

ACETESSIGSÄURE-DITHIOKETALE

Heinrich Hauptmann und Aurora Catharina Giora¹

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras da Universidade de São Paulo, Brasil

(Received 7 April 1960)

ACETESSIGSÄURE-DITHIOKETALE sind, abgesehen der β,β -Bis-[carboxy-methylthio]-buttersäure die durch vorsichtige Verseifung ihres Äthylesters dargestellt worden ist,² in reiner Form nicht bekannt.³ An ihrer Stelle wurden stets die zuerst von Baumann⁴ beschriebenen, am Schwefel substituierten β -Mercaptocrotonsäuren erhalten. Es gelingt jedoch leicht, diese Verbindungen durch Anlagerung von Mercaptanen in Gegenwart von Piperidin und Pyridin⁵ in Acetessigsäure-dithioketale überzuführen.

Auch die Verseifung der Acetessigester-dithioketale mit maximal 1,2 Äquivalenten Alkali führt ohne Mercaptanabspaltung zu den Dithioketalen der freien Säure. Die Verseifung der Carbäthoxygruppe läuft also unter diesen Bedingungen mit weit grösserer Geschwindigkeit ab als die Eliminierungsreaktion, sodass sie beendet ist, ehe letztere merkbar wird.

¹ Aus der "Tese de doutoramento" von A.C. Giora, São Paulo (1960).

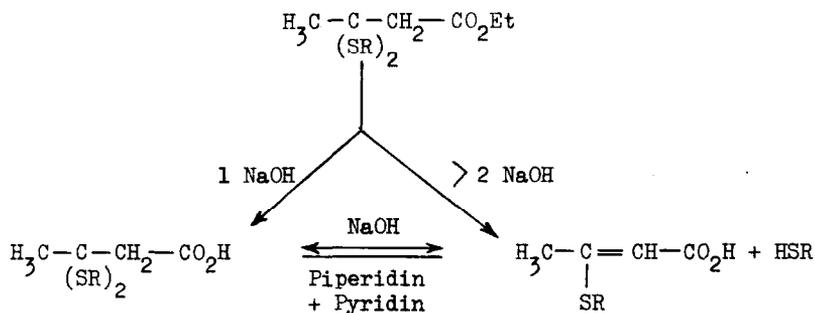
² B. Holmberg, J. Prakt. Chem. (2) 135, 57 (1932).

³ Th. Posner, Ber. 32, 2801 (1899); 34, 2643 (1901).

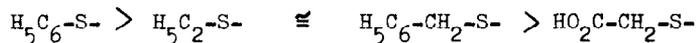
⁴ R. Escales und E. Baumann, Ber. 19, 1787 (1886).

⁵ S. Ruhemann, J. Chem. Soc. 77, 1120 (1900); H. Fiesselmann, Ber. 87, 835, 841 (1954); B. Wladislaw, Chem. & Ind. 263 (1957).

Die Acetessigsäure-dithioketale, von denen einige in der Tabelle aufgeführt sind, sind kristallisierte, in reinem Zustand beständige Verbindungen; die von Säuren bereits bei Zimmertemperatur langsam zersetzt werden.



Erhitzt man sie in alkalischer Lösung, so wird ein Mol Mercaptan abgespalten, und es entstehen β -Alkylthio- bzw. β -Arylthio-crotonsäuren. Aus gemischten Dithioketalen, z.B. aus der β -Äthylthio- β -phenylthio-buttersäure, wird in der Regel ein Mercaptan bevorzugt abgespalten, wobei die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse folgende Sequenz hinsichtlich der Geschwindigkeit der Abspaltung erkennen lassen:



Wenn man von Thioglykolsäure enthaltenden Dithioketalen ausgeht, so erhält man die β -Carboxymethylthio-crotonsäure allerdings nur in verhältnismässig geringer Ausbeute, da im Einklang mit Fiesselmanns Beobachtungen⁶ hauptsächlich Ringschluss zur 3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure vom Schm. 122° eintritt, die zur Identifizierung in ihren bekannten Methyl ester⁷

⁶ H. Fiesselmann und G. Pfeiffer, Ber. 87, 848 (1954).

⁷ H. Fiesselmann und F. Thoma, Ber. 89, 1907 (1956), s.a.D.B.P. 1.020.641; Chem. Abstr. 54, 2357b (1960).

vom Schm. 51° übergeführt wurde.

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{RS} \quad \text{SR}' \end{array} \xrightarrow{\text{NaOH}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{SR} \end{array}$										
R	R'	Schmp	Ausb %	% S ber gef		Aqu. ber	Gew. gef	R	Schmp	Ausb %
Ät	Ät	68°	70	30,76	30,52	208	208	Ät ⁸	91°	92
Ph	Ph	76°	30	21,05	21,22	304	304	Ph ⁴	142°	75
Bz	Bz	82°	50	19,27	18,87	332	332	Bz ⁹	130°	88
Ät	Ph	65°	60	25,00	25,27	256	250	Ät	91°	80
Ät	Bz	84°	65	23,70	23,40	270	270	Ät +	91°	30
Ät	Cbmet	95°	60	26,88	26,74	119	118	Bz Cbmet	130° 157-158°	45 15 *

Ät = Äthyl, Ph = Phenyl, Bz = Benzyl, Cbmet = Carboxymethyl

* Neben 53% 3-Hydroxy-5-methyl-2-thiophencarbonsäure.

Dithioketale des Acetessigesters zeigen, wenn sie mit einem grösseren Überschuss an Alkali verseift werden, ein völlig analoges Verhalten.

Einige kürzlich erschienene Veröffentlichungen haben sich mit der "Festigkeit" der Kohlenstoff-Schwefel Bindung in Thioäthern und verwandten Verbindungen befasst,¹⁰ wobei Knunyants auch Dithioketale des Acetessigsäureamids in den Bereich seiner Untersuchungen einbezogen hat.

Die gemischten Thioketale der Acetessigsäure bzw. ihres Esters erlauben

⁸ W. Autenrieth, Liebigs Ann. 254, 234 (1889).

⁹ W. Autenrieth, Ber. 29, 1639 (1896).

¹⁰ I.L. Knunyants und N.P. Gambaryan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk 1219 (1958); Chem. Abstr. 53, 4193d (1959). M. Kulka, Canad. J. Chem. 37, 325 (1959); Chem. Abstr. 53, 21765d (1959). K.J. Morgan, J. Chem. Soc. 3502 (1959).

also den direkten Vergleich verschiedener Alkyl- oder Arylmercaptogruppen, hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit der sie von demselben Kohlenstoff abgespalten werden und zeigen somit den Einfluss der am Schwefel haftenden Substituenten auf die "Festigkeit" der Kohlenstoff-Schwefel Bindung. Da diese wahrscheinlich von den Reaktionsbedingungen abhängt ist beabsichtigt, das Verhalten einer Reihe von geeigneten Verbindungen dieses Typs bei Eliminierungsreaktion unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen.

Wir danken der Rockefeller Foundation, New York, und dem Conselho Nacional de Pesquisas, Rio de Janeiro, für die materielle Unterstützung dieser Arbeit, letzterem ausserdem für ein Stipendium für A.C.G.