

ROLAND MAYER und PETER BARTHEL¹⁾

Über Thio-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester und einige Derivate²⁾

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden, Tharandt

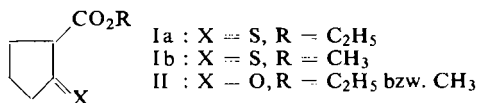
(Eingegangen am 19. Oktober 1959)

Während bei den Cyclopentanon-*o*-carbonsäureestern die *C*-Alkylierung und -Acylierung vorherrschen, sind bei den entsprechenden Thio-cyclopentanon-*o*-carbonsäureestern nur am Schwefel substituierte Abkömmlinge zu erhalten. — Die Säurespaltung führt zur Thio-cyclopentanon-*o*-carbonsäure und nicht zu ringaufgespaltenen Produkten. — Bei der Oxydation entstehen äußerst stabile Disulfide.

Wie wir bei Modellversuchen zur natürlichen Photosynthese fanden, kommt in den Chlorophyllen dem carbocyclischen Cyclopentanon-carbonsäureester-Ring vor allem hinsichtlich der CO₂-Aufnahme Bedeutung zu. Tauscht man den Sauerstoff des Ring-Carbonyls gegen Schwefel aus³⁾, so liegt bei Versuchen *in vitro* ein ausgesprochener „CO₂-Fänger“ vor. Als einfache Modellsubstanzen waren deshalb die Thio-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester von besonderem Interesse.

Den Äthylester Ia hatten schon 1942 K. CHANDRA, N. K. CHAKRABARTY und S. K. MITRA⁴⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den β -Keto-carbonsäureester II bei Gegenwart von alkoholischer Salzsäure hergestellt.

Da sich dieses ohne Ausbeute angegebene Verfahren nicht für größere Ansätze eignete, war eine Überarbeitung erforderlich. Eine Abtrennung des unumgesetzten Cyclopentanon-carbonsäureesters II durch Schütteln mit Alkali war wegen der leichten Verseifbarkeit des Thio-carbonsäureesters Ia nicht möglich, ließ sich aber über das Bleisalz erreichen. Bei 100-Gramm-Ansätzen konnten so 68—73% d. Th. an reinem Äthylester Ia erhalten werden. Entsprechend ließ sich der noch nicht beschriebene Methylester Ib in 63—65-proz. Ausbeute aus II darstellen. Die im Vergleich zum Äthylester geringere Ausbeute ist in Analogie zur Reihe II vor allem auf die leichtere Verseifbarkeit des Methylesters zurückzuführen.



Die Ester Ia und Ib sind nur unter Stickstoff darstellbar und nur bei völligem Licht- und Luftabschluß haltbar. Bei der Destillation erhält man sie als rotviolette Flüssigkeiten, deren Farbintensität von der Destillationstemperatur abhängig ist. Bei Anwesenheit von Luftsauerstoff und Zutritt von Tageslicht verblaßt die Farbe rasch, tritt aber beim Erwärmen wieder auf.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarb., Techn. Hochsch. Dresden 1959.

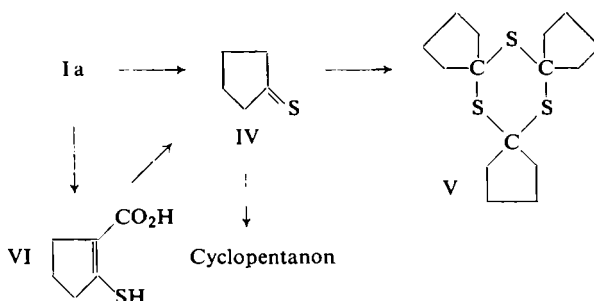
²⁾ 3. Mitt. über Modellversuche zur natürlichen Photosynthese; 2. Mitt.: Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. Dresden, im Druck.

³⁾ Bisher nicht veröffentlicht.

⁴⁾ J. Indian chem. Soc. **19**, 139 [1942].

KETON- UND SÄURESPALTUNG

Ebenso wie die Cyclopentanon- α -carbonsäureester II bei der *Ketonspaltung* in Cyclopentanon übergehen⁵⁾, sollten Ia und Ib Thio-cyclopentanon (IV) ergeben. Monomeres IV konnte D. C. SEN⁶⁾ nach Einwirkung von Schwefelwasserstoff und alkoholischer Salzsäure auf Cyclopentanon und raschem Aufarbeiten des Reaktionsgemisches als rotes Öl erhalten. Chlorwasserstoff trimerisiert aber IV, so daß E. FROMM⁷⁾ unter ähnlichen Arbeitsbedingungen nur das Trimere V fassen konnte.



Bei der Hydrolyse des Thio-cyclopentanon-carbonsäure-äthylesters (Ia) mit 20-proz. Salzsäure entstanden in der Hauptsache Cyclopentanon und die farblosen Kristalle des Trimeren V. Danach wird zunächst die Carbäthoxygruppierung verseift und decarboxyliert. Das in dem wäßrig-sauren Medium unbeständige Thio-cyclopentanon IV wird dann unter H₂S-Abspaltung zu Cyclopentanon hydrolysiert, während sich ein geringer Teil zu V trimerisiert. Während man bei der *Säurespaltung* der Cyclopentanon-carbonsäureester Adipinsäuren erhält⁵⁾, bleibt bei den entsprechenden Thio-estern Ia und Ib der Fünfring erhalten und nur die Estergruppen werden zur Thio-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1) (VI) verseift.

Diese schon von MITRA und Mitarbeitern⁴⁾ erhaltene Säure VI wurde von uns näher charakterisiert (s. Versuchsteil). Sie ist gegen heiße 30-proz. Kalilauge überraschend stabil, gegen Luftsauerstoff aber vor allem in Lösung empfindlich. Da sie völlig farblos ist, dürfte sie ausschließlich in der Enthiolform (VI) vorliegen, was auch aus der glatten Oxydation zum Disulfid hervorgeht. Beim Erhitzen in Wasser decarboxyliert VI quantitativ zum Thio-cyclopentanon (IV), das seinerseits dann rasch zum Cyclopentanon hydrolysiert wird. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (121—122°) kann man IV in etwa 35-proz. Ausbeute erhalten.

VERHALTEN BEI DER OXYDATION

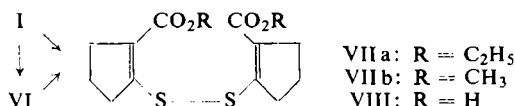
Bereits durch Luftsauerstoff werden Ia und Ib zu den noch nicht beschriebenen farb- und geruchlosen kristallinen Disulfiden VIIa bzw. VIIb oxydiert; in Gegenwart katalytischer Eisen(III)-chlorid-Mengen und etwas Ammoniak erhält man gute Ausbeuten.

⁵⁾ Vgl. R. MAYER, Angew. Chem. **68**, 169 [1956].

⁶⁾ J. Indian chem. Soc. **13**, 268 [1936].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2090 [1927].

Die geeignetste Methode zur Darstellung der Disulfide aus β -Thiol-carbonsäureestern ist aber die Jodoxydation⁸⁾. S. K. MITRA⁴⁾ bestimmte so unter der Annahme einer quantitativ ablaufenden Oxydation den Anteil des En-thiols in Ia bei 30° in Äthanol zu 36.6%, ohne allerdings VIIa zu isolieren. Dies gelang uns mit etwa 35-proz. Ausbeute; bei längerer Einwirkung überschüssigen Jods auf den Ester Ia ließ sich die Ausbeute auf 70% d. Th. erhöhen. Beim Methylester Ib waren nur geringere Ausbeuten zu erhalten.



Eine reduktive Spaltung der Disulfide VII zu I war nur mit Na/K-Legierung in Xylol-Lösung möglich; es besteht keine einfache Redox-Beziehung, was vor allem bei der Übertragung der Ergebnisse auf den Photosynthese-Cyclus zu beachten ist.

Auch die stabile Säure VI war glatt durch Jodoxydation in das Disulfid VIII zu überführen. Die 95-proz. Ausbeute deutet darauf hin, daß die Säure VI im Gegensatz zu den Estern I fast vollständig als En-thiol vorliegen muß.

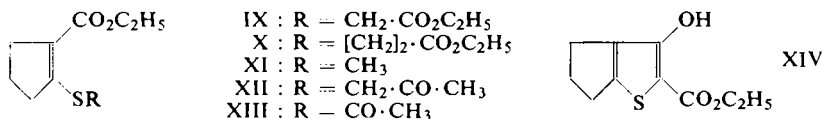
Die von uns in zahlreichen Versuchsreihen angestrebte Cyclisierung der Disulfid-dicarbonsäure VIII zu dem quasi-aromatischen Siebenring-System konnte nicht erreicht werden.

Die Formeln VIIa, VIIb und VIII sind eindeutig, da sich die Disulfid-Ester VII in die Dicarbonsäure VIII und diese wieder in die Ester VII umwandeln ließen.

ALKYLIERUNG UND ACYLIERUNG

Bei der Alkylierung und Acylierung von β -Thiol-carbonsäureestern wurden sowohl von H. SCHEIBLER und Mitarbeitern^{8,9)} als auch von S. K. MITRA¹⁰⁾ nur am Schwefel alkylierte bzw. acylierte Derivate erhalten¹¹⁾. Auch wir fanden ausschließlich S-Derivate.

Wir stellten die S-alkylierten Ester IX, X, XI und XII und den S-acylierten Ester XIII her, wobei das Kaliumsalz in Abwandlung einer von uns bereits früher bei den



Cyclopentanon-carbonsäureestern II angegebenen Methode¹²⁾ durch tropfenweise Zugabe der Ester zu alkoholischer Kalilauge erhalten wurde. Da bisher die Alkalisalze mit zerstäubten Alkalimetallen oder mit Alkali-alkoholaten gewonnen werden mußten, bietet diese Methode eine wesentliche Erleichterung.

⁸⁾ H. SCHEIBLER und B. FRENZ, J. prakt. Chem. **274**, 127 [1955]; vgl. Dissertat. K. FUNCK, Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg 1954.

⁹⁾ H. SCHEIBLER, H. A. SCHULZE und H. T. TROPOUZADA, J. prakt. Chem. [2] **124**, 1 [1930].

¹⁰⁾ J. Indian. chem. Soc. **10**, 75 [1933].

¹¹⁾ Vgl. H. HENECKA, „Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen“, Springer-Verlag Heidelberg 1950, S. 205.

¹²⁾ R. MAYER, G. WENSCHUH und W. TÖPELMANN, Chem. Ber. **91**, 1616 [1958].

Alle S-Alkyl- und -Acyl-Derivate waren farblos und nicht in Metallsalze zu überführen; IX, XI und XII kristallisierten. Offensichtlich handelt es sich aber in allen Fällen um Gemische der *cis*- und *trans*-Isomeren, deren Isomerenverhältnis nach unserer Darstellungsmethode konstant bleibt. Da das Methylderivat XI einen unerwartet hohen Schmelzpunkt von 73.5–74° zeigte, stellten wir XI noch in einem unpolaren Lösungsmittel (Benzol) mit Methyljodid aus der K-Verbindung des Esters Ia her. Die physikalischen Konstanten änderten sich aber nicht. Daß durch eine generell andere Darstellungsmethode das Isomerenverhältnis zu verschieben ist, konnten SCHEIBLER und FRENZ⁸⁾ in der Zimtsäurereihe zeigen.

Die Übereinstimmung des Methylierungsproduktes in Äthanol- und Benzol-Lösung zeigt zudem, daß offenbar in unpolaren Lösungsmitteln keine C-Alkylierung zu erreichen ist. Da es uns auch bisher in keinem Falle gelang, C-Alkyllderivate der Thio-cyclopentanon-carbonsäureester über den Umweg der C-alkylierten Cyclopentanon-carbonsäureester zu erhalten, sind jene Ester vorläufig nicht präparativ zugänglich.

Bei dem Versuch, den Ester X nach DIECKMANN zu cyclisieren, um so in die Reihe der S-haltigen quasi-Azulene zu gelangen, machten wir die u. W. neuartige Feststellung, daß sich im alkalischen Gebiet der Carbäthoxyäthyl-Rest äußerst leicht vom Schwefel abspalten läßt, wobei das Alkalisalz von Ia zurückgebildet wird.

Im Gegensatz dazu wird der Ester IX mit Na-Äthylat glatt zu dem schon 1956 von H. FIESSELMANN und F. THOMA¹³⁾ auf anderem Wege dargestellten Äthylester der 3-Hydroxy-4.5-cyclopenteno-thiophen-carbonsäure-(2) (XIV) cyclisiert. Nur dann, wenn sich ein quasi-Aromat, wie in diesem Falle das Thiophen, bilden kann, erfolgt keine Abspaltung des Restes, sondern Cyclisierung. Über analoge Reaktionen in der Chlorophyll-Reihe werden wir später berichten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thio-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ia)

a) Mit HCl/H_2S : Zu 250 ccm nacheinander mit trockenem Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff gesättigtem absol. Äthanol gab man 100 g *Cyclopentanon-o-carbonsäure-äthylester* (II)¹⁴⁾ und leitete weitere 11 Stdn. Schwefelwasserstoff ein. Die gelbe, 12 Stdn. bei 5° aufbewahrte Lösung wurde dann in Eiswasser gegossen und der Rohester Ia mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers löste man den tiefroten Rückstand in 350 ccm 99-proz. Methanol, kühlte auf 0° ab und versetzte unter kräftigem Rühren mit einer methanol. Lösung von 90 g Bleiacetat, worauf das feinkristalline gelbe Bleisalz des Esters Ia ausfiel. Dieses wurde zunächst abgesaugt, mit Methanol gewaschen, auf Ton getrocknet und dann unter Äther mit eiskalter verd. Salzsäure zersetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Ausb. 75–80 g (68–73% d. Th.). Der rotviolette, in starker Verdünnung angenehm aromatisch, sonst aber sehr unangenehm riechende Ester Ia siedete bei 84°/1.5 Torr, 92–93°/3 Torr und 104–105°/5 Torr. Die physikalischen Konstanten wurden sofort nach der Destillation bestimmt: d_{20}^{20} 1.1066; n_D^{20} 1.5243.

b) Mit $ZnCl_2/H_2S$: In 250 ccm Äthanol suspendierte man 50 g frisch geschmolzenes und gepulvertes wasserfreies Zinkchlorid und leitete während 1 Stde. trockenen Chlorwasserstoff ein. Danach gab man 100 g II¹⁴⁾ zu und ließ unter Rühren während 10 Stdn. Chlor-

¹³⁾ Chem. Ber. **89**, 1907 [1956].

¹⁴⁾ Dargestellt nach R. MAYER und U. KUBASCH, J. prakt. Chem. [4] **9**, 43 [1959].

wasserstoff und Schwefelwasserstoff durchperlen. Weitere Arbeitsweise wie unter a) angegeben. Ausb. 76 g (69% d. Th.).

Kaliumverbindung des Esters Ia: Einer auf -10° abgekühlten Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm 96-proz. Äthanol wurden unter starkem Rühren und unter Außenkühlung 57 g *Ia* zugesetzt und 2 Min. später 100 ccm Äther, wobei die Temperatur während dieser Zeit nicht über 5° stieg. Nach weiteren 5 Min. wurde der breiige Niederschlag abgesaugt, mit wenig Äthanol und danach mit eiskaltem Äther gewaschen, das rein weiße Kaliumsalz auf Ton abgepreßt und bei $40-50^{\circ}$ innerhalb von 2 Stdn. getrocknet; Ausb. 66 g (95% d. Th.). Ein Teil des Kaliumsalzes wurde aus Äthanol umkristallisiert und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet.

$C_8H_{11}O_2SK$ (210.3) Ber. S 15.24 K 18.59 Gef. S 15.36 K 18.29

Thio-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (Ib): Wie vorstehend unter a) angegeben unter Verwendung von 100 g *Methylester* (II)¹⁴⁾. Ausb. 67–70 g (63–65% d. Th.). Sdp.₃ $84-85^{\circ}$; d_{20}^{20} 1.1588; n_D^{20} 1.5391.

Kaliumverbindung des Esters Ib: Wie oben beim Ester *Ia* angegeben unter Verwendung von *Methanol*. Ausb. aus 53 g Ester *Ib*: 53 g (82% d. Th.).

$C_7H_9O_2SK$ (196.3) Ber. S 16.33 K 19.92 Gef. S 16.11 K 19.68

Spaltung des Esters Ia mit 20-proz. Salzsäure: 15 g des Esters *Ia* wurden während 3 Stdn. in 120 ccm 20-proz. Salzsäure erhitzt, wobei sich das Kondensat im Rückflußkühler rot färbte; vermutlich ist IV für diese Rotfärbung verantwortlich. Nach dem Abkühlen und nach Zugabe von Natriumchlorid wurde ausgeäthert und aus der äther. Lösung nach der Destillation 2.3 g *Cyclopentanon* isoliert, das in bekannter Weise über das Dibenzalcylopentanon mittels des Misch-Schmelzpunktes (189°) und als Oxim, Schmp. $56-57^{\circ}$, identifiziert wurde.

Trimeres Thio-cyclopentanon (V): Während der Hydrolyse schieden sich im Kühler farblose Kristalle ab, die, aus *Methanol* umkristallisiert, bei 99° schmolzen und mit authent. V identisch waren. Ausb. 0.8 g.

$C_{15}H_{24}S_3$ (300.6) Ber. C 59.95 H 8.04 S 32.00 Gef. C 60.21 H 8.04 S 32.02

Thio-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1) (VI): 10 g *Ia* erhitze man 1 Stde. auf dem Wasserbad mit 100 ccm 30-proz. Äthanol. Kalilauge, säuerte sodann unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an und kristallisierte die ausfallende Säure aus Petroläther/Äther um. Die farblose Säure VI riecht äußerst unangenehm und gibt mit Eisenchloridlösung in Äthanol eine Grünfärbung, mit Natrium-nitroprussidlösung eine starke Rotfärbung. Schmp. $121-122^{\circ}$ (Zers.); Ausb. 4.7 g (56% d. Th.).

$C_6H_8O_2S$ (144.2) Ber. C 49.97 H 5.59 S 22.23 Gef. C 49.61 H 5.46 S 22.07

Beim Erhitzen der Säure VI mit 20-proz. Salzsäure entstand neben trimerem Thio-cyclopentanon (V) (Ausb. 8% d. Th.) vor allem Cyclopentanon, das auch nach Erhitzen der Säure VI in Wasser zu isolieren war.

Thio-cyclopentanon (IV): 10 g der getrockneten Rohsäure VI wurden bei 20–25 Torr auf $125-135^{\circ}$ erhitzt, wobei die Säure decarboxylierte und sich in der eisgekühlten Vorlage ein rotes, äußerst unangenehm riechendes Öl abschied, das bei der nachfolgenden Fraktionierung fast vollständig bei $92-95^{\circ}/12$ Torr überging. Ausb. 2.5 g (35% d. Th.). Das mit dem des Cyclopentanons in allen Eigenschaften identische Oxim schmolz bei $56-56.5^{\circ}$.

Bis-[1-carbäthoxy-cyclopenten-(1-yl)-(2)]-disulfid (VIIa)

a) durch Jodoxydation von *Ia*: Beim Behandeln von 10 g in 25 ccm 96-proz. Äthanol gelöstem Ester *Ia* mit überschüss. 10-proz. alkoholischer Jodlösung schied sich nach wenigen

Minuten das *Disulfid VIIa* in feinen Nadeln ab. Ausb. 7.5 g (76% d. Th.); Schmp. 97° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{22}O_4S_2$ (342.5) Ber. C 56.11 H 6.48 S 18.72 Gef. C 56.30 H 6.79 S 18.76

b) durch *Oxydation von Ia mit Luftsauerstoff*: Durch die mit etwas Ammoniakwasser und 2 Tropfen verd. Eisen(III)-chloridlösung versetzte Lösung von 5 g *Ia* wurde Luft geleitet, bis sich diese durch kolloidales Eisenhydroxyd braun färbte (etwa 2 Stdn.). Nach Verdünnen mit Wasser fiel das *Disulfid* aus, das abgesaugt und mit verd. Alkohol gewaschen wurde. Nach Umkristallisation aus Äthanol war der Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen *Disulfid* ohne Depression.

c) durch *Veresterung der Disulfid-säure VIII*: Wie üblich aus 3 g der *Säure VIII* mit Äthanol/HCl. Ausb. 2.8 g (77% d. Th.). Misch-Schmp. mit einem nach a) erhaltenen Produkt 96 bis 96.5°.

Bis-[1-carbomethoxy-cyclopenten-(1)-yl-(2)]-disulfid (VIIb): Analog *VIIa* aus dem Ester *Ib*. Ausb. 70% d. Th. Schmp. 123° (aus Methanol).

$C_{14}H_{18}O_4S_2$ (313.4) Ber. C 53.48 H 5.77 S 20.39 Gef. C 53.31 H 5.86 S 19.96

Bis-[1-carboxy-cyclopenten-(1)-yl-(2)]-disulfid (VIII)

a) durch *Jodoxydation von VI*: 20 g der in 200 ccm Äthanol gelösten *Säure VI* versetzte man innerhalb von 5 Min. unter Rühren mit einer 10-proz. äthanolischen Lösung von 19 g Jod und rührte weitere 10 Min. Nach Verdünnen mit 500 ccm Wasser kristallisierte das *Disulfid VIII* aus. Ausb. 19 g (95% d. Th.). Schmp. aus Petroläther/Äther 193—194° (Zers.). Gut löslich in Äthanol, kaum löslich in Kohlenwasserstoffen.

$C_{12}H_{14}O_4S_2$ (286.4) Ber. C 50.32 H 4.92 S 22.92

Gef. C 50.15 H 5.02 S 22.19 Äquiv.-Gew. 143, 144 (titrimetr.)

b) durch *Verseifen von VIIa* durch 12stdg. Kochen mit alkohol. Salzsäure (Ausb. 2% d. Th.) oder 20 Min. lange Einwirkung von 10-proz. methanol. Bariumhydroxydlösung in der Hitze (Ausb. aus 10 g *VIIa* 6.1 g = 71% d. Th.). Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen *Säure* war ohne Depression.

Reduktive Spaltung des Disulfids VIIa zu Ia: Zu in 100 ccm heißem absol. Xylol zerstäubtem Kalium (1 g) und Natrium (0.7 g) gab man bei 80° 8 g des in 50 ccm Xylol gelösten *Disulfid-esters VIIa* und rührte noch 3 Stdn. bei 80—90°. Nach Zutropfen von 20 ccm Äthanol in die abgekühlte Lösung und anschließender Zugabe von verd. Natronlauge wurde die organische Phase abgetrennt und aus der alkalischen Lösung nach Ansäuern durch Ätherextraktion und nachfolgende Destillation der *Thiocyclopentanon-carbonsäure-äthylester Ia* (unter Stickstoff) isoliert. Ausb. 3.3 g (40% d. Th.).

Alkylierung und Acylierung

2-Carbäthoxymethylmercapto-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (IX): 4.7 g Natrium wurden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst, die erhaltene Lösung auf 5° abgekühlt und zu einer Lösung von 34.5 g *Ia* in 120 ccm absol. Äthanol gegeben. Unter Erwärmen löste sich der Ester mit gelber Farbe. Die erhaltene Natriummercaptidlösung ließ man unter Rühren einer Lösung von 32 g *Bromessigsäure-äthylester* in 150 ccm absol. Äthanol zutropfen. Unter Erwärmung setzte Natriumbromid-Abscheidung ein. Es wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rühren und Rückfluß erhitzt, dann vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und der Alkohol i. Vak. weitgehend abdestilliert. Danach versetzte man mit Wasser und extrahierte die wäßrig-alkalische Schicht mit Äther. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 26 g (52% d. Th.); Sdp.₂ 163—164°; Schmp. 23—24°. n_D^{20} 1.5230; d_{10}^{20} 1.1504.

Das völlig farblose und fast geruchlose *IX* entfärbte Jodlösung nicht, gab keine Eisen(III)-chloridreaktion, keine Metallsalze und reagierte in der Kälte nicht mit Phenylhydrazin.

$C_{12}H_{18}O_4S$ (258.3) Ber. C 55.79 H 7.02 S 12.36 Gef. C 55.74 H 7.11 S 12.41

2-[β -Carbäthoxy-äthylmercapto]-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (*X*): Analog *IX* mit 72 g β -Brom-propionsäure-äthylester und 9.4 g Natrium. Ausb. 59 g (55% d. Th.); Sdp._{1.5} 181—185°; d_{10}^{20} 1.1403; n_D^{20} 1.5218. Der nahezu geruchlose und farblose Ester *X* zeigte keine Mercaptaneigenschaften.

$C_{13}H_{20}O_4S$ (272.4) Ber. C 57.33 H 7.04 S 11.77 Gef. C 57.19 H 7.14 S 11.44

2-Methylmercapto-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (*XI*): Analog *IX* durch Einwirkung von 53 g Methyljodid auf die Natrium- oder Kaliumverbindung des Esters *Ia* in Äthanol- oder Benzol-Lösung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Verdünnen mit Wasser schied sich die *S*-Methyl-Verbindung *XI* in farblosen, geruchlosen Kristallen ab. Ausb. 39 g (82% d. Th.); Schmp. 73.5—74° (aus Äthanol).

$C_9H_{14}O_2S$ (186.3) Ber. C 58.03 H 7.53 S 17.21 Gef. C 57.77 H 7.36 S 16.94

2-Acetylmercapto-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (*XII*): Aus dem K-Salz des Esters *Ia* und 40 g frisch bereitetem Bromaceton. Ausb. 32 g (70% d. Th.); Sdp.₃ 177 bis 179°; Schmp. 29—32°.

$C_{11}H_{16}O_3S$ (228.3) Ber. C 57.87 H 7.06 S 14.04 Gef. C 58.05 H 7.37 S 13.88

2-Acetylmercapto-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (*XIII*): Eine Suspension von 42 g des K-Salzes von *Ia* in 250 ccm absol. Benzol wurden unter Rühren vorsichtig mit 25 g Acetylchlorid versetzt. Anschließend erhitze man noch 3 Stdn., versetzte nach dem Abkühlen unter weiterem Rühren mit 100 ccm 10-proz. Natronlauge und arbeitete wie üblich auf. Der farblose und geruchlose Ester siedete bei 140°/4 Torr. Ausb. 25 g (60% d. Th.); d_4^{20} 1.1742; n_D^{20} 1.5293.

$C_{10}H_{14}O_3S$ (214.3) Ber. C 56.05 H 6.58 S 14.90 Gef. C 55.95 H 6.77 S 14.96

3-Hydroxy-4.5-cyclopenteno-thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester (*XIV*): 0.5 g Natrium in 20 ccm absol. Äthanol wurden mit 5.2 g *IX* in 30 ccm absol. Äthanol versetzt. Aus der orangeroten Lösung schieden sich innerhalb von 24 Stdn. farblose Kristalle des Na-Salzes ab, das nach Ansäuern in das Thiophen *XIV* überging. Schmp. 51—52° (aus Äthanol), gibt in Alkohol eine tiefblaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion, die beim Verdünnen mit Wasser nach Tieftrot umschlägt. *XIV* erwies sich mit authent. Material identisch.

$C_{10}H_{12}O_3S$ (212.3) Ber. C 56.58 H 5.70 S 15.10 Gef. C 56.66 H 5.98 S 14.93

Das Natriumsalz löst sich in Wasser auffallend schwer, leicht in Äthanol.