

Friedhelm Korte und Dieter Hausigk *)

Acyl-lacton-Umlagerung, XLII¹⁾

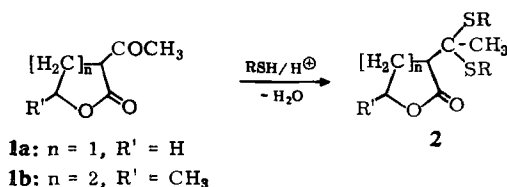
Über Reaktionen von α -Acetyl-lactonen mit Mercaptanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

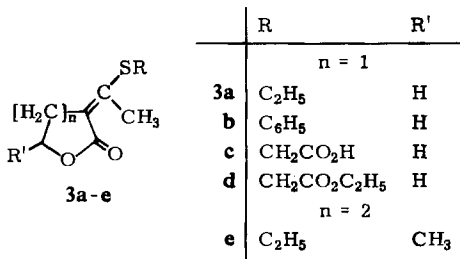
(Eingegangen am 9. März 1967)

Die Umsetzung von α -Acetyl- γ - und δ -lactonen sowie von α -Acetyl- δ -thiolactonen mit Mercaptanen in Gegenwart von Protonen führt zu den ungesättigten Thioäthern **3a–e** bzw. zu α -[1-Äthylmercapto-äthyliden]- δ -thiovalerolacton. Die protonenkatalysierte Alkohololyse dieser Verbindungen ergibt unter Abspaltung des Mercaptanrestes die bekannten Acyl-lacton-Umlagerungsprodukte; die alkalische Verseifung offenkettige γ - und δ -Hydroxycarbonsäuren (**5a–d**).

Acetessigsäure-äthylester reagiert in Gegenwart von Salzsäure mit Äthylmercaptan zu β,β -Bis-äthylmercapto-buttersäure-äthylester, der nach der Behandlung mit Alkali β -Äthylmercapto-crotonsäure liefert²⁾. Da α -Acetyl-lactone die Konstitution eines monosubstituierten Acetessigesters besitzen, waren somit aus der Umsetzung von überschüssigen Mercaptanen mit den Lactonen **1** Bis-alkylmercapto-Verbindungen (**2**) zu erwarten.



Mit Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel wird jedoch lediglich ein Mercaptanrest kondensiert: man gelangt zu den ungesättigten Thioäthern **3a–e**.



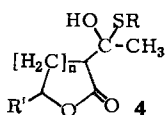
*) Neue Anschrift: Bergbau-Forschung GmbH, Essen-Kray, Frillendorfer Straße 351.

¹⁾ XLI. Mittel.: C. Lange, H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. 100, 2312 (1967).

²⁾ T. Posner, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2801 (1899).

Dieses im Widerspruch zur Literatur erhaltene Ergebnis läßt sich so erklären: Bekanntlich liegen Acyllactone mehr oder weniger stark enolisiert vor³⁾. Offensichtlich reagieren bei dieser Reaktion vorzugsweise die Enolformen unter Ausbildung der ungesättigten Thioäther. Diese so aus dem Reaktionsmedium entfernten, enolisierten Acetyl-lactone werden aus den Ketoformen zur Erhaltung der Gleichgewichte nachgebildet.

Die zweite Möglichkeit, die Ausbildung der Halbmercaptole **4** und anschließende Wasserabspaltung zu den ungesättigten Verbindungen **3a–e**, dürfte nicht zutreffen.



Denn diese Halbmercaptole stehen im Gleichgewicht mit ihren Ausgangssubstanzen und bilden, selbst wenn sie entstanden wären, in Gegenwart von Protonen sofort die geminalen Bis-alkylmercapto-Verbindungen im Sinne von **2**.

Die Strukturen der erhaltenen Lactone **3a–e** werden durch IR-Spektren gestützt. Man findet eine Verschiebung der Lacton-Bande der kondensierten Produkte um 30–45/cm nach kleineren Frequenzen. Fast um den gleichen Betrag niedriger liegen die Banden der C=C-Doppelbindung, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

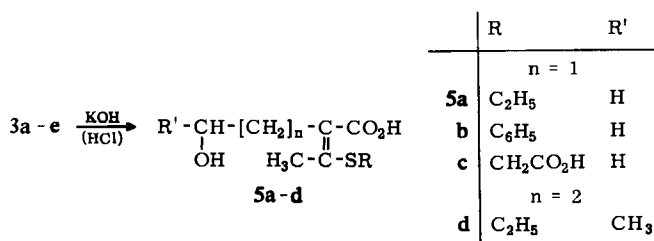
IR-Schwingungen der Lactone **1a–b** und **3a–e** in CCl₄ in cm⁻¹

	1a	3a	3b	3c	3d	1b	3e
C=O (Lacton)	1765	1735	1735	1730	1720	1730	1690
C=C	1650	1610	1610	1600	1605	1640	1555

Diese Kondensationsreaktion läßt sich auch auf das α -Acetyl- δ -thiolvalerolacton übertragen. Die bei den Thioäthern **3a–e** beobachtete Verschiebung der charakteristischen Banden im IR tritt in diesem Fall nicht auf. Der Einfluß der freien Elektronenpaare des neu in die Verbindung eingeführten Schwefelatoms trägt hier nicht zur Mesomerie des Systems bei. Dafür ist allein das Schwefelatom des Thiollactons verantwortlich.

Die protonenkatalysierte Alkohololyse der ungesättigten Thioäther **3a–e** führt unter Abspaltung der Mercaptanreste zu den in früheren Mitteilungen der Acyllacton-Umlagerung bereits beschriebenen Dihydrofuran- bzw. Dihydropyran-Derivaten⁴⁾.

Erhitzt man die Thioäther **3** mit einem geringen Überschuß wäßriger Kalilauge bis zur homogenen Lösung, so erhält man nach dem Ansäuern die offenkettigen γ - und δ -Hydroxy- α -[1-alkyl(aryl)mercapto-äthyliden]-carbonsäuren **5a–d**.



³⁾ F. Arndt, H. Scholz und E. Frobel, Liebigs Ann. Chem. **521**, 111 (1935); F. Korte, K. H. Büchel, D. Scharf und A. Zschocke, Chem. Ber. **92**, 884 (1959); F. Korte und F. Wüsten, Tetrahedron [London] **19**, 1423 (1963).

⁴⁾ F. Korte und K. H. Büchel, Angew. Chem. **71**, 709 (1959).

Diese Hydroxycarbonsäuren lassen sich isolieren und bilden beim Ansäuern nicht sofort die Lactone zurück. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Säuren in Wasser schwer löslich sind. Deshalb scheiden sie sich in fester Form ab und sind so der Einwirkung der Mineralsäure entzogen. Sie lassen sich auch ohne weiteres umkristallisieren. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt jedoch Wasserabspaltung und Cyclisierung zum entsprechenden Lacton ein. Auf diesem Weg über die offenkettigen Carbonsäuren gelangt man zu besonders reinen Thioäthern des Typs 3.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in CCl_4 mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Spektrographen 21 aufgenommen. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

α -[1-Äthylmercapto-äthyliden]- γ -butyrolacton (3a): In einem mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 250-ccm-Dreihalskolben werden 51,2 g (0,4 Mol) *α -Acetyl- γ -butyrolacton (1a)* mit 31 g (0,5 Mol) *Äthylmercaptan* vermischt. Durch die auf 0° abgekühlte Lösung leitet man während 15 Min. einen schwachen, trockenen HCl-Gasstrom. Unter Orangefärbung nimmt die Mischung eine ölige Konsistenz an; die Temperatur steigt dabei bis auf 36° an. Nach dem Abkühlen wird das Öl in 300 ccm Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Eiswasser und anschließend mit eiskalter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Hochvak. über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Man erhält 55 g (79%) einer farblosen, übelriechenden Flüssigkeit vom Sdp._{0,05} 102°.

UV: λ_{max} 287 nm ($\log \epsilon = 4.15$).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (172.3) Ber. C 55.78 H 7.02 S 18.62 Gef. C 55.47 H 7.30 S 18.29

α -[1-Phenylmercapto-äthyliden]- γ -butyrolacton (3b): Aus 32 g (0,25 Mol) **1a** und 35 g (0,32 Mol) *Thiophenol* erhält man nach dem Umkristallisieren aus Chloroform 47 g (80%) farblose, sechseckige Blättchen vom Schmp. 149°.

UV: λ_{max} 283; 206 nm ($\log \epsilon = 4.16$; 4,08).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.3) Ber. C 65.43 H 5.49 S 14.56 Gef. C 65.35 H 5.68 S 14.82

α -[1-(Carboxymethylmercapto)-äthyliden]- γ -butyrolacton (3c): Aus 32 g (0,25 Mol) **1a** und 32 g (0,3 Mol) *Thioglykolsäure* erhält man 39 g (77%) zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 148° (aus Chloroform).

UV: λ_{max} 288; 206 nm ($\log \epsilon = 4.18$; 3,68).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$ (202.2) Ber. C 47.51 H 4.98 S 15.87 Gef. C 47.90 H 4.90 S 15.67

α -[1-(Äthoxycarbonylmethylmercapto)-äthyliden]- γ -butyrolacton (3d): 38,4 g (0,3 Mol) **1a** und 42 g (0,35 Mol) *Thioglykolsäure-äthylester* ergeben (aus Äther/n-Hexan) 51 g (74%) farblose Schuppen vom Schmp. 38,5°.

UV: λ_{max} 282; 205 nm ($\log \epsilon = 4.14$; 3,84).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ (230.3) Ber. C 52.16 H 6.13 S 13.93 Gef. C 51.64 H 6.21 S 14.27

α -[1-Äthylmercapto-äthyliden]- δ -caprolacton (3e): In 78-proz. Ausb. aus **1b** und *Äthylmercaptan*. Sdp._{0,05} 118°.

UV: λ_{max} 288; 205 nm ($\log \epsilon = 4.16$; 3,68).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (200.3) Ber. C 59.97 H 8.05 S 16.01 Gef. C 59.80 H 7.62 S 16.41

α -[1-Äthylmercapto-äthyliden]- δ -thiovalerolacton: 10.0 g (0.05 Mol) α -Acetyl- δ -thiovalerolacton und 6.2 g (0.1 Mol) Äthylmercaptan ergeben 6.5 g (53%) eines gelb gefärbten Öls vom Sdp._{0.02} 118°, das nach längerer Zeit im Kühlschrank teilweise kristallisiert.

UV: λ_{\max} 316 nm (log ϵ = 4.14).

C₉H₁₄OS₂ (202.3) Ber. S 31.70 Gef. S 31.48

γ -Hydroxy- α -[1-äthylmercapto-äthyliden]-buttersäure (5a): 34.4 g (0.2 Mol) 3a erwärmt man mit 22.4 g (0.4 Mol) KOH in 100 ccm Wasser bis zum völligen Lösen, schüttelt die alkalische Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen zweimal mit Äther aus und säuert unter Eiskühlung mit 2n HCl an. Die ausgefallene Carbonsäure wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. 36 g (94%) farblose Nadeln vom Schmp. 110° (aus Chloroform).

UV: λ_{\max} 281; 207 nm (log ϵ = 3.57; 3.98).

C₈H₁₄O₃S (190.2) Ber. C 50.50 H 7.42 S 16.85 Gef. C 50.76 H 7.43 S 16.96

γ -Hydroxy- α -[1-phenylmercapto-äthyliden]-buttersäure (5b): Durch Verseifung von 3b mit wäbr. Kalilauge in 93-proz. Ausb. Farblose Nadeln (aus Äther/n-Hexan) vom Schmp. 127°.

UV: λ_{\max} 280; 206 nm (log ϵ = 4.13; 4.15).

C₁₂H₁₄O₃S (238.3) Ber. C 60.48 H 5.92 S 13.46 Gef. C 60.28 H 5.82 S 14.25

γ -Hydroxy- α -[1-carboxymethylmercapto-äthyliden]-buttersäure (5c): Aus 3c und 3d mit wäbr. Kalilauge in 90-proz. Ausb. Farblose Nadeln (aus Äther/Petroläther) vom Schmp. 126 und 149°. Der zweite Schmelzpunkt ergibt sich durch Bildung von 3c aus 5c.

UV: λ_{\max} 277; 205 nm (log ϵ = 4.13; 3.56).

C₈H₁₂O₅S (220.3) Ber. C 43.63 H 5.49 S 14.56 Gef. C 43.84 H 5.79 S 14.30

δ -Hydroxy- α -[1-äthylmercapto-äthyliden]-capronsäure (5d): Aus 3e mit wäbr. Kalilauge. Ausb. 92%. Farblose Nadeln (aus Chloroform) vom Schmp. 85°.

UV: λ_{\max} 280; 206 nm (log ϵ = 4.12; 4.12).

C₁₀H₁₈O₃S (218.3) Ber. C 55.01 H 8.31 S 14.69 Gef. C 55.32 H 8.47 S 14.51

[116/67]