

**272. Hans Fiesselmann und Fritz Thoma: Über Hydroxythiophen-carbonsäureester, VI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Darstellung von 3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(2)-estern aus  $\beta$ -Ketosäureestern**

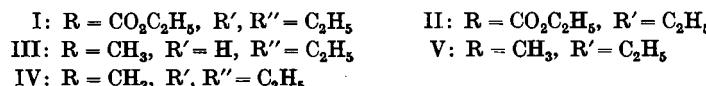
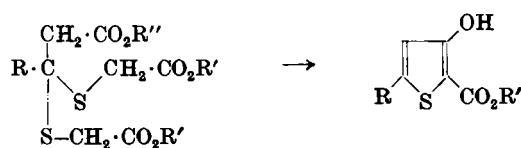
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 12. Mai 1956)

Die aus  $\beta$ -Ketosäureestern und Thioglykolsäure und anschließender Veresterung entstehenden Mercaptole gehen mit alkohol. Kalilauge in der Kälte in 3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(2)-ester über.

Der durch doppelte Anlagerung von Thioglykolsäure-äthylester an Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester erhaltene  $\alpha,\alpha$ -Bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-bernsteinsäure-diäthylester (I) konnte auch aus Oxalessigester und Thioglykolsäure und anschließender Veresterung gewonnen werden<sup>1)</sup>. Da I durch alkohol. Kalilauge in sehr guter Ausbeute in den 3-Hydroxy-thiophen-di-carbonsäure-(2.5)-diäthylester übergeführt wird, schien es uns interessant, auch Mercaptole anderer  $\beta$ -Ketosäureester in dieser Hinsicht zu untersuchen.

J. Bongartz<sup>2)</sup> hatte bereits festgestellt, daß Acetessigester und Thioglykolsäure nahezu quantitativ den  $\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester (III) bilden. Wir konnten nun beobachten, daß dieser mit alkohol. Salzsäure in der Kälte äußerst leicht zum Triäthylester IV verestert wird und dann mit alkohol. Kalilauge in 75-proz. Ausbeute den 3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester (V) liefert.



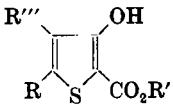
Analog lieferte Acetessigsäure-methylester über den Trimethylester VI den 3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-methylester (VII). Dieser entstand aber auch aus III mit methanol. Salzsäure und Ringschluß des gemischten Triesters VIII mit methanol. Kalilauge, da in der Kälte kaum Umesterung eintrat.

Nach dieser neuen Methode wurden aus Acetessigester,  $\alpha$ -Äthyl-acetessigester, Benzoylessigester und Cyclopentanon-carbonsäureester eine Reihe substituierter 3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-ester dargestellt. Eine Übersicht über diese und die leicht zugänglichen Mercaptole (IV, VI, VIII–XIII) gibt die Tafel.

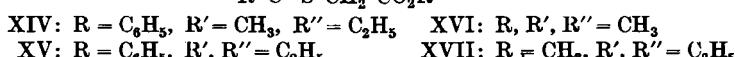
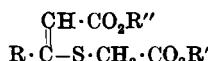
<sup>1)</sup> V. Mitteil.: H. Fiesselmann u. W. Böhm, Chem. Ber. 89, 1902 [1956]; vorstehend.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 1931 [1886]; 21, 478 [1888]; vergl. B. Holmberg, J. prakt. Chem. [2] 185, 57 [1932].

Übersicht über die dargestellten Mercaptole und 3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(2)-ester

	$\begin{array}{c} \text{R}'''-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}'' \\   \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{S} \\ \backslash \\ \text{S}-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{R}' \end{array}$		Kristall-form Schmp. bzw. Sdp.	Ausb. in %
$\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{CH}_3$ $\text{R}''' = \text{H}$	$\beta,\beta\text{-Bis-}[\text{carbomethoxy-}\text{methylmercapto-}]\text{butter-}\text{säure-}\text{methylester (VI)}$	3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-methylester (VII)	farbl. Nadeln 53°	79
$\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3$ $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}''' = \text{H}$	$\beta,\beta\text{-Bis-}[\text{carbomethoxy-}\text{methylmercapto-}]\text{butter-}\text{säure-}\text{äthylester (VIII)}$	3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-methylester (VII)	farbl. Nadeln 53°	81
$\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{R}', \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}''' = \text{H}$	$\beta,\beta\text{-Bis-}[\text{carbäthoxy-}\text{methylmercapto-}]\text{butter-}\text{säure-}\text{äthylester (IV)}$	3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester (V)	schwach gelbes Öl Sdp. <sub>0.1</sub> 71°	75.5
$\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3$ $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$	$\alpha\text{-Äthyl-}\beta,\beta\text{-bis-}[\text{carbo-}\text{methoxy-}\text{methylmer-}\text{capto-}]\text{buttersäure-}\text{äthylester (IX)}$	3-Hydroxy-5-methyl-4-äthyl-thiophen-carbon-säure-(2)-methylester	farbl. rautenförm. Blättchen 43-44°	81
$\text{R} = \text{CH}_3$ $\text{R}', \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$	$\alpha\text{-Äthyl-}\beta,\beta\text{-bis-}[\text{carb-}\text{äthoxy-}\text{methylmercapto-}]\text{buttersäure-}\text{äthylester (X)}$	3-Hydroxy-5-methyl-4-äthyl-thiophen-carbon-säure-(2)-äthylester	schwach gelbes Öl Sdp. <sub>0.1</sub> 97-98°	73.5
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}' = \text{CH}_3$ $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}''' = \text{H}$	$\beta,\beta\text{-Bis-}[\text{carbomethoxy-}\text{methylmercapto-}]\text{hydro-}\text{zimtsäure-}\text{äthylester (XI)}$	3-Hydroxy-5-phenyl-thiophen-carbonsäure-(2)-methylester	farbl. Nadeln 98°	82.4
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}', \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{R}''' = \text{H}$	$\beta,\beta\text{-Bis-}[\text{carbäthoxy-}\text{methylmercapto-}]\text{hydro-}\text{zimtsäure-}\text{äthylester (XII)}$	3-Hydroxy-5-phenyl-thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester	farbl. Nadeln 68°	91
$\text{R}-\text{R}''' = (\text{CH}_2)_3-$ $\text{R}', \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$	2,2-Bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (XIII)	3-Hydroxy-4,5-cyclopenteno-thiophen-carbon-säure-(2)-äthylester	farbl. Nadeln 50-51°	50

Wir hatten uns schon früher bemüht, aus Acetessigester bzw. Benzoylessigester und Thioglykolsäure-äthylester die entsprechenden Mercaptole zu gewinnen<sup>3)</sup>. Die jetzt auf eindeutigem Wege erhaltenen Produkte stimmen aber nicht mit den dort beschriebenen überein. Eine genaue Nachprüfung ist im Gange. Bisher konnten wir feststellen, daß die aus Benzoylessigester erhaltenen Mercaptole XI und XII bei der Destillation an der Ölspülle unter Abspaltung von Thioglykolsäureester in die ungesättigten Sulfide XIV und XV übergehen. In ganz ähnlicher Weise bildet XIII den 2-[Carbäthoxy-methylmercapto]-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester.



<sup>3)</sup> III. Mitteil.: H. Fiesselmann u. G. Pfeiffer, Chem. Ber. 87, 848 [1954].

Andererseits konnten wir bei der Umsetzung von Acetessigsäure-methyl- bzw. -äthylester mit den entsprechenden Thioglykolsäureestern in Methanol bzw. Äthanol und Chlorwasserstoff nur die ungesättigten Sulfide XVI und XVII erhalten, während ohne Lösungsmittel z. B. nur das Mercaptol VI entstand.

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung unserer Arbeit gedankt.

### Beschreibung der Versuche\*)

**$\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-methylester:** In eine auf  $-10^\circ$  gekühlte Mischung von 11.6 g (0.1 Mol) Acetessigsäure-methylester und 18.4 g (0.2 Mol) wasserfreier Thioglykolsäure leitet man während etwa 1 Stde. trockenen Chlorwasserstoff. Das zähe farblose Öl erstarrt nach dem Ausgießen erst bei längerem Anreiben oder Animpfen. Danach verröhrt man mit wenig Wasser, saugt sofort ab und trocknet über Calciumchlorid und Kaliumhydroxyd. Aus Essigester flache farblose Prismen vom Schmp.  $101^\circ$ . Ausb. 27.4 g (97% d. Th.).

$C_9H_{14}O_6S_2$  (282.3) Ber. C 38.29 H 5.00 S 22.71 Gef. C 38.46 H 5.27 S 22.60

Setzt man den Acetessigsäureester mit techn. 85-proz. Thioglykolsäure und 2 ccm konz. Salzsäure um, so erfordert die Bildung und die Kristallisation des Mercaptols einige Tage.

**$\alpha$ -Äthyl- $\beta,\beta$ -bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester:** Darst. wie oben; aus 52.7 g (0.33 Mol)  $\alpha$ -Äthyl-acetessigester und 61.4 g (0.67 Mol) Thioglykolsäure 104 g (96% d. Th.). Aus Essigester farblose Stäbchen vom Schmp.  $112^\circ$ .

$C_{12}H_{20}O_6S_2$  (324.4) Ber. C 44.42 H 6.21 S 19.77 Gef. C 44.46 H 6.24 S 19.89

**$\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-hydrozimtsäure-äthylester:** Darst. wie oben; aus 19.2 g (0.1 Mol) Benzoylessigester und 18.4 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure 34.5 g (96% d. Th.). Aus Essigester farblose Prismen vom Schmp.  $123^\circ$ .

$C_{15}H_{16}O_6S_2$  (358.4) Ber. C 50.26 H 5.06 S 17.89 Gef. C 50.44 H 5.23 S 17.95

**2,2-Bis-[carboxy-methylmercapto]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester:** Darst. wie oben; aus 46.9 g (0.3 Mol) Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und 55.2 g (0.6 Mol) Thioglykolsäure 94 g (97% d. Th.). Aus Essigester farblose Stäbchen vom Schmp.  $103^\circ$ .

$C_{12}H_{18}O_6S_2$  (322.4) Ber. C 44.70 H 5.63 S 19.90 Gef. C 44.51 H 5.56 S 19.83

**$\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester (IV):** In eine Lösung von 29.6 g (0.1 Mol)  $\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester<sup>2)</sup> in 46 g (1 Mol) absol. Alkohol leitet man bis zur beginnenden Trübung trockenen Chlorwasserstoff, lässt stehen, bis sich 2 Schichten gebildet haben, trennt und entfernt Alkohol und Chlorwasserstoff im Wasserstrahlvakuum. Durch Eingießen der oberen Schicht in Wasser erhält man noch eine geringe Menge Ester, die nach dem Trocknen über Natriumsulfat mit der ersten vereinigt wird. An der Ölpumpe geht IV nach einem geringen Vorlauf bei  $178^\circ/0.1$  Torr als schwach gelbes Öl über. Ausb. 30.6 g (86.9% d. Th.).

Die gleiche Ausbeute erreicht man einfacher durch Einbringen des stark salzsäure-haltigen Rohprodukts in Alkohol und kurzes Einleiten von Chlorwasserstoff.

$C_{14}H_{24}O_6S_2$  (352.4) Ber. C 47.71 H 6.86 S 18.19 Gef. C 47.31 H 6.57 S 18.31

**$\beta,\beta$ -Bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-buttersäure-methylester (VII):** a) Darst. wie oben; aus 28.2 g (0.1 Mol)  $\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methyl-mercapto]-buttersäure-methylester und 32 g (1 Mol) Methanol 26.5 g (85.4% d. Th.). Sdp.<sub>0.1</sub>  $180^\circ$ .

b) Aus Acetessigsäure-methylester und Thioglykolsäure-methylester: In eine auf  $-10^\circ$  gekühlte Mischung von 11.6 g (0.1 Mol) Acetessigsäure-methylester und 21.2 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-methylester leitet man 3 Stdn. einen kräftigen Strom trockenen Chlorwasserstoffs, lässt 3 Tage stehen, gießt in  $Na_2CO_3$ -Lösung und nimmt mit

\*) Schmfp. auf dem Kofler-Heiztisch, unkorrigiert; Schwefelbestimmungen von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach.

Benzol auf. Nach dem Waschen und Trocknen über Natriumsulfat destilliert man Benzol und überschüss. Ausgangsmaterial im Wasserstrahlvak. ab und fraktioniert an der Öl-pumpe. Schwach gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> 180°; Ausb. 15.8 g (51% d. Th.).

$C_{11}H_{18}O_6S_2$  (310.4) Ber. C 42.57 H 5.85 S 20.66 Gef. C 42.60 H 5.82 S 20.45

$\beta,\beta$ -Bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester (VIII): Darst. wie oben; aus 29.6 g (0.1 Mol)  $\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester und 32 g (1 Mol) Methanol 25 g (77% d. Th.) VIII als schwach gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,2</sub> 183° (geringe Umesterung).

$C_{12}H_{20}O_6S_2$  (324.4) Ber. C 44.42 H 6.21 S 19.77 Gef. C 43.77 H 6.19 S 19.98

$\alpha$ -Äthyl- $\beta,\beta$ -bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester (IX): Darst. wie oben; aus 32.4 g (0.1 Mol)  $\alpha$ -Äthyl- $\beta,\beta$ -bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester und 32 g (1 Mol) Methanol 31 g (88% d. Th.) IX als schwach gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,08</sub> 165° (geringe Umesterung).

$C_{14}H_{24}O_6S_2$  (352.5) Ber. C 47.70 H 6.86 S 18.20 Gef. C 47.19 H 7.08 S 18.77

$\alpha$ -Äthyl- $\beta,\beta$ -bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester (X): Darst. wie oben; aus 48.7 g (0.15 Mol)  $\alpha$ -Äthyl- $\beta,\beta$ -bis-[carboxy-methylmercapto]-buttersäure-äthylester und 69 g (1.5 Mol) Äthanol 50.8 g (89% d. Th.) X als schwach gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> 178–180°.

$C_{16}H_{28}O_6S_2$  (380.5) Ber. C 50.50 H 7.42 S 16.85 Gef. C 50.70 H 7.18 S 17.13

$\beta,\beta$ -Bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-hydrozimtsäure-äthylester (XI): 35.8 g (0.1 Mol)  $\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-hydrozimtsäure-äthylester werden mit 32 g (1 Mol) Methanol wie oben verestert. Da bei der Destillation Zersetzung unter Abspaltung von Thioglykolsäure-methylester eintritt, wird das Rohprodukt bei möglichst niedriger Temp. im Wasserstrahlvak. von Alkohol und Chlorwasserstoff und an der Öl-pumpe bei einer Badtemp. von 150° von flüchtigen Beimengungen befreit. Der erhaltene Ester ist für den Ringschluß genügend rein. Ausb. 32.1 g (83% d. Th.).

$\beta,\beta$ -Bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-hydrozimtsäure-äthylester (XII): 45.7 g (0.125 Mol)  $\beta,\beta$ -Bis-[carboxy-methylmercapto]-hydrozimtsäure-äthylester und 92 g (2 Mol) Äthanol werden wie oben verestert und aufgearbeitet. Der so erhaltene farblose Ester wird direkt für den Ringschluß verwendet. Ausb. 44 g (84% d. Th.).

2.2-Bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-cyclopantan-carbonsäure-(1)-äthylester (XIII): 64.4 g (0.2 Mol) 2.2-Bis-[carboxy-methylmercapto]-cyclopantan-carbonsäure-(1)-äthylester werden wie oben mit 92 g (2 Mol) Äthanol verestert und aufgearbeitet. Der verbleibende farblose Ester zersetzt sich ebenfalls bei der Destillation und wird direkt weiter verarbeitet. Ausb. 64.5 g (85% d. Th.).

3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester (V): Zu einer Lösung von 35.3 g (0.1 Mol) IV in 20 ccm Äthanol gibt man 175 ccm (0.35 Mol) 2 n äthanol. KOH, wobei sofort Farbumschlag nach Goldgelb eintritt, lässt 1 Stde. stehen, verdünnt mit ca. 300 ccm Eiswasser und säuert unter guter Kühlung mit verd. Salzsäure an. Das abgeschiedene gelbe Öl wird in Benzol aufgenommen, die wäßrige Schicht mit Benzol ausgeschüttelt, die Auszüge mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Benzols geht V als schwach gelbes Öl bei 71°/0.2 Torr über. Ausb. 14 g (75.5% d. Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol tiefblau; identisch mit dem früher erhaltenen Ester<sup>3)</sup>.

$C_8H_{10}O_8S$  (186.2) Ber. S 17.22 Gef. S 17.32

3-Hydroxy-5-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-methylester (VII): a) Aus dem Trimethylester VI: Eine Lösung von 31 g (0.1 Mol) VI in 20 ccm Methanol wird mit 175 ccm 2 n methanol. KOH versetzt. Beim Ansäuern fällt VII als farbloser Niederschlag. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 53°. Ausb. 13.6 g (79% d. Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol tiefblau.

b) Aus dem gemischten Triester VIII: Analog aus 32.4 g (0.1 Mol) VIII 14.1 g (82% d. Th.) VII.

$C_7H_8O_8S$  (172.2) Ber. C 48.82 H 4.68 S 18.62 Gef. C 49.06 H 4.90 S 18.68

3 - Hydroxy - 5 - methyl - 4 - äthyl - thiophen - carbonsäure - (2) - äthylester: Darst. wie oben; aus 28.5 g (0.075 Mol) X in 25 ccm Äthanol und 125 ccm 2 n äthanol. KOH beim Ansäuern schwach gelbes Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> 97–98°. Ausb. 11.8 g (73.5% d.Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol tiefblau.

$C_{10}H_{14}O_3S$  (214.3) Ber. C 56.04 H 6.58 S 14.96 Gef. C 56.01 H 6.47 S 14.70

3 - Hydroxy - 5 - methyl - 4 - äthyl - thiophen - carbonsäure - (2) - methylester: Darst. wie oben; aus 26.5 g (0.075 Mol) IX in 25 ccm Methanol und 125 ccm 2 n methanol. KOH beim Ansäuern schwach gelbes Öl, das bei 90°/0.05 Torr übergeht und bald erstarrt. Aus Methanol farblose, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 43–44°; Ausb. 12.2 g (81.3% d. Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol tiefblau.

$C_9H_{12}O_3S$  (200.3) Ber. C 53.98 H 6.04 S 16.01 Gef. C 54.05 H 5.87 S 16.08

3 - Hydroxy - 5 - phenyl - thiophen - carbonsäure - (2) - methylester: Darst. wie oben; aus 38.7 g (0.1 Mol) rohem Triester XI in 30 ccm Methanol und 175 ccm 2 n methanol. KOH beim Ansäuern unter guter Kühlung farbloser Niederschlag. Aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 98°. Ausb. 14 g (82.4% d.Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol tiefgrün.

$C_{12}H_{10}O_3S$  (234.3) Ber. C 61.52 H 4.30 S 13.69 Gef. C 61.78 H 4.42 S 13.72

3 - Hydroxy - 5 - phenyl - thiophen - carbonsäure - (2) - äthylester: Darst. wie oben; aus 41.5 g (0.1 Mol) rohem XII in 50 ccm Äthanol und 175 ccm 2 n äthanol. KOH beim Ansäuern dicker farbloser Niederschlag. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 68°. Ausb. 22.5 g (91% d. Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol tiefgrün, schlägt bei Wasserzusatz nach Blau um.

$C_{13}H_{12}O_3S$  (248.3) Ber. C 62.89 H 4.87 S 12.91 Gef. C 62.96 H 4.84 S 12.60

3 - Hydroxy - 4,5 - cyclopenteno - thiophen - carbonsäure - (2) - äthylester: Darst. wie oben; aus 37.9 g (0.1 Mol) rohem XIII in 30 ccm Äthanol und 175 ccm 2 n äthanol. KOH beim Ansäuern goldgelbes Öl; geht bei 116–117°/0.2 Torr nur noch schwach gelb über und erstarrt sofort. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 51°. Ausb. 10.6 g (50% d. Th.); Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol blauviolet, auf Wasserzusatz rotviolett.

$C_{10}H_{12}O_3S$  (212.3) Ber. C 56.59 H 5.70 S 15.11 Gef. C 56.43 H 5.68 S 15.59

$\beta$  - [Carbomethoxy - methylmercapto] - zimtsäure - äthylester (XIV) durch thermische Spaltung von XI: Bei der Destillation von 35.8 g (0.1 Mol) rohem Triester XI an der Ölpumpe tritt Zersetzung ein. Bei der Fraktionierung der zunächst violett übergehenden Flüssigkeit erhält man ein schwach violettes Öl vom Sdp.<sub>0,1</sub> 168°, das rasch erstarrt. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 81°. Ausb. 17.1 g (61% d. Th.); Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt. In der Kühlfaile findet sich Thioglykolsäure-methylester.

$C_{14}H_{16}O_4S$  (280.3) Ber. C 59.98 H 5.75 S 11.44 Gef. C 59.72 H 5.58 S 11.71

$\beta$  - [Carbäthoxy - methylmercapto] - zimtsäure - äthylester (XV): a) Durch thermische Spaltung von XII: 41.5 g (0.1 Mol) roher Triester XII werden wie oben an der Ölpumpe destilliert. Bei der Fraktionierung erhält man ein schwach violettes Öl vom Sdp.<sub>0,2</sub> 173–175°, das bald erstarrt. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 52°. Ausb. 14.9 g (51% d.Th.). Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt. In der Kühlfaile findet sich Thioglykolsäure-äthylester.

b) aus Benzoylessigester und Thioglykolsäure-äthylester: In ein Gemisch von 38.4 g (0.2 Mol) Benzoylessigester und 48 g (0.4 Mol) Thioglykolsäure-äthylester leitet man unter Kühlung mit Eis/Kochsalz 4 Stdn. trockenen Chlorwasserstoff, lässt 2 Tage stehen und entfernt im Wasserstrahlvak. Chlorwasserstoff und nicht umgesetzten Thioglykolsäureester. An der Ölpumpe geht nach einem Vorlauf von 19 g nicht umgesetztem Benzoylessigester die Hauptmenge als schwach rosa gefärbtes, bald erstarrendes Öl bei 174–175°/0.2 Torr über. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 52°. Ausb. 31 g (53% d.Th.); in der Kühlfaile finden sich 6 g Thioglykolsäure-äthylester.

$C_{15}H_{18}O_4S$  (294.4) Ber. C 61.20 H 6.16 S 10.89 Gef. C 61.29 H 5.87 S 10.79

2-[Carbäthoxy-methylmercapto]-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester durch thermische Spaltung von XIII: 37.8 g (0.1 Mol) roher Triester XIII werden an der Ölspalte destilliert. Unter Zersetzung geht ein farbloses Öl über, das bei der Fraktionierung 22.3 g (86.3% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,8</sub> 166 bis 167° liefert. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt. In der Kühlzelle findet sich Thioglykolsäure-äthylester.

$C_{12}H_{18}O_4S$  (258.3) Ber. C 55.79 H 7.03 S 12.41 Gef. C 55.93 H 6.82 S 12.70

$\beta$ -[Carbomethoxy-methylmercapto]-crotonsäure-methylester (XVI): In einem Gemisch von 11.6 g (0.1 Mol) Acetessigsäure-methylester, 21.2 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-methylester und 15 ccm absol. Methanol leitet man unter guter Kühlung 1 Stde. trockenen Chlorwasserstoff, läßt 3 Tage stehen und entfernt im Wasserstrahlvak. Methanol und Chlorwasserstoff. An der Ölspalte geht unter Zersetzung ein schwach gelbes Öl über, das bei der Fraktionierung 13.2 g (65% d. Th.) farbloses XVI vom Sdp.<sub>0,1</sub> 120° liefert. Brom in Tetrachlorkohlenstoff wird sofort entfärbt.

$C_8H_{12}O_4S$  (204.2) Ber. C 47.05 H 5.92 S 15.70 Gef. C 47.02 H 6.21 S 15.67

$\beta$ -[Carbäthoxy-methylmercapto]-crotonsäure-äthylester (XVII): Zu einer Lösung von 39.1 g (0.3 Mol) Acetessigester und 24.1 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-äthylester in 100 ccm absol. Äthanol gibt man 5 ccm absol. äthanol. Salzsäure, läßt 3 Tage stehen und saugt bei 30–40° das Lösungsmittel ab. Nach einem Vorlauf von 28 g Acetessigester geht die Hauptmenge bei 118–124°/0.1 Torr über; die Redestillation liefert 17.5 g (37.7% d. Th.) XVII vom Sdp.<sub>0,1</sub> 119° als farbloses Öl.

$C_{10}H_{16}O_4S$  (232.3) Ber. C 51.70 H 6.94 S 13.80 Gef. C 51.81 H 6.88 S 14.27

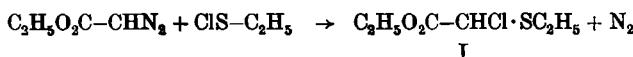
## 273. Friedrich Weygand und Hans Jürgen Bestmann: Über die Umsetzung von Diazoessigester mit Äthylschwefelchlorid

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 12. Mai 1956)

Diazoessigester setzt sich mit Äthylschwefelchlorid glatt zum 1-Chlor-1-äthylmercapto-essigsäure-äthylester um, aus dem sich Glyoxylsäurederivate gewinnen lassen.

Vor einem Jahr berichteten wir über die Umsetzung von organischen Schwefelchloriden mit Diazoketonen<sup>1</sup>). Es erschien im Hinblick auf weitere Synthesemöglichkeiten von Interesse, diese Reaktion auf andere aliphatische Diazoverbindungen auszudehnen, von denen wir zunächst den Diazoessigester auswählten. Auf Grund der von H. Staudinger und A. Gaule<sup>2</sup>) aufgestellten Basizitätsskala der aliphatischen Diazoverbindungen war zu erwarten, daß die Umsetzung glatt vor sich gehen würde: Schon bei –60° wird bei der Einwirkung von Äthylschwefelchlorid auf Diazoessigester lebhaft Stickstoff entwickelt unter Bildung von 1-Chlor-1-äthylmercapto-essigester(I), dem Halbmercaptalchlorid des Glyoxylsäureesters



Die neue Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die beim längeren Stehenlassen Chlorwasserstoff abspaltet, aber viel beständiger ist als die früher darge-

<sup>1</sup>) F. Weygand u. H. J. Bestmann, Z. Naturforsch. 10 b, 296 [1955].

<sup>2</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1897 [1916].