

2-[Carbäthoxy-methylmercapto]-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester durch thermische Spaltung von XIII: 37.8 g (0.1 Mol) roher Triester XIII werden an der Ölspalte destilliert. Unter Zersetzung geht ein farbloses Öl über, das bei der Fraktionierung 22.3 g (86.3% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0,8} 166 bis 167° liefert. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt. In der Kühlzelle findet sich Thioglykolsäure-äthylester.

$C_{12}H_{18}O_4S$ (258.3) Ber. C 55.79 H 7.03 S 12.41 Gef. C 55.93 H 6.82 S 12.70

β -[Carbomethoxy-methylmercapto]-crotonsäure-methylester (XVI): In einem Gemisch von 11.6 g (0.1 Mol) Acetessigsäure-methylester, 21.2 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-methylester und 15 ccm absol. Methanol leitet man unter guter Kühlung 1 Stde. trockenen Chlorwasserstoff, läßt 3 Tage stehen und entfernt im Wasserstrahlvak. Methanol und Chlorwasserstoff. An der Ölspalte geht unter Zersetzung ein schwach gelbes Öl über, das bei der Fraktionierung 13.2 g (65% d. Th.) farbloses XVI vom Sdp._{0,1} 120° liefert. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt.

$C_8H_{12}O_4S$ (204.2) Ber. C 47.05 H 5.92 S 15.70 Gef. C 47.02 H 6.21 S 15.67

β -[Carbäthoxy-methylmercapto]-crotonsäure-äthylester (XVII): Zu einer Lösung von 39.1 g (0.3 Mol) Acetessigester und 24.1 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-äthylester in 100 ccm absol. Äthanol gibt man 5 ccm absol. äthanol. Salzsäure, läßt 3 Tage stehen und saugt bei 30–40° das Lösungsmittel ab. Nach einem Vorlauf von 28 g Acetessigester geht die Hauptmenge bei 118–124°/0.1 Torr über; die Redestillation liefert 17.5 g (37.7% d. Th.) XVII vom Sdp._{0,1} 119° als farbloses Öl.

$C_{10}H_{16}O_4S$ (232.3) Ber. C 51.70 H 6.94 S 13.80 Gef. C 51.81 H 6.88 S 14.27

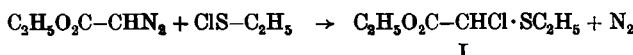
273. Friedrich Weygand und Hans Jürgen Bestmann: Über die Umsetzung von Diazoessigester mit Äthylschwefelchlorid

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

(Eingegangen am 12. Mai 1956)

Diazoessigester setzt sich mit Äthylschwefelchlorid glatt zum 1-Chlor-1-äthylmercapto-essigsäure-äthylester um, aus dem sich Glyoxylsäurederivate gewinnen lassen.

Vor einem Jahr berichteten wir über die Umsetzung von organischen Schwefelchloriden mit Diazoketonen¹). Es erschien im Hinblick auf weitere Synthesemöglichkeiten von Interesse, diese Reaktion auf andere aliphatische Diazoverbindungen auszudehnen, von denen wir zunächst den Diazoessigester auswählten. Auf Grund der von H. Staudinger und A. Gaule²) aufgestellten Basizitätsskala der aliphatischen Diazoverbindungen war zu erwarten, daß die Umsetzung glatt vor sich gehen würde: Schon bei –60° wird bei der Einwirkung von Äthylschwefelchlorid auf Diazoessigester lebhaft Stickstoff entwickelt unter Bildung von 1-Chlor-1-äthylmercapto-essigester(I), dem Halbmercaptalchlorid des Glyoxylsäureesters



Die neue Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die beim längeren Stehenlassen Chlorwasserstoff abspaltet, aber viel beständiger ist als die früher darge-

¹) F. Weygand u. H. J. Bestmann, Z. Naturforsch. 10 b, 296 [1955].

²) Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1897 [1916].

stellten α -Chlor- α -äthylmercapto-ketone^{1,3)}. Die Umsetzung mit Wasser erfolgt nach dem gleichen Schema, wie es für die α -Halogenthioäther bekannt ist^{4,1)}. Wir beschränkten uns in diesem Fall auf den Nachweis der bei der Hydrolyse und Verseifung entstehenden Glyoxylsäure in Form des 2.4-Dinitrophenylhydrazons⁵⁾. Beim Kochen von I mit Äthylmercaptan entsteht das von H. Böhme und Ho-Djün-Huang⁶⁾ aus Dibromessigsäure-äthylester dargestellte Glyoxylsäureäthylester-diäthylmercaptal.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche*)

1-Chlor-1-äthylmercapto-essigsäure-äthylester (I): Zu einer ätherischen Lösung von 9 g Diazoessigsäure-äthylester lässt man bei -60° 7.6 g Äthylschwefelchlorid langsam zutropfen, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung stattfindet. Man lässt 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und vertreibt den Äther. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁ 86°, Sdp._{0,3} 79–81°; Ausb. 11.2 g (71% d. Th.).

C₆H₁₁O₂ClS (182.7) Ber. C 39.50 H 6.07 Cl 19.41 S 17.55

Gef. C 39.39 H 6.05 Cl 19.39 S 18.02

Glyoxylsäure-2.4-dinitrophenylhydrazone: 4 g I werden 48 Stdn. in 50 ccm 50-proz. Alkohol stehengelassen. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die mit einer heißen wäßrigen Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 1nHCl versetzte wäßrige Schicht ergibt 3.6 g Glyoxylsäure-2.4-dinitrophenylhydrazone, Schmp. 190° (Zers.).

C₈H₈O₆N₄ (254.2) Ber. C 37.80 H 2.38 N 22.05 Gef. C 37.55 H 2.61 N 21.97

Glyoxylsäureäthylester-diäthylmercaptal: 5 g I werden mit 5 ccm Äthylmercaptan 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Vertreiben des überschüss. Mercaptans wird der Rückstand i. Vak. destilliert: Sdp.₁₂ 128° (Lit.⁶): Sdp.₁₂ 130–133°). Ausb. 4.1 g (85.5% d. Th.).

C₈H₁₆O₂S₂ (208.3) Ber. C 46.15 H 7.69 S 30.80 Gef. C 46.38 H 7.79 S 30.89

³⁾ F. Weygand u. H. J. Bestmann, Chem. Ber. 88, 1988, 1992 [1955].

⁴⁾ A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1663 [1929]; A. Schönberg u. Th. Stolpp, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3102 [1930]; H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].

⁵⁾ O. L. Brady, J. chem. Soc. [London] 1931, 756.

⁶⁾ Arch. Pharmaz. 282, 9 [1944].

*) Mikroanalysen: Dr. U. Faass, Organ.-Chem. Inst. der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg.