nadeln vom Schmp. 154–154.5° (Lit.^{6,7}): 153°, 156–158° ergaben; Ausb. 23.5 g (80% d. Th.).

Das durch Verseifen des Isatin-dianils⁸) mit verd. Salzsäure entstandene Isatin wurde durch den Misch-Schmelzpunkt und durch die Indopheninreaktion mit thiophenhaltigem Benzol identifiziert, das Anilin durch den positiven Ausfall der Rungeschen Chlorkalkprobe.

Vom Oxalsäure-bis-[N,N'-diphenyl-amidin] wurden das Pikrat [Schmp. 182° aus Alkohol (Lit.⁶): 182°] und das Dihydrochlorid dargestellt; letzteres durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Aufschämmung des Amidins in Alkohol bis zur Lösung und Ausfällen mit Äther, farblose Warzen, Schmp. 242° (Lit.⁷): 242°).

133. Rudolf Grewe, Harald Jensen und Margarete Schnoor: Darstellung und Eigenschaften des Shikimialkohols

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 5. Dezember 1955)

Die Synthese des Shikimialkohols wird beschrieben. Die ölige Verbindung ist sehr empfindlich und lagert sich leicht in Benzaldehyd um. Mehrere Derivate des Shikimialkohols werden dargestellt.

Viele Abkömmlinge der Shikimisäure sind schwierig zu handhaben. Oft handelt es sich um ölige, nicht destillierbare Verbindungen mit extremen Löslichkeitseigenschaften, die stark zur Wasserabspaltung und Aromatisierung neigen. In solchen Fällen lassen sich reine Verbindungen präparativ nicht gewinnen. Der Erfolg einer Synthese muß dann von Stufe zu Stufe auf indirektem Wege ermittelt werden.

Ein typisches Beispiel hierfür ist der Shikimialkohol. Wir haben diese Verbindung eingehender untersucht, weil sie als Schlüsselsubstanz für weitere Synthesen dienen soll.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Isopropyliden-shikimisäure-methylester (I) ist zuerst von H. O. L. Fischer und G. Dangschat¹⁾ dargestellt worden. Bei seiner Synthese aus Shikimisäure lassen sich, wie im Versuchsteil näher beschrieben, nahezu quantitative Ausbeuten erzielen. Die Verbindung I

⁸) G. Heller, Ber. dtsch. chém. Ges. 40, 1297 [1907].

¹⁾ Helv. chim. Acta 18, 1206 [1935].