

Cycloadditionen, XXII [1]

Synthese und thermische Reaktion von S-(Alkyl/Aryl)-2,3-butadienthiosäure-estern

Cycloadditions, XXII [1]

Synthesis and Thermal Reaction of S-(Alkyl/Aryl)-2,3-butadienethioates

Gerhard Himbert, Dieter Fink

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **49b**, 542–550 (1994); eingegangen am 11. Oktober/8. Dezember 1993

S-(Alkyl/Aryl)-2,3-butadienethioates, 3-Alkyl(aryl)thio-2-cyclobuten-1-ones, 3-Arylthio-1-naphthols

While the S-alkyl- or S-phenyl-2,3-butadienethioates **4a–c** are synthesized *via* the usual “Wittig ylide way”, the corresponding 2-methyl-2,3-butadienethioates **9a–d** and the 2-methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadienethioates **9e,f** are obtained by condensation of the allenic acids **7a,b** with the thiols and thiophenols **8** in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and a catalytic amount of 4-dimethylaminopyridine (DMAP). In contrast to N- or O-phenyl 2,3-butadienamides or -esters, resp., the phenyl derivatives of **4** and **9** do not undergo the intramolecular Diels-Alder reaction, but by heating, all representatives of **4** only decompose, while **9a–d** and **9e,f** rearrange to 3-alkyl(aryl)thio-2-cyclobuten-1-ones **12a–d** and to 3-arylthio-1-naphthols **14a,b**, resp. Heating of the cyclobutenone **12d** in the presence of N-methylaniline furnishes the 2-butenanilide **16**. On reacting 1-phenylthio-1-propyne **17** with diphenylketene **18**, the diphenylacetate **19** is isolated, where the naphthol derivative **14a** represents the ester moiety.

N-Phenyl- oder O-Phenyl-2,3-alkadiensäureamide und -ester zeigen, wie bereits in vielen Publikationen nachgewiesen worden ist [1–6], eine generelle Bereitschaft zur Intramolekularen Diels-Alder (IMDA)-Reaktion: dabei reagiert die zweite allenische Doppelbindung als Dienophil, während die Phenylkerne als Diene fungieren. Uns interessierte nun die Frage, ob die entsprechenden S-Phenyl-2,3-butadienthiosäure-ester sich mit der gleichen Bereitschaft der IMDA-Reaktion unterziehen.

Ergebnisse und Diskussion

a) Synthese und thermische Reaktion der S-Alkyl(Aryl)-2,3-butadienthiosäure-ester **4a–c**

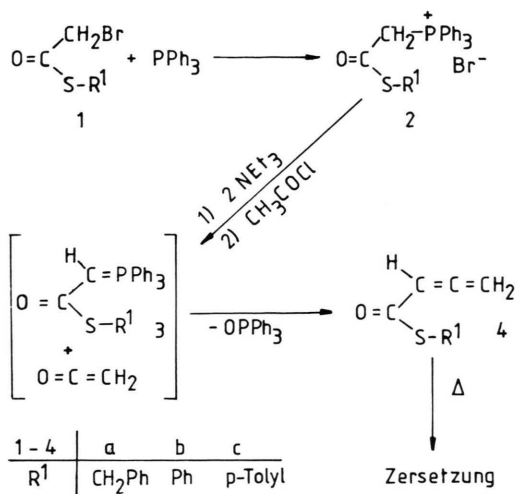
Die drei 2,3-Butadiensäure-thioester **4a–c** stellen wir auf dem „Wittig-Ylid“-Weg her: durch Umsetzung von Bromacetylbromid mit Benzylmercaptan, Thiophenol bzw. 4-Methylthiophenol werden auf dem üblichen Weg die Ester **1a–c** er-

halten, die anschließend mit Triphenylphosphan die Phosphoniumsalze **2a–c** liefern. Diese werden durch einen Überschuß an Triethylamin in Lösung in die Phosphorylide **3a–c** umgewandelt, die dann ohne Isolierung mit aus Acetylchlorid erzeugtem Keten (**8**) weiterreagieren [7]. Man erhält so direkt, wenn auch nicht in allzu guter Ausbeute die S-Organ-2,3-butadienthiosäure-ester **4a–c**.

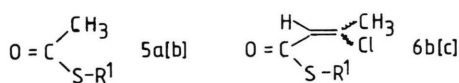
Nebenprodukte dieser Umsetzungen stellen die Thioessigsäure-S-benzyl bzw. S-phenylester **5a,b** und die S-Aryl-3-chlor-2-buten-thiosäureester **6b,c** dar; sie werden teils nur spektroskopisch charakterisiert, teils aber auch isoliert. **5** und **6** entstehen durch Einwirkung von Thioalkohol und Thiophenolen [8] auf Acetylchlorid bzw. Keten (**8**) und auf bereits gebildetes Allen-Derivat **4**.

Wenn auch diese Nebenprodukte und andere Verunreinigungen die Elementaranalysen unserer Allene **4a–c** manchmal verfälschen, ist die Anwesenheit und die Konstitution der letzteren durch spektroskopische Daten gesichert: das sind z. B. IR-Absorptionen im Bereich zwischen 1924 und 1954 cm⁻¹ und eine starke Carbonyl-Bande zwischen 1655 bis 1680 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum die chemische Verschiebung und das durch die ⁴J-Kopplung verursachte Kopplungsmuster der allenischen Protonensignale.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Himbert.



Nebenprodukte der Synthese von 4



Schema 1

Beim Erhitzen dieser Allenthioester unter den für die IMDA-Reaktion von Allencarboxamiden und Allencarbonsäure-arylethern üblichen Bedingungen (130°C im Xylol-Isomerengemisch) beobachteten wir keinerlei Hinweise auf die Bildung von Diels-Alder-Produkten; es fand lediglich Zersetzung statt.

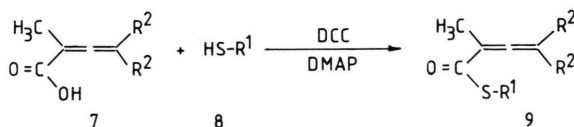
Eine mögliche Erklärung für das Nichtgelingen der IMDA-Reaktion liefert das maßstabgerechte Modell: In S-Aryl-allencarbonsäurethioestern sind die beiden Reaktanden – die zweite allenische Doppelbindung und die Phenylgruppe – bedingt durch den größeren S–C-Abstand wesentlich weiter voneinander entfernt als bei den entsprechenden Amiden und Estern (vgl. mit N/C- und O/C-Einfachbindungslängen) und für das Einsetzen der Reaktion sehr ungünstig gegeneinander verschoben.

b) Synthese und thermische Reaktion der S-Organo-2-methyl-2,3-butadien-thiosäure-ester 9a–f

Bei N-Aryl- oder bei O-Aryl-2,3-alkadien-säure-amiden und -estern hatten wir beobachtet, daß eine zur Carbonsäurefunktion geminale CH_3 -Gruppe die IMDA-Reaktion stark beschleunigt [1,2]. Wir waren deshalb daran interessiert, die

entsprechenden Thioester 9c–f auf ihre thermische Reaktivität zu testen. Wir hegten die Hoffnung, daß es der geminalen Methylgruppe gelingen könnte, die mehr oder weniger unkontrollierte Zersetzung (s. Erhitzen von 4) in Richtung IMDA-Reaktion umzumünzen.

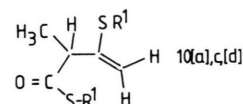
Der Zugang zu den gewünschten S-Aryl-2-methyl-2,3-butadien-thioester 9c–f war gegeben, da wir aus früheren Arbeiten [1,2] die beiden Allencarbonsäuren 7a und b zur Verfügung hatten und sich diese unter den kondensierenden „Steglich-Bedingungen“ (DCC und DMAP) [9] leicht mit den beiden Phenolen 8c und d umsetzen lassen. Aus einem Grund, der sich aus der beobachteten thermischen Reaktivität dieser Thioester erklärt (s. nachstehend), synthetisierten wir auch den S-Ethyl- und den S-Benzyl-Ester (9a und b) der 2-Methyl-2,3-butadien-thiosäure (7a).



7, 8, 9	R ¹	R ²
a, a, a	Et	H
a, b, b	CH ₂ Ph	H
a, c, c	Ph	H
a, d, d	p-Tolyl	H
b, c, e	Ph	Ph
b, d, f	p-Tolyl	Ph

Schema 2

Nebenprodukt



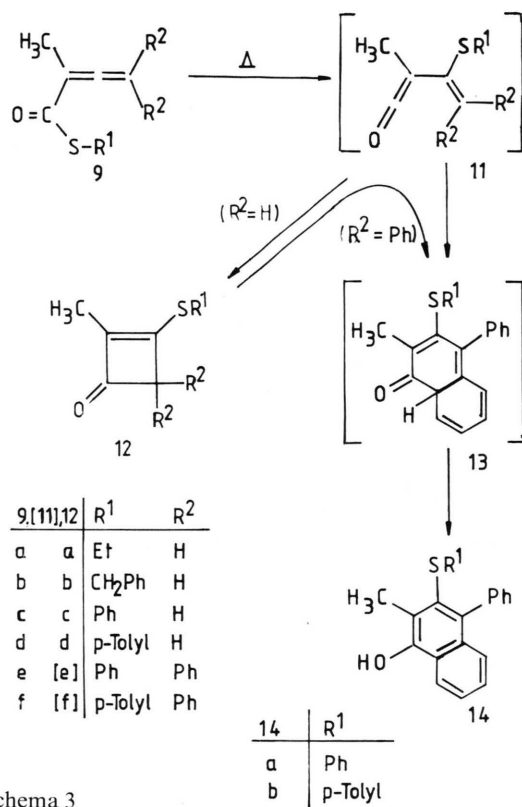
Als Nebenprodukte dieser Synthesen konnten wir manchmal die 2-Methyl-3-organothio-3-butenthiosäure-S-organoester 10 nachweisen und isolieren. Sie sollten durch weitere Addition von Thioalkohol oder Thiophenol an die Allencarbonsäure-thioester 9 entstehen.

Die Konstitutionen der Kumulencarbonsäurethioester 9 sind durch zwei IR-Absorptionen (9a–d) bzw. durch eine Absorption (9e, f) um 1940 cm^{-1} und durch eine intensive Carbonylab-sorption um $\nu \approx 1650\text{ cm}^{-1}$ und im Fall von 9a–d durch die ^1H -NMR-Spektren gesichert: der $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ -Teil sorgt für Signale mit charakteristischer chemischer Verschiebung und charakteristischem Kopplungsmuster ($^5J \approx 3,0\text{ Hz}$).

Erhitzen der S-Phenyl-2-methyl-2,3-butadien-thiosäure-ester 9c, d in Xylol auf etwa 130°C führt

nicht zu Diels-Alder-Produkten, sondern völlig überraschend zu den Cyclobutenonen **12c,d**. Da hier der Aryl-Charakter und damit die mögliche Dieneigenschaften der Esterkomponente nicht zum Zuge kommen, reagieren die beiden S-Alkyl-Derivate **9a** und **9b** in gleicher Weise zu den beiden Cyclobutenonen **12a** und **b**.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Isomerisierungen $9 \rightarrow 12$ in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ enthüllt, daß diese quantitativ verlaufen.



Schema 3

Erhitzen der beiden S-Phenyl-2-methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadien-thiosäure-ester **9e** und **f** in siedendem Xylol lieferte Verbindungen, denen wir die α -Naphthol-Strukturen **14a** und **b** zuordnen.

Das Bilden von **12** und **14** läßt sich plausibel über die Vinylketene **11** erklären: Durch electrocyclischen Ringschluß entstehen daraus (bei $\text{R}^2 = \text{H}$) die Cyclobutenone **12a–d**, während durch Cyclisierung der Keteneinheit über die *o*-Position der *cis*-ständigen Phenyl-Gruppe ($\text{R}^2 = \text{Phenyl}$) die Ketone **13** entstehen und daraus durch Tautomeri-

sierung die α -Naphthole **14**. (Daß die Vinylketene **11** hier eine Schlüsselstellung einzunehmen scheinen, erkennt man auch an den Synthesen von **16** und **19**; s. später.) Ob die Bildung der Vinylketene **11** aus den Allenthio-carbonsäure-estern **9** intramolekular analog den Vorstellungen von Kwart [10] verläuft, die jener für seine 1,3-Thioallyl-Umlagerungen diskutierte, oder ob sie intermolekular, katalysiert durch Spuren freien Thiols oder Thiolats erfolgt, haben wir nicht weiter untersucht.

Bei einer ^1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Isomerisierung $9\text{f} \rightarrow 14\text{b}$ bei 75°C läßt sich bei relativ hohem Feld ($\delta = 1,12$) ein Singulett erkennen, das wir den Methylprotonen des intermediär gebildeten Cyclobutenons **12f** zuordnen. Die Intensität dieses Signals übertrifft zu Beginn die des analogen Signals des Naphthols **14b** ($\delta = 2,22$), wird nach 2 h diesem gleich und verschwindet nach 5 h zu Gunsten des Signals von **14b**.

Die Konstitution der Cyclobutenone **12** ist durch zwei intensive IR-Absorptionen im Doppelbindungsbereich für das α,β -ungesättigte Carbonylsystem, durch die beobachtete Fernkopplung der ^1H -NMR-Signale der Ring-Methylen-Protonen und der Methyl-Protonen in 2-Position ($^5J = 2,4\text{ Hz}$) und durch ihre ^{13}C -NMR-Daten gesichert (s. Tab. I).

Die Struktur der beiden Naphthol-Derivate **14a,b** dürfte durch den IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Nachweis der Existenz einer Aryl/OH-Gruppe, durch das Auftreten eines dublett-ähnlichen ^1H -Signals bei tiefem Feld ($\delta = 8,22$), das wir laut NMR-Vergleich [11] dem zur OH-Gruppe *peri*-ständigen Proton zurechnen, und im exemplarisch aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum von **14b** durch die Anhäufung von 17 der 20 Signale im Bereich $\delta = 119$ bis 140 ebenfalls als geklärt gelten.

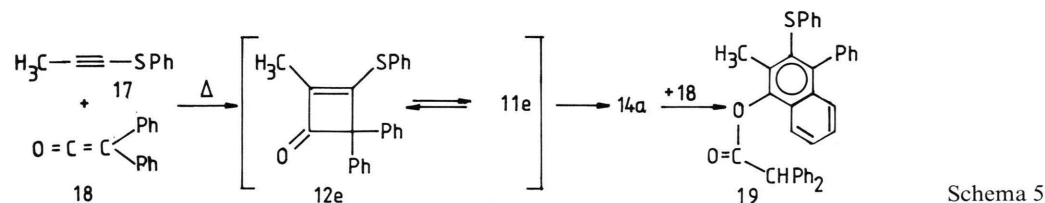
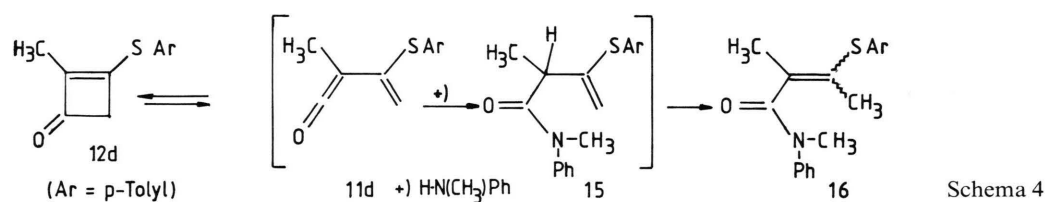
c) Herstellung der Verbindungen **16** und **19**

Erhitzt man Cyclobutenon **12d** in Gegenwart von N-Methylanilin, wird laut NMR-Kontrolle quantitativ das 2-Butenanilid **16** erhalten.

Seine Bildung läßt sich am besten durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Cyclobutenon **12d** und Vinylketen **11d** verstehen. Das bei der Umsetzung von **11d** mit N-Methylanilin zunächst erwartete 3-Butenanilid **15** sollte dann zum konjugierten Derivat **16** tautomerisieren. Denkbar

Tab. I. Spektroskopische Daten der Cyclobutenone **12**.

A) IR- und ¹ H-NMR-Daten						
	IR(KBr bzw. Film) [cm ⁻¹] C=O C=C/Aryl		¹ H-NMR(CDCl ₃ ; δ-Werte, [J in Hz]) C(2) CH ₃ C(4) H ₂ Andere			
12a	1732 vs	1580 s	1,68(t) _{5J = 2,4}	3,32(q)		1,39, 3,03 (t, q, ³ J = 7,5, 3H, 2H, S-Et)
12b	1725 vs	1580 s	1,66(t) _{5J = 2,4}	3,29(q)		4,23 (s, 2H, CH ₂ -Ar) 7,2-7,4 (m, 5H, Aryl-H)
12c	1740 vs	1588 s	1,39(t) _{5J = 2,4}	3,12(q)		7,2-7,7 (m, 5H, Aryl-H)
12d	1735 vs 1727 vs	1583 s	1,38(t) _{5J = 2,5}	3,14(q)		2,38 (s, 3H, Aryl- CH ₃), 7,20, 7,43, (AA'B'B', je 2H, J _{AB} = 8,1, Aryl-H)
B) ¹³ C-NMR-Daten von 12b-d						
	C ₁ (s) ^a	C ₂ (s) ^a	C ₃ (s)	C ₄ (t)	2-CH ₃ (q)	Andere Signale
12b	184,64	140,33	167,91	50,88 J = 143,0	8,48 J = 128,2	37,55 (t, J = 142,0, CH ₂ -Ph) 129,07, 128,74, 128,04 (3d) 136,26 (s)
12c	184,94	140,99	166,06	51,14 J = 143,4	7,90 J = 128,2	134,25, 129,81, 129,31 (3d) 128,98 (s)
12d	185,36	140,82	166,93	51,16 J = 143,3	8,02 J = 128,4	21,39 (q, J = 127,0, Aryl- CH ₃) 134,41, 130,20 (2d) 140,35, 125,56 (2s)

^a Signale oft fein aufgespalten: $^2J = 6$ Hz.

wäre auch ein direkter Angriff des Amins an der Carbonylgruppe von **12d**, anschließend Ringöffnung zu α,β -ungesättigten Keten-O,N-Acetal, das dann direkt oder über **15** zu **16** tautomerisiert.

Beim Versuch der unabhängigen Synthese des α -Naphthols **14a** erhitzen wir den Inthioether **17** mit Diphenylketen (**18**). Wir erhielten in 26% Ausbeute den Diphenyllessigsäure-ester **19**, wobei das

gesuchte Naphthol **14a** die Esterkomponente darstellt.

Wir erklären die Bildung von **19** auf dem im Schema 5 gezeigten Weg: Es findet zunächst eine (2+2)-Cycloaddition statt unter Bildung des Cyclobutenons **12e**. Dieses isomerisiert unter den Reaktionsbedingungen (Rückfluß in Benzol) über das Vinylketen **11e** zum α -Naphthol **14a**, dessen

OH-Gruppe dann jedoch durch das Keten **18** acyliert wird. Der letzte Schritt läßt sich durch Einsatz von in Substanz isoliertem **14a** (s. Schema 3) verifizieren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenformen und Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, Sh = Schulter, br = breit. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte EM 390 (90 MHz) und EM 360 (60 MHz) der Fa. Varian, Bruker WP 200 (200 MHz) und Bruker WP 400 (400 MHz), jeweils Tetramethylsilan als innerer Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Geräte WP 200 und WP 400 der Fa. Bruker (50,28 bzw. 100,6 MHz). – MS-Spektren: Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Elemental-Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Gerät FP 5 der Fa. Mettler (Aufheizrate 3 °C/min). – Der verwendete Petrolether siedete bei 40–80 °C.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (**7a**), 2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure (**7b**) und 1-Phenylthio-1-propin (**17**) wurden gemäß Literaturangaben [2, 1] bzw. [12] hergestellt.

S-Alkyl(Aryl)-bromessigsäure-thioester (**1**)

Allgemeine Vorschrift

Zu einem Gemisch von 0,1 mol Benzylmercaptan, Thiophenol bzw. 4-Methyl-thiophenol und 7,9 g (0,1 mol) Pyridin in 100 ml Ether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 20,2 g (0,1 mol) Bromacetylbromid getropft. Nach 1-stdg. Rühren bei R.T. wird das ausgefallene Pyridinium-bromid abgenutscht und mit 50 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit 80 ml Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Rückstände werden im Ölpumpenvakuum destilliert oder durch Aufnahme in Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht.

S-Benzyl-2-bromthioacetat (**1a**)

22,1 g (90%), hellbraunes Öl mit Sdp. 135–140 °C/0,03 Torr. – IR (Film): $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$, vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3,96, 4,12$ (2s, je 2H, CH₂-Br u. CH₂-Ph), 7,28 („s“, 5H, Aryl-H).

C₉H₉BrOS (245,1)

Ber.	C 44,09	H 3,70%,
Gef.	C 43,2	H 3,67%.

S-Phenyl-2-bromthioacetat (**1b**)

21,2 g (92%), farblose Kristalle mit Schmp. 35–36 °C. – IR (KBr): $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$, vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4,03$ (s, 2H, CH₂-Br), 7,39 („s“, 5H, Aryl-H).

C₈H₇BrOS (231,1)

Ber.	C 41,57	H 3,05%,
Gef.	C 41,7	H 3,07%.

S-(*p*-Tolyl)-2-bromthioacetat (**1c**)

21,0 g (86%), farbloses Öl mit Sdp. 120–125 °C/0,1 Torr. – IR (Film): $\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$, vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,36$ (s, 3H, Aryl-CH₃), 4,09 (s, 2H, CH₂-Br), 7,22, 7,32 (AA', BB', je 2H, J_{AB} = 9,0 Hz, Aryl-H).

C₉H₉BrOS (245,1)

Ber.	C 44,09	H 3,70%,
Gef.	C 43,2	H 3,76%.

[*S*-Organothiocarboxy)methyl]-triphenylphosphonium-bromide (**2**)

Allgemeine Vorschrift

Die Lösung von 70 mmol Bromessigsäure-thioester **1** und 18,34 g (70 mmol) Triphenylphosphan in 150 ml Toluol wird 15 h bei R.T. gerührt. Die kristallinen Phosphoniumsalze **2** werden abgesaugt.

[*S*-Benzylthiocarboxy)methyl]-triphenylphosphonium-bromid (**2a**)

30,7 g (86%), farblose Kristalle mit Schmp. 152–153 °C. – IR(KBr): $\nu = 1658 \text{ cm}^{-1}$, vs (C=O), 1432 s (P⁺-Ph). – ¹N-NMR: $\delta = 4,02$ (s, 2H, CH₂-Ph), 5,77 (d, ²J_{P,H} = 13,5 Hz, 2H, P⁺-CH₂), 7,0–7,3, 7,5–8,0 (2m, 5H bzw. 15H, Aryl-H).

C₂₇H₂₄BrOPS (507,4)

Ber.	C 63,90	H 4,77%,
Gef.	C 63,7	H 4,86%.

[*S*-Phenylthiocarboxy)methyl]-triphenylphosphonium-bromid (**2b**)

31,4 g (91%), farblose Kristalle mit Schmp. 203–204 °C. – IR(KBr): $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$, vs (C=O), 1433 vs (P⁺-Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6,01$ (s, ²J_{P,H} = 13,5 Hz, 2H, P⁺-CH₂), 7,1–7,5 (m, 5H, S-Ph), 7,6–8,1 (m, 15H, PPh₃).

C₂₆H₂₂BrOPS (493,4)

Ber.	C 63,29	H 4,49%,
Gef.	C 63,0	H 4,58%.

{[S-(p-Tolyl)thiocarboxy]methyl}-triphenylphosphonium-bromid (2c)

31,5 g (89%), farblose Kristalle mit Schmp. 115–116 °C. – IR(KBr): $\nu = 1678\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O), 1431 vs (P⁺–Ph). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,30$ (s, 3 H, Tolyl-CH₃), 5,94 (d, ²J_{P,H} = 13,5 Hz, 2 H, P⁺–CH₂), 7,07, 7,19, AA', BB', J_{AB} = 8,5 Hz, je 2 H, Tolyl-H), 7,5–8,2 (m, 15 H, PPh₃).

C₂₇H₂₄BrOPS (507,4)

Ber. C 63,90 H 4,77%,
Gef. C 64,2 H 4,95%.

*S-Alkyl(Aryl)-2,3-butadienthioate (4)**Allgemeine Vorschrift*

Zu einer Lösung von 20 mmol Phosphoniumsalz (2) in 80 ml Dichlormethan werden bei R.T. 4,1 g (40 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend tropft man zu dieser Lösung innerhalb ca. 30 min die Lösung von 1,6 g (20 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid in 20 ml Dichlormethan so zu, daß die Temperatur nicht merklich ansteigt. Nach Ende des Zutropfens entfernt man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer und digeriert den verbleibenden, viskosen Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether. Der beim Eindampfen der vereinigten Etherextrakte erhaltene Rückstand wird in einer Säule an 250 g Kieselgel mit etwa 1,5 l Chloroform/Pentan (1:1) chromatographiert. Man isoliert so, jeweils in der ersten Fraktion:

S-Benzyl-2,3-butadienthioat (4a)

2,0 g (26%), blaßgelbes Öl mit Sdp. 180–185 °C/0,02 Torr. – IR (Film): $\nu = 1954\text{ cm}^{-1}$, vs 1924 s (C=C=C), 1655 vs, br (C=O), 1608 s, 1583 w, 1490 m (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4,13$ (s, 2 H, CH₂–Ar), 5,24, 5,89 (d bzw. t, ⁴J = 6,5 Hz, 2 H bzw. 1 H, H₂C=C=CH), 7,27 („s“, 5 H, Aryl-H).

C₁₁H₁₀OS (190,3)

Ber. C 69,44 H 5,30%,
Gef. C 67,8 H 5,34%.

Bei weiterem Erhitzen des Rückstands der vorstehenden Destillation erhält man 1,0 g (13%) *S-Benzyl-thioacetat* (5a); orangefarbenes Öl mit Sdp. 210–215 °C/0,02 Torr. – IR (Film): $\nu = 1684\text{ cm}^{-1}$, vs, br (C=O), 1598 m (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,32$ (s, 3 H, CH₃), 4,12 (s, 2 H, CH₂), 7,30 („s“, 5 H, Aryl-H).

C₉H₁₀OS (166,2)

Ber. C 65,01 H 6,07%,
Gef. C 64,9 H 5,96%.

S-Phenyl-2,3-butadienthioat (4b)

1,7 g (24%), farbloses Öl mit Sdp. 225–230 °C/0,04 Torr. – IR (Film): $\nu = 1951\text{ cm}^{-1}$, w, 1930 w (C=C=C), 1705 s (C=O von 5b, Verunreinigung), 1680 vs (C=O), 1610 vs (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5,37$, 5,94 (d bzw. t, ⁴J = 6,5 Hz, 2 H bzw. 1 H, H₂C=C=CH–), 7,42 („s“, 5 H, Aryl-H).

Es konnte keine für 4b passende Elementaranalyse erhalten werden, da das Allen 4b mit S-Phenyl-thioessigsäureester 5b und mit S-Phenyl-3-chlor-2-butenthioat 6b verunreinigt ist. 6b kann man mehr oder weniger rein durch weitere Destillation erhalten:

S-Phenyl-3-chlor-2-butenthioat (6b): 0,4 g (5%), gelbes Öl mit Sdp. 240–250 °C/0,4 Torr. – IR (Film): $\nu = 1680\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O), 1610 s (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,57$ u. 6,42 (d, q, ⁴J = 1,2 Hz, 3 bzw. 1 H, CH₃–C=CH–), 7,46 („s“, 5 H, Aryl-H).

C₁₀H₉ClOS (212,7)

Ber. C 56,47 H 4,27%,
Gef. C 59,5 H 4,47%.

S-(p-Tolyl)-2,3-butadienthioat (4c)

2,4 g (32%), rötliches Öl mit Sdp. 190–195 °C/0,02 Torr. IR (Film): $\nu = 1951\text{ cm}^{-1}$, vs, 1924 s (C=C=C), 1670 vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2,33$ (s, 3 H, Aryl-CH₃), 5,32, 5,90 (d bzw. t, ⁴J = 6,2 Hz, 2 H bzw. 1 H, H₂C=C=CH–), 7,19, 7,35 (AA', BB', je 2 H, Aryl-H).

[Der Rückstand der Destillation enthält 6c, erkennbar an den ¹H-NMR-Daten: $\delta = 2,57$, 6,43 (d, q, ⁴J = 1,2 Hz, 3 H bzw. 1 H, H₃C–C=CH–)].

C₁₁H₁₀OS (190,3)

Ber. C 69,44 H 5,30%,
Gef. C 68,3 H 5,47%.

*Darstellung der S-Alkyl(Aryl)-2-methyl-2,3-butadiensäurethioester 9a–f**Allgemeine Vorschrift*

Zu einer gut gerührten Lösung von 1,96 g (20,0 mmol) 2-Methyl-2,3-butadiensäure 7a bzw. von 5,0 g (20,0 mmol) 2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure 7b in 30 ml in Dichlormethan gibt man äquimolare Mengen der Alkylmerkaptane 8a,b bzw. der Thiophenole 8c,d und 0,25 g (2,04 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP). Zu diesem Gemisch tropft man bei 0 °C eine Lösung von 4,58 g (22,4 mmol) Dicyclohexyl-carbodiimid (DCC) in 20 ml Dichlormethan. Nach 5 min Rühren bei 0 °C und 3 h bei R.T. filtriert man von ausgefallenem Harnstoff ab und wäscht diesen zweimal mit je 20 ml Dichlormethan. Die vereinigten

organischen Phasen werden je zweimal mit 20 ml 0,5 N Salzsäure und mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., nimmt man den Rückstand in wenig Chloroform auf und versetzt die Lösung bis zu ihrer Trübung mit Ether. Man beläßt die Mischung ca. 1 h bei R.T., filtriert vom ausgefallenen Harnstoffderivat ab und entfernt das Lösungsmittelgemisch im Vakuum. Der dabei erhaltene Rückstand wird entweder einer Kugelrohrdestillation unterworfen oder aus Ether/Pentan umkristallisiert.

S-Ethyl-2-methyl-2,3-butadienthioat (9a)

0,4 g (14%), farbloses Öl mit Sdp. 90–95 °C/0,25 Torr. – IR (Film): $\nu = 1953\text{ cm}^{-1}$, m, 1930 s (C=C=C), 1646 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,86, 5,21$ (d bzw. q, $^5J = 2,9\text{ Hz}$, 3 H bzw. 2 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 1,23, 2,89 (t bzw. q, $^3J = 7,2\text{ Hz}$, 3 H bzw. 2 H, S-Ethyl).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{OS}$ (142,2)

Ber. C 59,12 H 7,09%,
Gef. C 57,1 H 7,02%.

S-Benzyl-2-methyl-2,3-butadienthioat (9b)

0,9 g (22%), orangefarbenes Öl mit Sdp. 180–185 °C/0,1 Torr. – IR (Film): $\nu = 1952\text{ cm}^{-1}$, m, 1928 s, (C=C=C), 1656 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,88, 5,22$ (d bzw. q, $^5J = 3,0\text{ Hz}$, 3 H bzw. 2 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 4,13 (s, 2 H, CH_2-Ar), 7,1 („s“, 5 H, Aryl-H).

Eine korrekte Elementaranalyse konnte für **9b** nicht erhalten werden.

S-Phenyl-2-methyl-2,3-butadienthioat (9c)

2,2 g (56%), blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 59–60 °C. – IR (KBr): $\nu = 1950\text{ cm}^{-1}$, m, 1922 s (C=C=C), 1655 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,87, 5,33$ (d bzw. q, $^5J = 3,2\text{ Hz}$, 3 H bzw. 2 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,4 („s“, 5 H, Aryl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{SO}$ (190,,3)

Ber. C 69,44 H 5,30%,
Gef. C 68,8 H 5,39%.

Aus der Mutterlauge des Allens **9c** erhält man durch weitere Zugabe von Pentan, Kühlen und Anreiben 0,4 g (13%) *S-Phenyl-2-methyl-3-phenylthio-3-butenthioat (10c)*: farblose Kristalle mit Schmp. 35–36 °C. – IR (KBr): $\nu = 1700\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,46, 3,57$ (d bzw. q, $^3J = 7,8\text{ Hz}$, 3 H bzw. 1 H, C(H)CH₃), 5,14, 5,46 (2s, je 1 H, =CH₂), 7,2–7,65 (m, 10 H, Aryl-H).

S-(p-Tolyl)-2-methyl-2,3-butadienthioat (9d)

2,5 g (60%), orangefarbene Kristalle mit Schmp. 55–56 °C. – IR (KBr): $\nu = 1947\text{ cm}^{-1}$, m, 1915 m (C=C=C), 1666 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,90, 5,38$ (d bzw. q, $^5J = 3,0\text{ Hz}$, 3 H bzw. 2 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 2,39 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 7,25, 7,39 (AA', BB', $J_{AB} = 9,3\text{ Hz}$, je 2 H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$ (204,3)

Ber. C 70,55 H 5,92%,
Gef. C 69,8 H 6,04%.

S-Phenyl-2-methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadienthioat (9e)

3,4 g (50%), farblose Kristalle mit Schmp. 118–119 °C. – IR (KBr): $\nu = 1917\text{ cm}^{-1}$, m (C=C=C), 1652 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,08$ (s, 3 H, 2-CH₃), 7,3–7,65 (m, 15 H, Aryl-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OS}$ (342,4)

Ber. C 80,67 H 5,30%,
Gef. C 79,5 H 5,41%.

S-(p-Tolyl)-2-methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadienthioat (9f)

4,2 g (59%), farblose Kristalle mit Schmp. 123–124 °C. – IR (KBr): $\nu = 1922\text{ cm}^{-1}$, m (C=C=C), 1656 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,03$ (s, 3 H, 2-CH₃), 2,32 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 7,16, 7,31 (AA', BB', $J_{AB} = 8,4\text{ Hz}$, je 2 H, Tolyl-H), 7,3–7,55 (m, 10 H, Aryl-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{OS}$ (356,5)

Ber. C 80,86 H 5,66%,
Gef. C 79,8 H 5,99%.

(N 0,9 = Harnstoffhaltig)

Cyclobutenone (12)

Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von 5 mmol **9a–d** in 30 ml Xylol (Isomerengemisch) wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum nimmt man den Rückstand in wenig Chloroform auf, trägt ihn auf 30 g Kieselgel in einer Säule auf und chromatographiert rasch (d. h. filtriert) mit Chloroform/Pentan (6:1). Man erhält die Cyclobutenone **12** als Öle, die im Kugelrohr destilliert werden oder als Feststoffe, die aus Ether/Pentan umkristallisiert werden.

3-Ethylthio-2-methyl-2-cyclobuten-1-on (12a)

0,48 g (67%), blaßgelbes Öl mit Sdp. 190–195 °C. Spektroskopische Daten s. Tab. I.

C₇H₁₀OS (142,2)

Ber. C 59,12 H 7,09%,
Gef. C 58,6 H 7,04%.

3-Benzylthio-2-methyl-2-cyclobuten-1-on (12b)

0,59 g (58%), blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 42–43 °C. Spektroskopische Daten s. Tab. I.

C₁₂H₁₂OS (204,3)

Ber. C 70,55 H 5,92%,
Gef. C 70,14 H 5,92%.

3-Phenylthio-2-methyl-2-cyclobuten-1-on (12c)

0,80 g (84%), gelbes Öl mit Sdp. 195–200 °C. MS (70 eV): *m/z* (%) = 190 (30) [M⁺], 147 (15), 85 (58) [M–SPH] 53 (100) [M–SPH–CO]. Weitere spektroskopische Daten s. Tab. I.

C₁₁H₁₀OS (190,3)

Ber. C 69,44 H 5,30%,
Gef. C 69,3 H 5,39%.

3-(*p*-Tolylthio)-2-methyl-2-cyclobuten-1-on (12d)

0,79 g (77%), farblose Kristalle mit Schmp. 62–63 °C. Spektroskopische Daten s. Tab. I.

C₁₂H₁₂OS (204,3)

Ber. C 70,55 H 5,92%,
Gef. C 70,0 H 5,97%.

2-Methyl-4-phenyl-3-phenylthio-1-naphthol (14a)

Eine Lösung von 0,5 g (1,5 mmol) **9e** in 30 ml Xylol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Xylols i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig Chloroform auf, trägt ihn auf 20 g Kieselgel in einer Säule auf und chromatographiert rasch (d. h. filtriert) mit dem Lösungsmittelgemisch Chloroform/Pentan (1:1). Aus der ersten Fraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Versetzen mit Ether/Pentan 0,35 g (70%) farblose Kristalle mit dem Schmp. 173–174 °C. – IR (KBr): ν = 3530 cm⁻¹, m, br (OH), 1566 vs (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,43 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 5,23 (breites Singulett, 1 H, OH), 6,8–7,6 (m, 13 H Aryl-H), 8,22 (d, ³J = 7,8 Hz, 1 H C8–H).

C₂₃H₁₈OS (342,4)

Ber. C 80,67 H 5,30%,
Gef. C 80,0 H 5,35%.

2-Methyl-4-phenyl-3-(*p*-tolylthio)-1-naphthol (14b)

Eine Lösung von 1,2 g (3,4 mmol) **9f** in 40 ml Xylol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Xylols i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig Chloroform auf, trägt ihn auf

50 g Kieselgel in einer Säule auf und chromatographiert rasch mit dem Lösungsmittelgemisch Chloroform/Pentan (6:1). Aus der ersten Fraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Versetzen mit Ether/Pentan 0,95 g (79%) farblose Kristalle mit Schmp. 168–169 °C. – IR (KBr): ν = 3570 cm⁻¹, m (OH), 1580 s, 1485 s (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,22, 2,42 (2 s, je 3 H, 2-CH₃ und Tolyl-CH₃), 5,41 (breites Singulett, 1 H, OH), 6,78, 6,92 (AA', BB', *J*_{AB} = 8,3 Hz, je 2 H, Tolyl-H), 7,1–7,5 (m, 8 H, Aryl-H), 8,21 (d, *J* = 8,4 Hz, 1 H, C8–H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14,07, 20,85 (2 q, *J* = 128 Hz, 2-CH₃ und Tolyl-CH₃), 149,06 (s, C-19) und 17 Signale im Bereich δ = 119,61 u. 140,21.

C₂₄H₂₀OS (356,5)

Ber. C 80,86 H 5,66%,
Gef. C 81,0 H 5,80%.

Verbindung 16

Eine Lösung von 150 mg (0,7 mmol) 2-Methyl-3-(*p*-tolylthio)-2-cyclobuten-1-on (**12d**) und 100 mg (0,9 mmol) N-Methylanilin in 5 ml [D8]-Toluol wird im Rahmen eines NMR-Versuches im fest verschlossenen Röhrchen 15 min auf 130 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand an 20 g Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Pentan (1:1) chromatographiert. Aus der zweiten Fraktion (die erste enthält überschüssiges N-Methylanilin) erhält man nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches aus Ether/Pentan 160 mg (73%) N,2-Dimethyl-N-phenyl-3-(*p*-tolylthio)-2-butenamid (**16**); farblose Kristalle mit Schmp. 96–97 °C. – IR (KBr): ν = 1633 cm⁻¹, vs, 1617 s (C=O), 1588 s, 1576 m, 1482 s (C=C/Aryl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,77, 1,98 (2 q, ⁵J = 1,3 Hz; je 3 H, 2 Gerüst CH₃), 2,39, 3,34 (2 s, je 3 H, Tolyl-CH₃ u. N-CH₃), 6,88, 6,98 (AA', BB', *J*_{AB} = 8,3 Hz, je 2 H, Tolyl-H), 7,1–7,5 (m, 5 H, Aryl-H).

C₁₉H₂₁NOS (311,4)

Ber. C 73,27 H 6,80 N 4,50%,
Gef. C 72,7 H 6,77 N 4,60%.

Versuch der unabhängigen Synthese von 14a

Eine Lösung von 2,53 g (17,1 mmol) Phenyl-(1-propenyl)-sulfid (**17**) und 3,88 g (20 mmol) Diphenylketen in 50 ml trockenem Benzol wird 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Benzols i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Ether um. Man erhält 2,4 g (26%) (2-Methyl-4-phenyl-3-phenylthio-1-naphthyl)diphenylacetat (**19**); farblose Kristalle mit Schmp. 167–168 °C. – IR (KBr): ν = 1752 cm⁻¹, vs (C=O), 1579 s, 1489 m,

1475 s (C=C/Aryl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,12 (s, 3H, Aryl- CH_3), 5,51 (s, 1H, CHPh_2), 6,8–7,7 (m, 24H, Aryl- H).

$\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}$ (536,6)

Ber. C 82,80 H 5,26%,

Gef. C 81,9 H 5,43%.

Kristalle mit identischem IR-Spektrum erhält man beim 4-stdg. Erwärmen des Naphthols **14a** mit Diphenylketen in Benzol.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Danken möchten wir auch Frau M. Alester für die Ausführung der Elementaranalysen, Frau H. Ruzek für die Aufnahme einiger ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und Herrn R. Hölderle für seine Mitarbeit im Rahmen des studentischen Fortgeschrittenenpraktikums.

-
- [1] 21. Mitteilung: G. Himbert, D. Fink, M. Stürm, Z. Naturforsch. **49b**, 63 (1994).
[2] G. Himbert, H.-J. Schlindwein, Z. Naturforsch. **47b**, 1785 (1992).
[3] G. Himbert, L. Henn, Angew. Chem. **94**, 631 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 620 (1982).
[4] G. Himbert, K. Diehl, G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 900.
[5] G. Himbert, D. Fink, Tetrahedron Lett. **26**, 4363 (1985).
[6] Siehe Lit. [1,2] und dort angegebene Arbeiten unserer Gruppe und anderer Arbeitskreise.
[7] Analog der Lang-Hansen Methode zur Herstellung von Allencarbonsäureestern: R. W. Lang, H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta **90**, 438 (1980).
[8] Wie diese aus den Salzen **2** oder aus den Yliden **3** freigesetzt wurden, ist nicht untersucht worden.
[9] B. Neises, W. Steglich, Angew. Chem. **90**, 556 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 522 (1978).
[10] H. Kwart, N. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3441 (1979) bzw. J. Org. Chem. **42**, 2855 (1977), und dort angegebene Lit.
[11] The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra, 1978; dort sind die Spektren von α - und β -Naphthol (Nr. 1950 u. 1951) abgebildet.
[12] G. Pourcelot, P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3016.