

HETEROCYCLEN DURCH ABFANGREAKTION AN GEÖFFNETEN
ACYL-LACTONEN, 3. Mitteilung ¹⁾:

4 (3-MERCAPTO-PROPYL)- UND 4 (2-MERCAPTO-ÄTHYL) -
PYRAZOLONE-5 AUS α -ACYL- γ - UND δ -THIOLLACTONEN

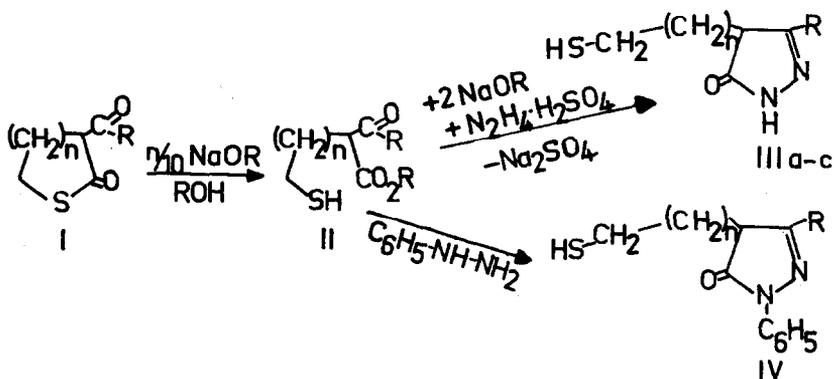
H. Wamhoff und F. Korte

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn / Deutschland

(Received 14 June 1966)

Öffnet man α -Acyl-lactone basenkatalysiert in Gegenwart von Abfangbasen, wie z. B. geminalen Diaminen, Hydroxylamin und Hydrazin, so erhält man Heterocyclen (Pyrimidine, Isoxazolone-5 und Pyrazolone-5) ¹⁻⁴⁾. Im Rahmen dieser Arbeiten haben wir auch Abfangreaktionen basenkatalytisch geöffneter α -Acyl- γ - und δ -thiollactone mit Hydrazin und Phenylhydrazin untersucht.

Durch Verrühren von Hydrazin-sulfat in einer alkoholischen Natriumäthylat-Lösung wird das benötigte Hydrazin in situ erzeugt. Man versetzt mit der molaren Menge α -Acyl-thiollacton und erhitzt 24 Stdn. zum Sieden. Ein kleiner Überschuß an Natriumäthylat genügt dabei als Ringöffnungs-Katalysator.



Aus α -Cyano-thiollactonen erhält man durch die zu schwach ausgebildete Nucleophilie des Hydrazins ⁵⁾ keine Abfangprodukte. Hydroxylamin reagiert mit keinem der verwendeten α -Acyl-thiollactone.

In der folgenden TABELLE sind die erhaltenen Pyrazolone ⁶⁾ aufgeführt:

TABELLE I

Nr.	Verbindung	Ausb. %	Schmp.	UV: λ_{max}	log ϵ
III a	4 (3-Mercapto-propyl)-3-methyl-pyrazolon-5	35,5	231-3 ^o	249	3.71
III b	4 (3-Mercapto-propyl)-3-phenyl-pyrazolon-5	46	176-8 ^o	248	4.15
III c	4 (2-Mercapto-äthyl)-3-methyl-pyrazolon-5	48	216-8 ^o	248.5	3.80
IV	4 (3-Mercapto-propyl)-1.3-diphenyl-pyrazolon-5	51	194-8 ^o	269 244 207	4.09 4.09 4.34

Die Strukturen dieser Verbindungen werden durch IR- und NMR-Spektren gestützt. Die Pyrazolone-5 liegen weitgehend in der tautomeren

Enolform vor ⁷⁾. Dabei bilden sich starke intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen einem Stickstoff und der enolischen Hydroxygruppe aus ⁸⁾, die im IR-Spektrum eine breite Absorptionsbande zwischen 3500 und 2300/cm verursachen. Die NH- und CH-Valenzbanden werden dabei weitgehend überlagert. Die im Bereich von 1500 - 1600/cm beobachteten Ringschwingungen sind in TABELLE II zusammengestellt. Da die Substanzen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind, wurden sie in Dimethylsulfoxid (DMSO) ⁹⁾ gelöst oder fest in KBr spektroskopiert.

TABELLE II

Verbindung	Lösungsmittel	Ringschwingungen /cm		
III a	KBr	1615	1580	1540
	DMSO	1600	1505	
III b	KBr	1590	1555	1520
	DMSO	1590	1500	
III c	KBr	1615	1570	1540
	DMSO	1600	1505	
IV	KBr	1590	1520	
	DMSO	1600	1510	

Auch die NMR-Spektren zeigen, daß die Pyrazolone-5 weitgehend in der tautomeren Enolform vorliegen (siehe TABELLE III).

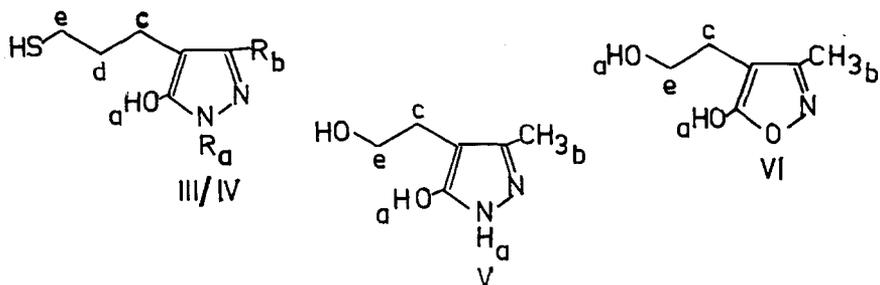
Einmal treten die Signale der Methylengruppe H_c an der Stelle auf,

die für allylische Protonen charakteristisch ist. Andererseits zeigt die Aufspaltung in Triplets, daß nur Kopplung mit der Methylengruppe H_d bzw. H_e bei V und VI eintritt und daß sich am Kohlenstoffatom 4 kein weiteres aufspaltendes Proton befindet. Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir diese Verbindungen in der folgenden Abbildung in den Grenzformeln III - VI dargestellt. Der TABELLE wurden zum Vergleich die Meßdaten der schon kürzlich ¹⁾ beschriebenen Verbindungen V und VI zugefügt. (Zur Aufnahme diente ein Varian A-60-Spektrometer. Die Signalwerte beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standard mit $\tau = 10$).

TABELLE III

Subst.	LM	H_a	H_b	H_c	H_d	H_e
III a	Pyridin	-1.35	7.8 s	7.35-55 ⁺	7.7-8.15 m	7.2-7.4 ⁺ (\pm 5 Hz)
III b	Pyridin	-2.2	-	7.4 t ($J_{cd} = 6$ Hz)	7.68-8.0 m	7.05 t ($J_{ed} = 7$ Hz)
	DMSO	-	2.4 - 2.6 m	-	-	-
IV	Pyridin	-	-	7.48 t ($J_{cd} = 7$ Hz)	7.95-9.2 m	7.24 t ($J_{ed} = 7$ Hz)
	DMSO	2.5-3.0 m, s, H_a	-	-	-	-
V	Pyridin	0.2	7.75 s	7.0 t ($J_{ce} = 7$ Hz)	-	5.82 t ($J_{ed} = 7$ Hz)
VI	Pyridin	0.24	7.78 s	7.35 t ($J_{ce} = 7$ Hz)	-	6.0 t ($J_{ed} = 7$ Hz)

+ Die Signale der Protonen H_c und H_e überlagern sich gegenseitig.
s = Singulett, m = Multiplett, t = Triplett.



Wir danken Fräulein H. Zinn und Herrn W. Pinske für die Mithilfe bei der Durchführung der Versuche, Herrn H. Lander für die Aufnahme der NMR-Spektren und der Stiftung Volkswagenwerk für eine Sachbeihilfe.

Literatur

- 1) II. Mitteilung: H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber., im Druck.
- 2) H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. 99, 872 (1966).
- 3) A. Schrage und G.H. Hitchings, J.org.Chemistry 16, 1153 (1951).
- 4) K.A. Tschikwadse und O.J. Magidson, Zh. Obshch. Khim. 34, (8), 2577 (1964), C.A. 61, 14669 (1964).
- 5) Die bei unseren Versuchen ermittelte Reihe fallender Nucleophilie lautet: Guanidin > Acetamidin > Thioharnstoff > Harnstoff > Hydrazin > Phenylhydrazin > Hydroxylamin.
- 6) Von allen aufgeführten Verbindungen liegen den Summenformeln entsprechende Analysenergebnisse vor.
- 7) A.R. Katritzky und F.W. Maine, Tetrahedron (London) 20, 299 (1964) und dort zitierte Literatur.
- 8) S. Refn, Spectrochim. Acta 17, 40 (1961).
- 9) W.K. Thompson, J. chem. Soc. (London) 1962, 617.