

Hochdruckreaktionen IV¹

VERHALTEN VON THIOLACTONEN UNTER HOHEN DRUCKEN

R. Proetzsch, D. Bieniek und F. Korte

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, und
 Institut für ökologische Chemie Schloß Birlinghoven

(Received in Germany 13 December 1971; received in UK for publication 10 January 1972)

Im Rahmen unserer Arbeiten über das Verhalten von Lactonen und Lactamen bei hohen Drucken¹⁻³⁾ wurden entsprechende Untersuchungen an Thiolactonen durchgeführt.

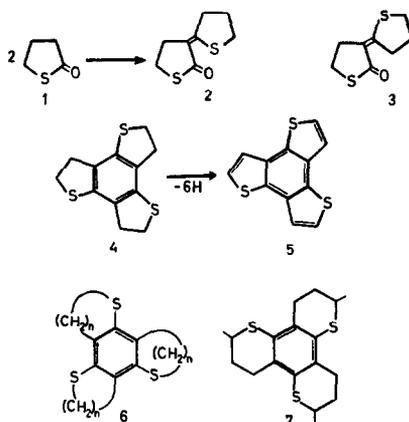
Die Reaktionen werden bei Drucken um 15 - 20 kbar (1 kbar = 987 atm) und Temperaturen um 170° - 200°C in einer früher von uns beschriebenen Apparatur durchgeführt⁴⁾. Das Volumen des Reaktionsraumes beträgt 3,2 ml.

Während Lactone und Lactame unter diesen Bedingungen in Abwesenheit eines Katalysators hauptsächlich Polykondensations- bzw. Polymerisationsprodukte liefern, entstehen bei Thiolactonen unter diesen Bedingungen vorwiegend dimere und trimere Kondensationsprodukte. Ähnliches Verhalten konnte bei cyclischen Ketonen beobachtet werden^{5, 6)}.

Das als Modells substanz verwendete γ -Thiobutyrolacton (1) reagiert sowohl in benzolischer Lösung als auch ohne Lösungsmittel während 11 Stunden bei 170°C und 17 kbar zu den Verbindungen (2), (3) und (4), die säulenchromatographisch (SiO₂/Benzol) getrennt werden konnten. Die Ausbeute beträgt etwa 40 - 50%. Die physikalischen und spektroskopischen Daten sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Fp.	R _f C ₆ H ₆ : C ₂ H ₅ OH 98 : 2/SiO ₂	Molgew.	IR cm ⁻¹ C=O, C=C (KBr)	UV $\lambda_{\max}^{\text{nm}}$ (log ϵ) (in MeOH)	
(2)	92°	0.48	186	1645, 1580	314 (4.08)
(3)	124°	0.37	186	1630, 1560	210 (3.76) 327 (4.31)
(4)	182 - 4°	0.63	252	- 1580	250 (4.8) Schulter 272 (4.3)
(5)	161°	0.62	246	- -	210 (4.6) 264 (5.4) 286 (4.7)

Bei früheren Arbeiten ist allerdings das Auftreten der zwei Isomeren nicht festgestellt worden⁷⁾. In unseren Druckversuchen liegt das Verhältnis der Isomeren (2) : (3) bei etwa 1 : 1,5. Dieses für (3) ungünstige Verhältnis läßt sich durch die Folgereaktion erklären: nur das Isomere (3) kann zum Benzo-tris-dihydrothiophen (4) weiterreagieren.



Mit Chloranil in Toluol wird das trimere (4) zum Benzo-tristhiophen (5) dehydriert.

Die Hochdruckreaktionen der Thiolactone haben sich als ein neues Verfahren zur Darstellung bisher unbekannter schwefelhaltiger Heterocyclen der Struktur (6) erwiesen, wobei $n = 2$ oder 3 sein kann. Die H-Atome können auch durch Alkylgruppen substituiert sein. Aus δ -Thiocaprolacton erhält man neben anderen Produkten das trimere Kondensationsprodukt (6).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) W. Glet und F. Korte, *Angew. Chemie* 79, 990 (1967).
- 2) F. Korte und W. Glet, *Polymer Letters* 4, 685 (1966).
- 3) W. Glet, Dissertation 1966, Universität Bonn.
- 4) F. Korte, W. Glet und H. Lechner, *Z. Naturforsch.* 20b, 703 (1965).
- 5) D. M. Newitt, R. P. Linstead, R. H. Sapiro und E. J. Boorman, *J. Chem. Soc.* 876 (1937).
- 6) I. S. Bengelsdorf, Persönl. Mitteilung siehe S. D. Hamann, *Physico-Chemical Effects of Pressure*, Butterworth Scientific Publications, London 1957 s. 187 - 189.
- 7) F. Korte und K. H. Büchel, *Ber.* 93, 1021 (1960).