Reduktion von Trichlormethyl-Verbindungen mit Natriummercaptid + Mercaptan

VON FRIEDRICH WEYGAND UND HANS GEORG PEINE

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **17 b**, 205 [1962]; eingegangen am 29. Januar 1962)

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Enthalogenierung mit Natriummercaptiden¹ haben wir auch die Einwirkung von Natriummercaptid oder Natriumthiophenolat in Gegenwart der freien Mercaptane auf einige Trichlormethyl-Verbindungen untersucht. Die bekannte Reaktionsträgheit² von Chloroform, anderen 1.1.1-Trichloralkanen, Benzotrichlorid sowie Tetrachlorkohlenstoff gegenüber Alkalijodid bestätigte sich auch gegenüber den Natriummercaptiden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschreibt KOBER³ die Reduktion von Trichlormethyl-s-triazinen und einigen Derivaten oder Trichloressigsäure mit Mercaptanen in Gegenwart von Triäthylamin. Hierbei entstanden die Dichlormethyl-Derivate neben den Mercaptalen.

Wir erhielten aus Trichloressigsäure-methylester in Äther mit Natrium-äthylmercaptid + Äthylmercaptan 77% an Glyoxylsäure-methylester-diäthylmercaptal und mit Natriumthiophenolat + Thiophenol 51% an Glyoxylsäure-methylester-diphenylmercaptal.

Ferner konnte ω -Tribrom-chinaldin mit Natrium-äthylmercaptid + Äthylmercaptan in Äther in 82,5-proz. Ausbeute zu Dibrom-chinaldin reduziert werden.

Wie bereits von KOBER gefunden, zeigen auch unsere Ergebnisse, daß das Kohlenstoffatom der Trichlor- oder Tribrommethylgruppe positiviert sein muß, wenn die Reduktion mit Mercaptiden + Mercaptan auf die Aldehydstufe gelingen soll.

Beschreibung der Versuche

Glyoxylsäure-methylester-diäthylmercaptal: 1,9 g Natrium werden in 200 ccm Äther mit 10,5 g Äthylmercaptan umgesetzt. Beim Rühren über Nacht bildet sich Natriumäthylmercaptid, das sich als farblose Masse absetzt. Bei der allmählichen Zugabe von 15 g Trichloressigsäure-methylester setzt die Reaktion ohne Wärmezufuhr ein. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck nach 5 Stdn. gehen zunächst 5,3 g Diäthyl-disulfid über, hierauf isoliert

man durch Destillation im Vakuum (Sdp.₁₁ 122°) 11,9 g Glyoxylsäure-methylester-diäthylmercaptal.

$C_7H_{14}O_2S_2$ (194,3) Ber. C 43,27 H 7,26 Gef. C 43,34 H 7,14.

Zur Identifizierung wurde eine Probe mit 10-proz. methanolischer Kalilauge verseift, das Glyoxylsäuremercaptal mit Brom gespalten⁴ und die Glyoxylsäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt: Schmp. und Mischschmp. 186°.

Glyoxylsäure-diphenylmercaptal: Zu Natrium-thiophenolat (aus 1,9 g Natrium und 9,5 g Thiophenol) in 200 ccm Äther gibt man 9,5 g Thiophenol und läßt unter Rühren 15 g Trichloressigsäure-methylester zutropfen. Nach etwa 15 Min. Erhitzen unter Rückfluß setzt die Reaktion ein, worauf noch 5 Stdn. erhitzt wird. Das Natriumchlorid wird abgesaugt und der Äther vertrieben. Der Rückstand wird mit 10-proz. methanolischer Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird in Äther aufgenommen und die Säure mit Natriumhydrogencarbonat zur Abtrennung vom Diphenyldisulfid ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der Natriumhydrogencarbonatlösung fällt das Glyoxylsäure-diphenylmercaptal aus, das aus viel Wasser (600 mg aus 1 l Wasser) umkristallisiert wird. Ausbeute 11,4 g (51,5%), Schmp. 104°, federleichte, kleine Kristalle.

$C_{14}H_{12}O_2S_2$ (276,4) Ber. C 60,84 H 4,38 S 23,20.

Gef. C 60,76 H 4,43 S 23,10.

Glyoxylsäure-diphenylmercaptal-dicyclohexylammoniumsalz, Schmp. 126° (aus Essigester).

ω -Dibrom-chinaldin: 14 g ω -Tribrom-chinaldin werden mit der äquivalenten Menge Natriummercaptid und einem Überschuß von 35% an Äthylmercaptan in siedendem abs. Äther zur Umsetzung gebracht. Nach einigen Stdn. wird das ausgeschiedene Natriumbromid abfiltriert, worauf das Lösungsmittel und das gebildete Diäthyl-disulfid im Vakuum abdestilliert werden. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert und anschließend sublimiert. Ausbeute 8,4 g (82,5%).

$C_{10}H_7Br_2N$ (301,1) Ber. C 39,90 H 2,35 N 4,65.

Gef. C 39,72 H 2,36 N 4,51.

Zur Charakterisierung wurde eine Probe durch Erhitzen mit Silbernitrat in wäßrigem Alkohol in *Chinaldinoldehyd* verwandelt, der durch Wasserdampfdestillation nach Versetzen mit Salzsäure sowie Calciumcarbonat isoliert wurde: Schmp. und Mischtemp. 71° (aus Ligroin).

¹ F. WEYGAND u. H. G. PEINE, Rev. Chim. [Rumänien], im Druck.

² A. N. NESMEYANOV, R. K. FREIDLINA u. L. I. ZAKHARKIN, Doklady Akademii Nauk (SSSR) **96**, 87 [1954].

³ E. KOBER, J. org. Chemistry **26**, 2270 [1961].

⁴ F. WEYGAND u. H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **89**, 1913 [1956].