

Über die Addition von Mercaptoketonen an reaktionsfähige
Doppelbindungen. III¹⁾

Die Reaktionen mit ungesättigten Carbonylverbindungen und Säurederivaten

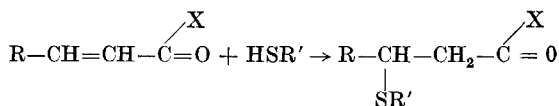
VON KLAUS RÜHLMANN, DOROTHEA HEUCHEL, ULRICH SCHRÄPLER UND
DOROTHEA GRAMER

Inhaltsübersicht

2-Mercaptopentanon-(3) wird an ungesättigte Carbonylverbindungen und Säurederivate angelagert. Die Strukturen der entstehenden α -Ketosulfide werden durch Synthesen der Substanzen auf anderem Wege bewiesen. Besonderheiten der Additionen des 2-Mercaptopentanon-(3) an ungesättigte Säurederivate und Carbonylverbindungen werden diskutiert.

In der ersten und zweiten Mitteilung¹⁾ wurde die Addition des 2-Mercaptopentanon-(3) an Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen untersucht. Diese Arbeiten sollen nun mit der Addition des 2-Mercaptopentanon-(3) an α, β -ungesättigte Säurederivate und Carbonylverbindungen fortgesetzt werden.

In ihrem Verhalten gegenüber Mercaptanen unterscheiden sich die Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen wesentlich von den Olefinen mit isolierten Doppelbindungen. Bei den Reaktionen der α, β -ungesättigten Ketone, Aldehyde und Säurederivate mit Mercaptanen besitzt der Katalysator kaum Einfluß auf die Struktur der entstehenden Sulfide. Sowohl mit ionisch als auch mit radikalisch wirkenden Katalysatoren werden die β -substituierten Addukte erhalten²⁾.



X = H, R, OR und O Metall.

¹⁾ 1. Mitteilung: K. RÜHLMANN, D. GRAMER, D. HEUCHEL u. U. SCHRÄPLER, J. prakt. Chem. im Druck; 2. Mitteilung: K. RÜHLMANN, U. SCHRÄPLER u. D. GRAMER, J. prakt. Chem. im Druck.

²⁾ TH. POSNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 799 (1902); **38**, 646 (1905) u. **40**, 4788 (1907). M. S. KHARASCH u. CH. F. FUCHS, J. org. Chemistry **13**, 97 (1948).

Nur bei einigen Reaktionen von Mercaptanen mit Acrylsäure und Acrylnitril konnten α -substituierte Addukte in geringer Menge neben den β -substituierten isoliert werden³⁾.

Die Addition des 2-Mercaptopentanon-(3) an α,β -ungesättigte Carbonyl- und Säurederivate führte trotz Verwendung verschieden wirkender Katalysatoren stets zu den β -substituierten Addukten.

In Tab. 1 sind zunächst die Reaktionen des 2-Mercaptopentanon-(3) mit α,β -ungesättigten Säurederivaten zusammengestellt. Zum Vergleich sind in die Tabelle auch einige bekannte Reaktionen der gleichen Säurederivate mit Mercaptanen aufgenommen worden.

Die Versuche zeigten, daß eine Addition des 2-Mercaptopentanon-(3) an α,β -ungesättigte Carboxylderivate grundsätzlich möglich ist. Die Ausbeuten an α -Ketosulfiden ausgehend von Acryl- und Crotonsäureestern bestätigten die Feststellung von A. SCHÖBERL und G. LANGE³⁾, daß die unsubstituierte Acrylsäure eine größere Neigung zu Additionen besitzt als ihre Methylhomologen Crotonsäure und Methacrylsäure. Die Anlagerung von 2-Mercaptopentanon-(3) an freie Croton- und Zimtsäure gelang nicht. In Gegenwart von Benzoylperoxyd setzten sich die Reaktionspartner nicht um und mit basischen Katalysatoren wurde das Mercaptoketon entschweifelt⁴⁾. Sehr glatt hingegen reagierte das 2-Mercaptopentanon-(3) mit dem Na-Salz der Crotonsäure⁵⁾. Die Alkalität der wäßrigen Salzlösung reichte offenbar zur Katalysierung der Reaktion aus, während sie noch keine Entschweifung des 2-Mercaptopentanon-(3) bewirkte. Zur Strukturaufklärung wurden die gewonnenen α -Ketothioäther durch unabhängige Synthesen dargestellt.

Die durch Addition des 2-Mercaptopentanon-(3) an α,β -ungesättigte Säurederivate gewonnenen Verbindungen waren gegenüber alkalischen Reagenzien nicht beständig. Hingegen gelang es, in saurem Medium ohne Spaltung der Sulfidbindungen Ester und Nitrile zu verseifen. Auf diese Weise konnte auch das auf anderem Wege nicht zugängliche Addukt aus 2-Mercaptopentanon-(3) und Acrylsäure synthetisiert werden.

In Tab. 2 werden die Additionen des 2-Mercaptopentanon-(3) an α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone beschrieben.

An α,β -ungesättigte Aldehyde oder Ketone ließ sich 2-Mercaptopentanon-(3) bevorzugt mit basischen Katalysatoren anlagern. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition war vor allem bei den ungesättigten Aldehyden so groß, daß die Entschweifung des Mercaptoketons nur in kaum bemerkbarem Maße eintrat. Die Addition des

³⁾ A. SCHÖBERL u. G. LANGE, Liebigs Ann. Chem. **599**, 140 (1956).

⁴⁾ Vgl. F. ASINGER, M. THIEL u. E. PALLAS, Liebigs Ann. Chem. **602**, 37 (1957).

⁵⁾ Vgl. CH. D. HURD u. L. L. GERSHBEIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2328 (1947).

Tabelle 1

Olefin	Mercaptan	Katalysator	Zeit	Temp.	Ausb.*	Addukt
Acrylnitril	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K ₂ CO ₃	3,5 h	0—20°	84%	I**
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K ₂ CO ₃	2,5 h	10—15°	79%	I**
	2-Mercaptopentanon-(3)	ohne	10 h	20°	—	—
	2-Mercaptopentanon-(3)	Benzoylperoxyd Triton B***	2,5 h †	100° 60°	95%	[2-Cyanoäthyl-(1)]- benzylsulfid ⁶⁾
Acrylsäureäthylester	Methylmercaptan	Triton B***	†	—10—0°	74%	[2-Cyanoäthyl-(1)]- methylsulfid ⁶⁾
	n-Decylmercaptan	Na-Äthylat	1,5 h	40—50°	69%	[2-Cyanoäthyl-(1)]- n-decylsulfid ⁷⁾
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K ₂ CO ₃	2 h	20—30°	65%	II**
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K ₂ CO ₃	2,5 h	20—80°	83%	II**
	2-Mercaptopentanon-(3)	Benzoylperoxyd Triton B***	2 h †	80° †	9% 93%	II** [2-Carbäthoxyäthyl-(1)]- äthylsulfid ⁶⁾
	Methylmercaptan	Triton B***	†	†	95%	[2-Carbäthoxyäthyl-(1)]- methylsulfid ⁶⁾
Crotonsäureäthylester	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K ₂ CO ₃	2 h	80°	54%	IV**
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K ₂ CO ₃	5 h	100°	—	††
Zimtsäureäthylester	2-Mercaptopentanon-(3)	Benzoylperoxyd	8 h	190°	29%	VI**
	p-Toluylmercaptan	Piperidin	5 h	100°	gut	[1-Carbäthoxy-2- phenyläthyl-(2)]-p-to- luylsulfid ⁸⁾
Zimtsäuremethylester						

* Die Ausbeuten wurden auf eingesetzte Mercaptoverbindung berechnet.

** Die korrekten Bezeichnungen und die physikalischen Daten der α -Ketoäther sind bei der Beschreibung der Versuche angegeben.

*** Trimethylbenzylammoniumbromid. † nicht angegeben. †† Entschwefelung des 2-Mercaptopentanon-(3)⁴⁾.

⁴⁾ J. L. SZABO u. E. T. STILLER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3667 (1948).

⁷⁾ D. A. SHIRLEY u. J. W. ALSBROOK, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2963 (1951).

⁸⁾ B. H. NICOLET, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1098 (1935).

Tabelle 2

Olefin	Mercaptan	Katalysator	Zeit	Temp.	Ausb.	Addukt
Crotonaldehyd	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K_2CO_3	2 h	15–20°	56%	VII
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K_2CO_3	15 h	bis 90°	73%	VII
	2-Mercaptopentanon-(3)	Benzoylperoxyd	4 h	80°	9,5%	VII** und ***
	2-Mercaptopentanon-(3)	H_2SO_4	2 h	20°	14%	VII** und ***
	Benzylmercaptan	Piperidin	4 h	20–100°	87%	β -Benzylmercaptobutyraldehyd ⁹⁾
Zimtaldehyd	Äthylmercaptan	Triton B††	†	†	30%	β -Äthylmercaptobutyraldehyd ⁶⁾
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K_2CO_3	8 h	100°	35%	VIII** neben †††
	2-Mercaptopentanon-(3)	Benzoylperoxyd	8 h	20°	—	
Benzalacetone	Thioessigsäure	Benzoylperoxyd	†	100°	90%	Thioessigsäure-[1-phenyl-3-oxopropyl-(1)]-ester ¹⁰⁾
	2-Mercaptopentanon-(3)	ohne	8 h	80°	51%	IX**
	2-Mercaptopentanon-(3)	Benzoylperoxyd	3,5 h	80°	47%	IX** neben X**
	2-Mercaptopentanon-(3)	Pyridin	8 h	80°	65%	IX**
	2-Mercaptopentanon-(3)	Na-Äthylat	8 h	80°	8%	IX**
	2-Mercaptopentanon-(3)	H_2SO_4	3 h	80°	11%	X**
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K_2CO_3	6,5 h	80°	4%	X** neben XI**
	2-Mercaptopentanon-(3)	wasserfreies K_2CO_3 und Schwefel	8 h	80°	16%	XI**
	Thioessigsäure	Benzoylperoxyd	†	100°	90%	Thioessigsäure-[1-phenyl-3-oxobutyl-(1)]-ester ¹⁰⁾
	Phenylmercaptan	Piperidin	†	†	†	[1-Phenyl-3-oxobutyl-(1)]-phenylsulfid ¹¹⁾

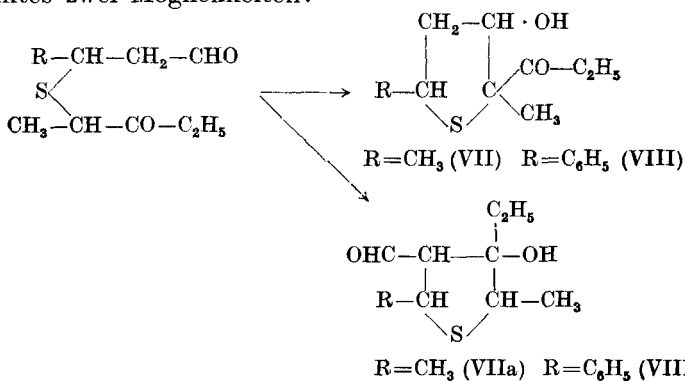
* Die Ausbeuten wurden auf eingesetzte Mercaptoverbindung berechnet.

** Die korrekten Bezeichnungen und die physikalischen Daten der Reaktionsprodukte des 2-Mercaptopentanon-(3) mit α , β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen sind bei der Beschreibung der Versuche angegeben. *** Bildung des Crotonaldehyd-bis-[3-oxopentyl-(2)]-mercaptals.

† nicht angegeben. †† Trimethylbenzylammoniumbromid. ††† Entschwefelung des 2-Mercaptopentanon-(3).

2-Mercaptopentanon-(3) an Crotonaldehyd gelang auch mit radikalisch wirkenden und sauren Katalysatoren. Jedoch waren die Ausbeuten gering und die Entstehung des Adduktes VII verbunden mit der Bildung des Crotonaldehyd-bis-[3-oxopentyl-(2)]-mercaptals.

Für die Addukte aus 2-Mercaptopentanon-(3) und den α,β -unge-sättigten Aldehyden war die Neigung zu Ringschlüssen charakteristisch. Sowohl das aus Crotonaldehyd als auch das aus Zimtaldehyd gewonnene Addukt fiel in Form eines Tetrahydrothiophenderivates an. Für einen solchen Ringschluß sprach, daß sich in jedem der beiden Addukte bei der Bestimmung der Carbonylzahlen nur noch eine Carbonylgruppe nachweisen ließ. Dagegen war in beiden Addukten ein aktives H-Atom pro Molekül enthalten. Auch durch die aufgenommenen IR-Spektren konnte die Anwesenheit der OH-Gruppe bestätigt werden. Die Spektren beider Addukte zeigten eine kräftige Bande zwischen 3470 K und 3530 K, die nur einer teilweise assoziierten OH-Gruppe zugeordnet werden kann¹²). Grundsätzlich bestanden für den Ringschluß des Primäradduktes zwei Möglichkeiten:



Offenbar trat aber der Ringschluß nach VIIa und VIIIa nicht ein. Die Spektren dieser Verbindungen sollten die für die tertiäre Hydroxylgruppe charakteristische Bande bei 1150 K zeigen, die jedoch fehlte. Außerdem sollten sich die Verbindungen VIIa und VIIIa leicht zu den entsprechenden Säuren oxydieren lassen. Alle Oxydationsversuche aber verliefen ohne Erfolg. Diese Ergebnisse sprachen dafür, daß für die Reaktionsprodukte des 2-Mercaptopentanon-(3) mit Croton- und Zimtaldehyd die Strukturen VII bzw. VIII zutreffen.

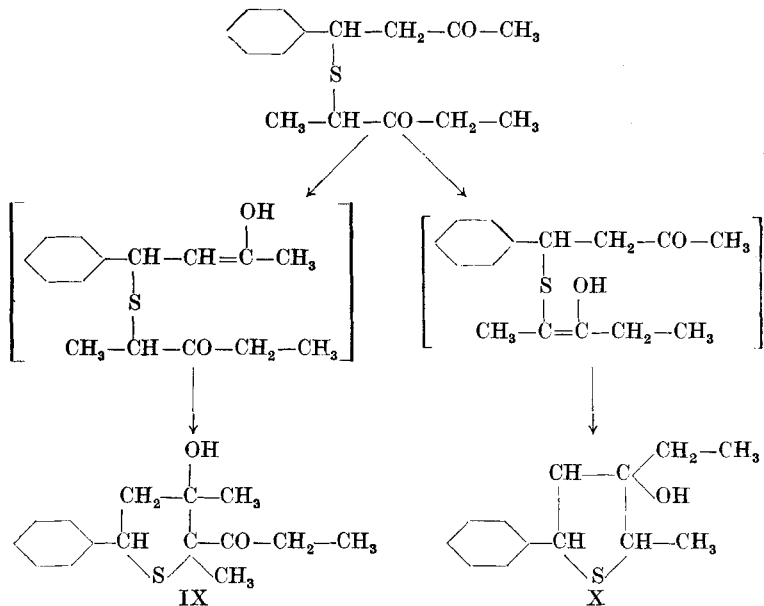
⁹) J. R. CATCH, A. H. COOK, A. R. GRAHAM u. Sir I. HEILBRON, J. chem. Soc. (London) 1947, 1609.

¹⁰) R. BROWN, W. E. JONES u. A. R. PINDER, J. chem. Soc. (London) 1951, 2123.

¹¹) S. RUHEMAN, J. chem. Soc. (London) 87, 17 (1905).

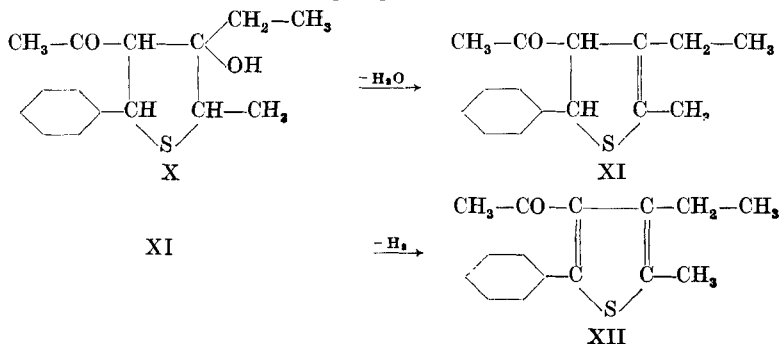
¹²) Vgl. L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Dr. D. Steinkopf, Darmstadt 1955.

Die Strukturen der Addukte aus 2-Mercaptopentanon-(3) und Benzalacetone konnten nicht sicher bewiesen werden. Wahrscheinlich verlief auch hier die Addition so, daß die SR-Gruppe in β -Stellung zur Carbonylgruppe eintrat. Die Synthese eines β -Sulfides aber war nicht möglich. Jedoch konnte aus dem Na-Salz des 1-Phenyl-2-mercaptobutanon-(3) und 2-Chlorpentanon-(3) die dem α -Addukt entsprechende Verbindung (XIII) synthetisiert werden. Sie enthielt keinen aktiven Wasserstoff und gab die für zwei Carbonylgruppen pro Molekül berechnete CO-Zahl. Die Additionsprodukte hingegen unterlagen wie die aus den Aldehyden gewonnenen Anlagerungsverbindungen der Ringschlußreaktion. Auch hier zeigte die CO-Zahl nur noch eine CO-Gruppe pro Molekül an, und gleichzeitig konnte aktiver Wasserstoff nachgewiesen werden. Die Produkte mit den Schmelzpunkten 99° und 128° unterscheiden sich wahrscheinlich durch die Richtung des Ringschlusses.



Der in Gegenwart von Kaliumcarbonat entstehende Stoff vom Schmelzpunkt 192° wurde durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus einem der Primäraddukte IX oder X gebildet. Da eine Dehydrierung mit Schwefel zu dem 2-Methyl-3-äthyl-4-acetyl-5-phenylthiophen (XII) möglich war, sollte die bei 192° schmelzende Verbindung die Struktur eines 2-Methyl-3-äthyl-4-acetyl-5-phenyl-4,5-dihydrothiophens (XI), das nur aus X entstanden sein kann, besitzen. Da in Gegenwart von Kaliumcarbonat bei kürzeren Reaktionszeiten die Substanz vom Schmelzpunkt 128° und XI nebeneinander entstanden, während bei längeren Reak-

tionszeiten nur XI isolierbar war, sollte für die Substanz vom Schmelzpunkt 128° die Struktur X festgelegt werden können.



Die Substanz vom Schmelzpunkt 99° würde demnach Struktur IX besitzen.

Beschreibung der Versuche

Die Ausbeuten der Additionsreaktionen sind auf eingesetztes 2-Mercaptopentanon-(3) berechnet.

Das 2-Mercaptopentanon-(3) wurde nach F. ASINGER, M. THIEL und E. PALLAS gewonnen⁴⁾.

[2-Cyanoäthyl-(1)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (I)

A. Aus Acrylnitril und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 35,4 g (0,67 Mol) Acrylnitril wurden zu 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 3,3 g K_2CO_3 in 65 ml Benzol während einer Stunde bei 0° bis 10° zugetropft, das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, filtriert und destilliert. Es wurden 47,7 g (84%) I vom Kp.₂ $119-123^\circ$ erhalten.

II: 17,7 g (0,33 Mol) Acrylnitril wurden zu 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 3,3 g K_2CO_3 in 65 ml Benzol während einer Stunde bei $10-15^\circ$ zugetropft. Bei der gleichen Temperatur wurde die Mischung noch $1\frac{1}{2}$ Stunde gerührt, filtriert und destilliert. Es wurden 45 g (79%) I vom Kp.₂ $119-121^\circ$ gewonnen.

III: Zu 29,5 g (0,25 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) in 50 ml Benzol wurden unter Rühren 14,3 g (0,25 Mol) Acrylnitril zugetropft. Nach 10stündigem Stehen bei 20° wurde destilliert. Es fand kein Umsatz statt.

IV: Zu 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 500 mg Benzoylperoxyd in 50 ml Benzol wurden 17,7 g (0,33 Mol) Acrylnitril zugesetzt. Das Gemisch wurde $2\frac{1}{2}$ Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt und destilliert. Es hatte kein Umsatz stattgefunden.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NOS}$ (171,25) ber.: C 56,11; H 7,65; N 8,18; S 18,72;
gef.: C 55,96; H 7,68; N 8,22; S 18,50.

Mol.-Gew. gef.: 167 (Benzol) $n_D^{19,5}$ 1,4948 d_4^{20} 1,068.

CO-Zahl ber.: 327; gef.: 304.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Kristalle vom Schmp. 70° (Äthanol).

B. Aus β -Brompropionitril und 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 4,73 g (0,21 Gr.-Atom) Natrium in 110 ml absolutem Äthanol wurden 24,3 g (0,21 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und danach 27,5 g (0,21 Mol) β -Brompropionitril

unter Rühren zugetropft. Das Gemisch wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunde gerührt, mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Schicht destilliert. 15 g (43%) I vom Kp.₂ 121° wurden auf diese Weise gewonnen.

$C_8H_{13}NOS$ (171,25) ber.: C 56,11; H 7,65; N 8,18; S 18,72;
gef.: C 56,10; H 7,46; N 8,21; S 18,60.

Mol.-Gew. gef.: 177 (Benzol) n_D^{21} 1,4910 d_4^{20} 1,057.

CO-Zahl ber.: 327; gef.: 327.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln vom Schmp. 70° (Äthanol) Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IA: 70°.

[1-Carbäthoxyäthyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (II)

A. Aus Acrylsäureäthylester und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: Zu 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 3,3 g wasserfreiem K_2CO_3 in 50 ml Benzol wurden 33,3 g (0,33 Mol) Acrylsäureäthylester während einer Stunde bei 20–30° zugetropft. Das Gemisch wurde noch eine Stunde bei 20° gerührt, filtriert und destilliert. 47 g (65%) II vom Kp.₁ 112–113° konnten gewonnen werden.

II: Die gleichen Mengen wie bei I wurden nach der Zugabe des Acrylsäureäthylesters noch $1\frac{1}{2}$ Stunde bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt und ergaben 83% II.

III: Ein viertelmolarer Ansatz mit 400 mg Benzoylperoxyd in 50 ml Benzol gab nach 2stündigem Erhitzen bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels nur 5 g (9%) II vom Kp.₁ 113°.

$C_{10}H_{18}O_3S$ (218,30) ber.: C 55,01; H 8,31; S 14,69;
gef.: C 54,85; H 8,10; S 14,99.

Mol.-Gew. gef.: 218 (Dioxan) n_D^{16} 1,4772 d_4^{20} 1,066.

CO-Zahl ber.: 257; gef.: 226.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Kristalle vom Schmp. 54° (Äthanol).

B. Aus β -Brompropionsäureäthylester und 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 5,75 g (0,25 Gr.-Atom) Natrium in 120 ml absolutem Äthanol wurden unter Rühren 29,5 g (0,25 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und danach 45,3 g (0,25 Mol) β -Brompropionsäureäthylester langsam zugetropft und noch eine Stunde weitergerührt. Das Gemisch wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Schicht destilliert. 27 g (50%) II vom Kp.₁ 113° wurden isoliert.

$C_{10}H_{18}O_3S$ (218,30) ber.: C 55,01; H 8,31; S 14,69;
gef.: C 54,71; H 8,13; S 14,47.

Mol.-Gew. gef.: 221 (Benzol) n_D^{20} 1,4723 d_4^{20} 1,053.

CO-Zahl ber.: 257; gef.: 257.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Kristalle vom Schmp. 54° (Äthanol).

Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IIA: 54°.

[1-Carboxyäthyl-(2)]-[3-oxopentyl-(3)]-sulfid (III)

A. Durch saure Verseifung von I

63 g (0,37 Mol) I wurden in 450 ml Eisessig und 450 ml konz. Salzsäure 9 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt, das Gemisch auf 100 ml im Vakuum eingedunstet, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung destilliert. 34 g (49%) III gingen als viskoses Öl beim Kp._{0,5} 142° über.

$C_8H_{14}O_3S$ (190,25) ber.: C 50,50; H 7,42; S 16,85;
gef.: C 50,35; H 7,22; S 16,48.

Mol.-Gew. gef.: 187 (Dioxan) n_D^{22} 1,4960 d_4^{20} 1,136.

CO-Zahl ber.: 294 Säurezahl 99%
gef.: 294.

B. Durch saure Verseifung von II

73 g (0,33 Mol) II wurden mit 400 ml Eisessig und 400 ml on . Salzsäure wie unter A beschrieben behandelt. Es wurden 29 g (46%) III vom $Kp_{0,5}$ 141,5° isoliert.

$C_8H_{14}O_3S$ (190,25) ber.: C 50,50; H 7,42; S 16,85;
gef.: C 50,46; H 7,46; S 16,72.

Mol.-Gew. gef.: 195 (Eisessig) $n_D^{21,5}$ 1,4964 d_4^{20} 1,140.

CO-Zahl ber.: 294 Säurezahl 100%
gef.: 294.

[1-Carbäthoxypropyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (IV)

A. Aus Crotonsäureäthylester mit 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 18,2 g (0,15 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 1,54 g wasserfreiem K_2CO_3 in 30 ml Benzol wurden während einer halben Stunde 17,5 g (0,15 Mol) Crotonsäureäthylester zutropft, noch 1½ Stunde bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt, filtriert und destilliert. 19 g (54%) IV gingen beim $Kp_{0,5}$ 98° über.

$C_{11}H_{20}O_3S$ (232,33) ber.: C 56,86; H 8,68; S 13,80;
gef.: C 56,68; H 8,77; S 13,75.

Mol.-Gew. gef.: 238 (Benzol) n_D^{21} 1,4762 d_4^{20} 1,054.

CO-Zahl ber.: 242; gef.: 126.

B. Aus β -Brombuttersäureäthylester und 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 6,3 g (0,27 Gr.-Atom) Natrium in 150 ml absolutem Äthanol wurden 32,4 g (0,27 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und danach 53,5 g (0,27 Mol) β -Brombuttersäureäthylester getropft. Das Gemisch wurde 1–2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, filtriert und destilliert. 37 g (58%) IV vom $Kp_{0,5}$ 98° wurden erhalten.

$C_{11}H_{20}O_3S$ (232,33) ber.: C 56,86; H 8,68; S 13,80;
gef.: C 56,60; H 8,66; S 13,55.

Mol.-Gew. gef.: 220 (Dioxan) $n_D^{21,5}$ 1,4749 d_4^{20} 1,049.

CO-Zahl ber.: 242; gef.: 181.

[1-Carboxypropyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (V)

A. Aus Na-Crotonat und 2-Mercaptopentanon-(3)

54 g (0,5 Mol) Natriumcrotonat in 100 ml Wasser und 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) wurden unter intensivem Rühren 6 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Dabei wurde die Mischung homogen. Das Wasser wurde im Vakuum abdestilliert und der kristalline Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, das Gemisch

ausgeäthert und die ätherische Schicht destilliert. 41 g (43%) V vom Kp.₃ 158–160° wurden als hellgelbe, hochviskose Flüssigkeit gewonnen.

$C_9H_{16}O_3S$ (204,28) ber.: C 52,91; H 7,90; S 15,69;
gef.: C 52,99; H 7,90; S 15,78.

Mol.-Gew. gef.: 205 (Dioxan).

B. Durch saure Verseifung von IV

40 g (0,17 Mol) IV wurden in 260 ml Eisessig und 260 ml konz. Salzsäure 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde auf 100 ml eingedampft und mit Äther extrahiert. Die Destillation der Ätherschicht ergab 18 g (52%) V vom Kp.₃ 157–160°.

$C_9H_{16}O_3S$ (204,28) ber.: C 52,91; H 7,90; S 15,69;
gef.: C 52,93; H 7,63; S 15,47.

Mol.-Gew. gef.: 202 (Dioxan).

[1-Carbäthoxy-2-phenyläthyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (VI)

I: 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 58,7 g (0,33 Mol) Zimtsäureäthylester und 4,6 g K_2CO_3 in 66 ml Benzol wurden 5 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach Filtration wurde eine gelbe Lösung erhalten, die sich beim Versuch der Destillation unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzte. 90% des eingesetzten Zimtsäureesters konnten zurückgewonnen werden.

II: 39,4 g (0,33 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 58,7 g (0,33 Mol) Zimtsäureäthylester und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 8 Stunden auf siedendem Wasserbad erhitzt und anschließend destilliert. Die Hauptmenge ging beim Kp.₁ 148–150° über und erstarrte zu farblosen Nadeln vom Schmp. 67–68° (Benzin). Die 28 g VI entsprechen einer Ausbeute von 79%.

$C_{16}H_{22}O_3S$ (294,42) ber.: C 65,27; H 7,53; S 10,85;
gef.: C 65,17; H 7,63; S 11,06.

2,5-Dimethyl-2-propionyl-3-hydroxy-tetrahydrothiophen (VII)

A. Aus Crotonaldehyd und 2-Mercaptopentanon-(3)

I: 17,5 g (0,25 Mol) Crotonaldehyd wurden unter Kühlen während einer Stunde zu 29,5 g (0,25 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 2,5 g wasserfreiem K_2CO_3 in 50 ml Benzol getropft, das Gemisch noch eine Stunde bei 15–20° gerührt, filtriert und destilliert. 26,5 g (56%) VII vom Kp.₁₃ 128° wurden erhalten.

II: Die gleichen Mengen wie bei I wurden, ohne zu kühlen, zusammengegeben. Die Temperatur stieg auf 90°. Nach 15 Stunden wurde der Katalysator abfiltriert und die Flüssigkeit destilliert. Die Ausbeute an VII vom Kp.₁₃ 127–128° betrug 73%.

III: Zu 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 800 mg Benzoylperoxyd in 60 ml Benzol wurden 35 g (0,5 Mol) Crotonaldehyd getropft und die Mischung 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Destillation ergab neben 30 g Crotonaldehyd-bis-[3-oxopentyl-(2)]-mercaptal 9 g (9,5%) VII vom Kp.₁₃ 128°.

IV: Zu 211 g (3 Mol) Crotonaldehyd und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure in 150 ml Äther wurden unter Rühren 354 g (3 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) zugetropft, das Gemisch 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, getrocknet und destilliert. Neben 246 g Cro-

tonaldehyd-bis-[3-oxopentyl-(2)]-mercaptal wurden 80 g (14%) VII vom Kp.₁₃ 128° gewonnen.

$C_9H_{16}O_2S$ (188,28) ber.: C 57,41; H 8,57; S 17,02;
gef.: C 57,40; H 8,39; S 17,10.

Mol.-Gew. gef.: 202 (Benzol) n_D^{20} 1,5053 d_4^{20} 1,086.
CO-Zahl ber.: 298; gef.: 330.

B. Aus β -Chlorbutyraldehyd und 2-Mercaptopentanon-(3)

Zu 11,5 g (0,5 Gr.-Atom) Natrium in 170 ml absolutem Äthanol wurden unter Rühren und Eiskühlung 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und danach 53 g (0,5 Mol) β -Chlorbutyraldehyd langsam zugetropft. Das Gemisch wurde noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Schicht destilliert. Kp.₁₄ 130–132° 46,5 g (50%).

$C_9H_{16}O_2S$ (188,28) ber.: C 57,41; H 8,57; S 17,02;
gef.: C 57,40; H 8,34; S 17,02.

Mol.-Gew. gef.: 199 (Benzol) n_D^{20} 1,5050 d_4^{20} 1,088.
CO-Zahl ber.: 298; gef.: 298.

2-Methyl-2-propionyl-3-hydroxy-5-phenyl-tetrahydrothiophen (VIII)

I: Aus 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 66 g (0,5 Mol) Zimtaldehyd und 2,3 g wasserfreiem K_2CO_3 wurden durch 8stündiges Erhitzen auf siedendem Wasserbad, Verdünnen mit Benzol, Filtration und Destillation beim Kp._{0,5-1} 130–160° 43,7 g (35%) VIII, das farblose Nadeln vom Schmp. 105–106° (Benzin) bildete, gewonnen. Bei der Destillation trat Schwefelwasserstoffentwicklung auf.

II: 59 g (0,5 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3), 66 g (0,5 Mol) Zimtaldehyd und 500 mg Benzoylperoxyd wurden 8 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Es fand kein Umsatz statt.

$C_{14}H_{18}O_2S$ (250,34) ber.: C 67,16; H 7,24; S 12,80;
gef.: C 67,02; H 7,39; S 13,00.

Mol.-Gew. gef.: 251 (Benzol) CO-Zahl ber.: 111,9 akt. H ber.: 0,40;
gef.: 116,7 gef.: 0,39.

Benzalacetone und 2-Mercaptopentanon-(3)

Es wurde jeweils mit 37 g (0,25 Mol) Benzalacetone, 29,5 g (0,25 Mol) 2-Mercaptopentanon-(3) und 50 ml Benzol gearbeitet. Die erste Reaktion lief ohne Katalysatorzusatz. Für die verschiedenen mit einem Katalysator durchgeführten Reaktionen wurden zugesetzt: 0,25 g Benzoylperoxyd, 2 Tropfen Pyridin, 0,1 g Na-Äthylat, 1 Tropfen konz. Schwefelsäure, 1,5 g K_2CO_3 oder 1,5 g K_2CO_3 und 1,5 g Schwefel. Die Reaktionszeiten und -temperaturen sowie die Ausbeuten an den Substanzen IX, X und XI sind in Tab. 2 angegeben.

2,3-Dimethyl-2-propionyl-3-hydroxy-5-phenyl-tetrahydrothiophen (IX)

$C_{15}H_{20}O_2S$ (264,37) ber.: C 68,14; H 7,63; S 12,13;
gef.: C 68,23; H 7,68; S 12,50.

Schmp. 99° Mol.-Gew. gef.: 266 (Benzol) ein akt. H pro Molekül.

CO-Zahl ber.: 212,5; gef.: 212.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadeln vom Schmp. 167° (Äthanol).

2-Methyl-3-äthyl-3-hydroxy-4-acetyl-5-phenyl-tetrahydrothiophen (X)

$C_{15}H_{20}O_2S$ (264,37) ber.: C 68,14; H 7,63; S 12,13;

gef.: C 68,10; H 7,66; S 12,37.

Schmp. 128° Mol.-Gew. gef.: 269 (Benzol) ein akt. H pro Molekül.

CO-Zahl ber.: 212,5; gef.: 207.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Blättchen vom Schmp. 162° (Äthanol).

Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von IX: 147–150°

2-Methyl-3-äthyl-4-acetyl-5-phenyl-4,5-dihydrothiophen (XI)

$C_{15}H_{18}OS$ (246,35) ber.: C 73,13; H 7,36; S 13,01;

gef.: C 73,34; H 7,15; S 13,55.

Schmp. 192° Mol.-Gew. gef.: 243 (Dioxan) CO-Zahl ber.: 228; gef.: 224.

2-Methyl-3-äthyl-4-acetyl-5-phenyl-thiophen (XII)

1 g XI wurde mit 1 g Schwefel in 50 ml Xylol 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Stehen über Nacht kristallisierten 0,55 g (55%) XII vom Schmp. 195–196° aus.

$C_{15}H_{16}OS$ (244,34) ber.: C 73,73; H 6,60; S 13,12;

gef.: C 73,64; H 6,88; S 13,10.

[1-Phenyl-3-oxobutyl-(2)]-[3-oxopentyl-(2)]-sulfid (XIII)

In eine Lösung von 4 g Natrium in 200 ml absolutem Äthanol wurde 2 Stunden lang bei -15° H_2S eingeleitet und danach 32 g 1-Phenyl-2-chlorbutanon-(3) in 100 ml Äther zuge-
tropft. In die Mischung wurde bei langsamem Erwärmen auf 0° noch 2 Stunden H_2S
eingeleitet, durch Evakuieren der Überschuß H_2S entfernt, 4 g Natrium in 200 ml abso-
lutem Äthanol zugesetzt, 21,2 g 2-Chlorpentanon-(3) zuge-
tropft und die Mischung über
Nacht stehen gelassen. Dann wurde filtriert und destilliert. 13,2 g (28%) XIII gingen
beim $Kp_{0,01}$ 144–148° über.

$C_{15}H_{20}O_2S$ (264,37) ber.: C 68,14; H 7,63; S 12,13;

gef.: C 68,85; H 7,76; S 12,25.

Mol.-Gew. gef.: 245 (Benzol) n_D^{20} 1,5463 d_4^{20} 1,0948.

CO-Zahl ber.: 425; gef.: 410.

*Halle (Saale), Justus-von-Liebig-Institute der Martin-Luther-Univer-
sität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Oktober 1959.