

Alexander Schönberg, Klaus Praefcke und Joachim Kohtz

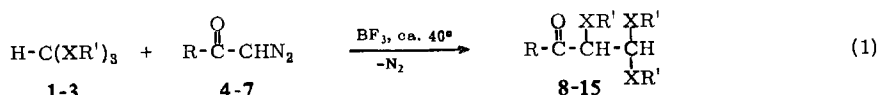
Umsetzungen von aliphatischen Diazoverbindungen mit Acetalen, Orthocarbonsäureestern und ihren Schwefelanaloga unter Lewis-Säure-Katalyse, IV<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Diazoketonen mit Orthoameisensäureestern

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 10. Februar 1966)

Diazoketone werden mit Orthoameisensäure-trimethylester (1) und Trithio-orthoameisensäure-trialkylestern (2, 3) unter  $\text{BF}_3$ -Katalyse gemäß Schema (1) zu 8–15 umgesetzt, die formal oder tatsächlich durch Einschlebung des dem Diazoketon entsprechenden Carbens ( $|\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$ ) zwischen eine Alkoxy- bzw. Alkylmercaptogruppe und das mit ihr verbundene Kohlenstoffatom entstanden sind. Die nach Schema (1) erhaltenen monoacetalisierten bzw. monomercaptalisierten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen 10, 12, 14 und 15 werden gemäß Schema (2) mit  $\text{KHSO}_4$  in Vinyl-aryl-ketone übergeführt, die NMR-spektroskopisch untersucht werden.

In den bisherigen Publikationen<sup>1-3)</sup> haben wir vornehmlich gezeigt, daß Diazoessigsäure-äthylester mit den im Titel genannten Alkoxy- und Alkylmercaptoverbindungen unter  $\text{BF}_3$ -Katalyse reagiert. Auch Diazoacetone (4) als Vertreter der Diazoketone setzt sich mit Orthoameisensäure-trimethylester (1) gemäß Schema (1) zu 8 um<sup>2)</sup>. Im folgenden haben wir uns nun eingehender mit der Reaktion der Diazoketone gemäß Schema (1) beschäftigt.



	X	R'		R		X	R	R'		X	R	R'
1	O	CH <sub>3</sub>	4	CH <sub>3</sub>	8	O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	12	S	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
2	S	CH <sub>3</sub>	5	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9	S	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	13	O	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>
3	S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	10	S	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	14	S	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>
			7	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	11	S	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	15	S	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Die experimentellen Bedingungen und die Wirkungsweise des Bortrifluorides wurden bereits eingehend diskutiert<sup>3)</sup> und sind auch hier voll gültig. Die Umsetzungen mit Diazoketonen verlaufen wesentlich glatter als die mit Diazoessigsäure-äthylester

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. 99, 2371 (1966).

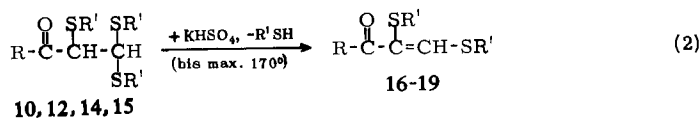
<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteil.: A. Schönberg und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2043.

<sup>3)</sup> A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. 99, 196 (1966).

und mit nahezu quantitativen Ausbeuten. Die erhaltenen Verbindungen **8–15** sind Monoacetale bzw. Monomercaptale von  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Sie sind farblos, mit einer Ausnahme (**8**) kristallin und dürften interessante Ausgangsstoffe für weitere Synthesen sein.

Die verwendeten Diazoketone wurden von uns noch aus Diazomethan und den entsprechenden Säurechloriden dargestellt. Kürzlich wurde eine vereinfachte Methode zur Darstellung von Diazoketonen beschrieben<sup>4)</sup>.

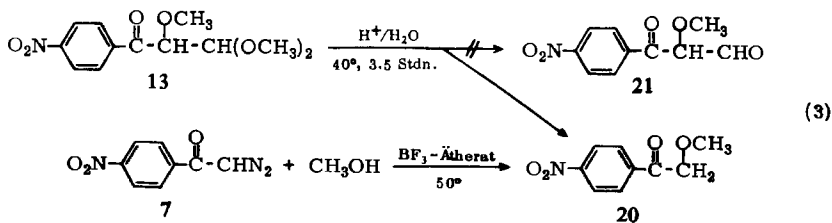
Die Substanzen **10, 12, 14** und **15** ließen sich pyrolytisch in Gegenwart von katalytischen Mengen  $\text{KHSO}_4$  gemäß Schema (2) in hohen Ausbeuten in die  $\alpha, \beta$ -unge-sättigten Verbindungen **16–19** überführen, die gelb und mit Ausnahme von **16** kristallin sind.



	R	R'	
<b>10</b>	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>16</b>
<b>12</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>17</b>
<b>14</b>	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>18</b>
<b>15</b>	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>19</b>

Die Konstitutionsvorschläge für sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen stützen sich auf Analysen, z. T. auf Molekulargewichtsbestimmungen, auf IR- und NMR-Spektren (Diskussion der NMR-Spektren weiter unten<sup>5)</sup>).

Die Verseifung von 1.1.2-Trimethoxy-3-[*p*-nitro-phenyl]-propanon-(3) (**13**) führte wider Erwarten nicht zum entsprechenden Aldehyd **21**, sondern zu *p*-Nitro- $\omega$ -methoxyacetophenon<sup>6)</sup> (**20**):



Zur Bestätigung der Konstitution wurde **20** aus *p*-Nitro-diazoacetophenon (**7**) und Methanol mittels  $\text{BF}_3$ -Katalyse hergestellt. Der Abbau von **13** zu **20** ist insofern eine Stütze für die Konstitution von **13**, da er zeigt, daß im Ausgangsstoff eine Methoxygruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe gestanden haben muß.

<sup>4)</sup> S. Hauptmann, M. Kluge, K.-D. Seidig und H. Wilde, Angew. Chem. **77**, 678 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 688 (1965).

<sup>5)</sup> In dieser Arbeit werden nur die NMR-Spektren der Verbindungen **16–19** diskutiert; dasjenige von **20** wird im Versuchsteil genannt. Die NMR-Spektren der Verbindungen **8–15** sollen später zusammenfassend mit denjenigen ähnlicher Verbindungen (vgl. l. c.<sup>2,3)</sup>) publiziert werden.

<sup>6)</sup> A. L. Crowther und G. Holt, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2818.

## Kernmagnetische Resonanz-Spektren der Verbindungen 16–19

Aus den Absorptionen der  $\beta$ -olefinischen Protonen in 16–19 (s. Tabelle) geht hervor, daß in allen Fällen nur ein Isomeres vorliegt.

NMR-Signale<sup>7)</sup> der Verbindungen



[17: R = OCH<sub>3</sub>; 18, 19: R = NO<sub>2</sub>]

Verb.	-OCH <sub>3</sub>	AA'	BB'	$J_{AB}$ bzw. $J_{A'B'}$	R'		olef. -H
					-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
16 7a)				s 2.34 s 2.38	}		s 7.50 (1)
17	s 3.89 (3)	d <sup>8)</sup> 7.82 (2)	d <sup>8)</sup> 6.98 (2)	8.9 Hz	q <sup>10)</sup> 2.80 q <sup>10)</sup> 2.85	t <sup>10)</sup> 1.22 t <sup>10)</sup> 1.35	s 7.44 (1)
18		d <sup>8)</sup> 7.82 (2)	d <sup>8)</sup> 8.26 (2)	8.9 Hz	s 2.29 (3) s 2.47 (3)		s 7.55 (1)
19		d <sup>8)</sup> 7.90 (2)	d <sup>8)</sup> 8.33 (2)	8.9 Hz	m von 2.63 bis 3.11 (4)	t <sup>10)</sup> 1.24 t <sup>10)</sup> 1.37	s 7.78 (1)

Alle Spektren enthalten nur ein Singulett für das  $\beta$ -olefinische Proton, dessen Fläche jeweils genau einem Proton entspricht. Aus den chemischen Verschiebungen ist nicht zu ersehen, ob es sich um das *cis*- oder *trans*-Isomere<sup>11)</sup> von 16–19 handelt<sup>12)</sup>. Auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie war diese Frage nicht zu beantworten. Eine

<sup>7)</sup> Die  $\delta$ -Werte (ppm) sind auf TMS als inneren Standard bezogen. s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multipllett. In Klammern sind die Zahlen der Protonen angegeben.

<sup>7a)</sup> Aromat. Protonen: m von 7.20 bis 7.45 (4) <sup>7)</sup>.

<sup>8)</sup> Die aromat. Protonen bilden ein für unterschiedlich *p*-disubstituiertes Benzol charakteristisches AA'BB'-System ( $\nu_A = \nu_{A'}$  und  $\nu_B = \nu_{B'}$ ; jedoch  $J_{AB} \neq J_{A'B'}$ ). Die chemischen Verschiebungen<sup>7)</sup> wurden annähernd, d. h. wie im Falle eines einfachen AB-Systems, mit Hilfe der Gleichung<sup>9)</sup>  $(1-3) = (2-4) = \sqrt{(\nu_B - \nu_A)^2 + J_{AB}^2}$  berechnet.  $J_{AB}$  bzw.  $J_{A'B'}$  ist der Mittelwert der Differenzen zwischen den Hauptpeaks 1 und 2 resp. 3 und 4 dieses zur Vereinfachung der Berechnung angenommenen AB-Systems.

<sup>9)</sup> L. M. Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 89–90, Pergamon Press, London, Oxford, New York, Paris 1959.

<sup>10)</sup> Die Kopplungskonstante beträgt ca. 7 Hz.

<sup>11)</sup> Die Präfixe „*cis*“ und „*trans*“ beziehen sich auf die Stellungen der R'S-Gruppen zueinander.

<sup>12)</sup> Die von uns angegebenen Verschiebungen der in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe befindlichen olefinischen Protonen liegen im Bereich der für die entsprechenden Protonen in  $\beta$ -Arylmercapto-acrylsäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-CH=CH-CO<sub>2</sub>H) gefundenen Werte (gemessen in Aceton). Vgl. H. Hogeveen, G. Maccagnani und F. Taddei, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 937 (1964).

KHSO<sub>4</sub>-katalysierte, pyrolytische Eliminierung von Alkylmercaptan aus **10**, **12**, **14** und **15** unter Bildung von Ketenmercaptalen mit dem Strukturelement  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{SR}')_2$  möchten wir auf Grund unserer Erfahrungen mit ähnlichen Verbindungen<sup>1)</sup> für nicht sehr wahrscheinlich halten. Zwar ließen diese Ketenmercaptale ebenfalls nur jeweils ein Singulett für das olefinische Proton erwarten, jedoch sollten ihre Absorptionen bei höheren magnetischen Feldern liegen<sup>13)</sup>.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft (Berlin)*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. *U. Faass* danken wir für die Analysen.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden, wenn nicht anders genannt, in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit dem Varian A 60 (Konzentrationsangaben in Gew.-%) bei Raumtemperatur gemessen. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. *U. Faass*; die Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die verwendeten Präparate waren entweder handelsüblich oder wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Als Katalysator wurde BF<sub>3</sub>-Ätherat<sup>14)</sup> verwendet.

1) *α-Methoxy-β-oxo-butylaldehyd-1-dimethylacetal (8)*: In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer, CaCl<sub>2</sub>-Rohr, Rückflußkühler und Thermometer werden zu 32 g (ca. 0.30 Mol) **1** und zunächst 0.5 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat (während der Umsetzung werden noch zweimal je 0.5 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat im Abstand von einer Stde. zugegeben) während 3 Stdn. tropfenweise 35 g (0.42 Mol) **4**<sup>15)</sup> in 25 ccm **1** zugegeben. Die Zutropfgeschwindigkeit soll so gehalten werden, daß die Innentemperatur 30° nicht übersteigt. Die Reaktion ist sehr heftig. Reaktionsendfarbe: schwarz. Aufarbeitung: Nach Versetzen mit 100 ccm absol. Äther und 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat wird 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt, abgenutscht, der Äther abgezogen und das verbleibende gelborangefarbene Öl zunächst ohne Kolonne destilliert und anschließend fraktioniert. Ausb. 14.85 g (61%). Sdp.<sub>12</sub> 81°; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4167 (Lit.<sup>16)</sup>; Sdp.<sub>12</sub> 78°; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4192).

IR (Film):  $\text{>CO}$  1728;  $-\text{OCH}_3$  2840/cm.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70 Gef. C 51.65 H 8.52 Mol.-Gew. 149

2) *α-Methylmercapto-β-oxo-butylaldehyd-1-dimethylmercaptal (9)*: Wie unter 1) beschrieben, werden 27.50 g (178.50 mMol) **2** und 1 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat während 2 Stdn. bei maximal 40° mit 15 g (178.50 mMol) **4**<sup>15)</sup> in 25 ccm absol. Äther tropfenweise versetzt. Die Reaktion ist sehr heftig, da stark exotherm. Endfarbe: schwarz. Nach Zerstörung des Katalysators mit 50 g

13) Diese Erwartung wird gestützt durch die Verschiebungen der in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe befindlichen Protonen in  $\beta$ -Arylmercapto-acrylsäure, die — gemessen an 10 Derivaten dieser Säure, die sich durch Substitution am Phenylring unterscheiden — im Bereich von  $\delta = 5.41$  bis 6.15 ppm liegen<sup>12)</sup>. Ketenmercaptale der hier vergleichsweise benötigten Struktur scheinen noch nicht NMR-spektroskopisch untersucht worden zu sein.

14) „Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex zur Synthese“ der Firma E. Merck, Darmstadt; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>BF<sub>3</sub>O (141.9), ca. 48-proz.

15) *F. Arndt und J. Amende*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1122 (1928).

16) *R. Müller und H. Plieninger*, Chem. Ber. **92**, 3009 (1959).

wasserfreiem Natriumcarbonat in Äther wie in Versuch 1) wird ohne Kolonne destilliert. 9 kristallisierte bereits im Kühler aus. Ausb. 8.75 g (23%). Schmp. 60° (aus Methanol oder sublimiert).

IR:  $\text{>CO}$  1720/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}_3$  (210.4) Ber. C 39.96 H 6.71 S 45.73

Gef. C 39.91 H 6.78 S 45.33 Mol.-Gew. 217

3) *1.1.2-Tris-methylmercapto-3-[o-chlor-phenyl]-propanon-(3)* (10): Zu 13.20 g (85.00 mMol) 2 und 1.6 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden 15.50 g (85.00 mMol) 5<sup>17)</sup> in 25 ccm absol. Äther getropft. Die Innentemp. beträgt während des 1stdg. Zutropfens 40°. Dann wird noch weitere 0.5 Stdn. gerührt; Reaktionsendfarbe: gelb. Nach 2 Stdn. Rühren mit 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat, Abnutschen und Absaugen des Äthers verbleiben 25.40 g (97%) feine, farblose Nadeln. Schmp. 89.5° (aus Methanol).

IR:  $\text{>CO}$  1700/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClOS}_3$  (306.9) Ber. C 46.96 H 4.93 Cl 11.55 S 31.34

Gef. C 46.64 H 4.94 Cl 11.43 S 31.43

Mol.-Gew. 302 (nach Rast in Campher)

4) *1.1.2-Tris-methylmercapto-3-[p-methoxy-phenyl]-propanon-(3)* (11): Zu 7.70 g (0.05 Mol) 2 und 0.5 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden während 1 Stde. bei 40° 8.80 g (0.05 Mol) 6<sup>18)</sup> in 20 ccm absol. Benzol und 20 ccm Äther getropft. Reaktionsendfarbe: braun. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei Raumtemp. wird mit 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat in Äther zersetzt, abgenutscht und der Äther abgezogen. Das verbleibende braune Öl kristallisierte während 2 Tagen bei Raumtemp. durch. Aus Methanol farblose Nadeln, Schmp. 94°, Ausb. 14.94 g (99%).

IR:  $\text{>CO}$  1675;  $-\text{OCH}_3$  2840; Aromat 1605, 1580/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3$  (302.5) Ber. C 51.62 H 6.00 S 31.80

Gef. C 51.39 H 6.13 S 31.94 Mol.-Gew. 312

5) *1.1.2-Tris-äthylmercapto-3-[p-methoxy-phenyl]-propanon-(3)* (12): Zu 19.60 g (0.10 Mol) 3 und 0.5 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden portionsweise 17.60 g (0.10 Mol) 6<sup>18)</sup> gegeben. Die Innentemp. soll dabei nicht über 40° steigen. Reaktionsendfarbe: gelborange. Nach Aufarbeitung wie bei 4) verbleibt ein brauner, fester Rückstand. Aus Methanol 32.50 g (94%) farblose Nadeln, Schmp. 51–52.5°.

IR:  $\text{>CO}$  1676;  $-\text{OCH}_3$  2845; Aromat 1608, 1580/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_3$  (344.6) Ber. C 55.78 H 7.02 S 27.92 Gef. C 55.63 H 7.45 S 28.11

6) *1.1.2-Trimethoxy-3-[p-nitro-phenyl]-propanon-(3)* (13): Zu 7.36 g (0.06 Mol) 1, 10 ccm absol. Äther und 1 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden während 1.5 Stdn. 11.47 g (0.06 Mol) 7<sup>19)</sup> portionsweise derartig zugegeben, daß die Temperatur 30° nicht übersteigt. Endfarbe: hellbraun. Nach Aufarbeitung wie bei 4) verbleibt ein hellbraunes Öl, das, mit wenig Benzin (60–70°) versetzt, über Nacht bei –20° durchkristallisiert. Ausb. 16.10 g (quantitativ). Schmp. 62–63° (aus Methanol), fast farblose Nadeln.

IR:  $\text{>CO}$  1700;  $-\text{OCH}_3$  2840;  $-\text{NO}_2$  1535; Aromat 1605/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_6$  (269.3) Ber. C 53.53 H 5.62 N 5.20 Gef. C 53.22 H 5.70 N 5.64

7) *1.1.2-Tris-methylmercapto-3-[p-nitro-phenyl]-propanon-(3)* (14): Zu 8.64 g (56.00 mMol) 2, 30 ccm absol. Äther und 1 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden portionsweise 10.70 g (56.00 mMol)

<sup>17)</sup> W. D. Hörmann und E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. 663, 4 (1963).

<sup>18)</sup> A. Burger und S. Avakian, J. org. Chemistry 5, 606 (1940).

<sup>19)</sup> P. Karrer und J. Schukri, Helv. chim. Acta 28, 820 (1945).

7<sup>19</sup>) gegeben (Innentemp. 40°). Nachdem das gesamte Diazoketon zugegeben ist, erstarrt das Reaktionsgemisch. Ohne Zerstörung des Katalysators wird nun mehrmals aus Methanol umgelöst. Ausb. 17.70 g (quantitativ) zitronengelbe Nadeln. Schmp. 93–94°.

IR (KBr):  $\text{>CO}$  1680;  $-\text{NO}_2$  1525; Aromat 1605/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_3$  (317.5) Ber. C 45.40 H 4.76 N 4.41 S 30.30

Gef. C 45.40 H 4.75 N 4.39 S 30.23 Mol.-Gew. 304

8) 1.1.2-Tris-äthylmercapto-3-[*p*-nitro-phenyl]-propanon-(3) (15): Zu 19.64 g (0.10 Mol) 3, 20 ccm absol. Äther und 1.8 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden portionsweise 19.10 g (0.10 Mol) 7<sup>19</sup>) gegeben (Reaktionstemp. bei 35°). Reaktionsendfarbe: gelb. Dann wird mit 100 ccm absol. Äther und 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt, 1 Stde. bei Raumtemp. kräftig gerührt, der Niederschlag abgenutscht und der Äther abgezogen. Der verbleibende Rückstand war durchkristallisiert. Ausb. 34.50 g (96%) hellgelbe, seidige Kristallbüschel. Schmp. 69–70° (aus Methanol).

IR:  $\text{>CO}$  1690;  $-\text{NO}_2$  1535; Aromat 1610/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}_3$  (359.5) Ber. C 50.11 H 5.89 N 3.90 S 26.76

Gef. C 49.94 H 5.82 N 4.21 S 26.60

9) [ $\alpha$ . $\beta$ -Bis-methylmercapto-vinyl]-[*o*-chlor-phenyl]-keton (16): In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit einfachem Destillieraufsatz, Thermometer, Siedekapillare für Stickstoff und angeschlossener Kühlfalle (flüssige Luft) werden 6.00 g (195.50 mMol) 10 und 200 mg  $\text{KHSO}_4$  langsam im allmählich zunehmenden Wasserstrahlpumpenvakuum während 45 Min. bis auf 160° (Innentemp.) erhitzt. Die Methylmercaptanabspaltung setzt bei 110° ein und ist bei 160° beendet. Neben 810 mg (86%) Methylmercaptan in der Kühlfalle verbleiben im Kolben 5.00 g (99%) gelbes Öl, das während mehrerer Tage sowohl bei Raumtemp. als auch bei  $-20^\circ$  nicht kristallisierte. Nach Kugelrohrdestillation bei 120–160° Badtemp./0.1 Torr  $n_D^{25}$  1.6537, Reinausb. 3.59 g (71%) honiggelbes Öl.

IR:  $\text{>CO}$  1670;  $\text{>C=C<}$  1575; Aromat 1600/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 6-proz.): siehe Tabelle.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClOS}_2$  (258.8) Ber. C 51.05 H 4.29 Cl 13.70 S 24.78

Gef. C 51.23 H 4.54 Cl 14.50 S 24.82 Mol.-Gew. 261

10) [ $\alpha$ . $\beta$ -Bis-äthylmercapto-vinyl]-[*p*-methoxy-phenyl]-keton (17): Wie bei 9) werden 17.23 g (0.05 Mol) 12 und 230 mg  $\text{KHSO}_4$  während 35 Min. langsam im allmählich zunehmenden Wasserstrahlpumpenvakuum bis auf max. 170° (Innentemp.) erhitzt. Die Äthylmercaptanabspaltung setzt bei 135° ein und ist bei 155° beendet. Neben 3.02 g (97%) Äthylmercaptan in der Kühlfalle verbleiben im Kolben 14.13 g (quantitativ) hellbraunes Öl,  $n_D^{25}$  1.4284, das über Nacht bei Raumtemp. durchkristallisiert. Schmp. 61.5–63° (aus Methanol), gelbstichige, kompakte Rauten.

IR:  $\text{>CO}$  1640;  $\text{>C=C<}$  1520; Aromat 1605;  $-\text{OCH}_3$  2845/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 15-proz.): siehe Tabelle.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$  (282.4) Ber. C 59.54 H 6.42 S 22.71 Gef. C 59.58 H 6.28 S 22.70

11) [ $\alpha$ . $\beta$ -Bis-methylmercapto-vinyl]-[*p*-nitro-phenyl]-keton (18): Wie bei 9) werden 8.48 g (267.10 mMol) 14 und 200 mg  $\text{KHSO}_4$  während 15 Min. langsam im allmählich zunehmenden Wasserstrahlpumpenvakuum bis auf 140° (Innentemp.) erhitzt. Die Methylmercaptanabspaltung setzt bei 100° ein und ist bei 130° beendet. Neben 1.30 g (quantitativ) Methylmercaptan in der Kühlfalle verbleiben im Kolben 6.05 g (85%) dunkelbraunes Öl, das nach Zugabe von wenig Methanol durchkristallisiert. Schmp. 139–140° (aus Aceton), gelbe Nadeln.

IR (KBr):  $\text{>CO}$  1650;  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{>C=C<}$  1520, 1525; Aromat 1610/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 9-proz.): siehe Tabelle.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}_2$  (269.4) Ber. C 49.05 H 4.12 N 5.20 S 23.81

Gef. C 49.05 H 4.32 N 5.67 S 23.75

12) [ $\alpha,\beta$ -Bis-äthylmercapto-vinyl]-[*p*-nitro-phenyl]-keton (**19**): Wie unter 9) werden 9.84 g (273.70 mMol) **15** und 200 mg  $\text{KHSO}_4$  während 45 Min. langsam im allmählich zunehmenden Wasserstrahlpumpenvakuum bis auf max. 170° (Innentemp.) erhitzt. Die Äthylmercaptanabspaltung setzt bei 120° ein und ist bei 160° beendet. Neben 1.76 g (quantitativ) Äthylmercaptan in der Kühlfalle verbleiben im Kolben 8.08 g (quantitativ) Öl (in der Hitze dunkelrot), das rasch kristallisiert. Schmp. 95–96° (aus Methanol), intensiv gelbe Kristalle.

IR:  $\text{>CO}$  1650;  $-\text{NO}_2$ ,  $\text{>C=C<}$  1520, 1538; Aromat 1607/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 15-proz.): siehe Tabelle.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$  (297.4) Ber. C 52.50 H 5.09 N 4.71 O 16.14 S 21.56

Gef. C 52.63 H 4.87 N 4.89 O 16.35 S 21.73

13) Hydrolytischer Abbau von **13** zu *p*-Nitro- $\omega$ -methoxy-acetophenon (**20**): 10.50 g (390 mMol) **13** werden in 60 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure 3.5 Stdn. bei 40° gerührt. Dann wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert (gelb). Schmp. 121° (aus Methanol), gelbstichige Nadeln (Lit.<sup>6)</sup>: Schmp. 118–119°. Ausb. 5.30 g (70%).

IR:  $\text{>CO}$  1700–1715 (gespalten);  $-\text{NO}_2$  1535;  $-\text{OCH}_3$  2830; Aromat 1608/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 15-proz.)<sup>7)</sup>:  $-\text{OCH}_3$  s 3.54 (3);  $-\text{OCH}_2\text{CO}$  s 4.77 (2); arom. H:  $\alpha\text{-H}^{20}$  d 8.18 (2),  $\beta\text{-H}^{20}$  d 8.33 (2) ( $J_{\alpha\beta}$  9.0 Hz).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$  (195.2) Ber. C 55.38 H 4.65 N 7.18 Gef. C 55.51 H 4.93 N 7.23

14) *p*-Nitro- $\omega$ -methoxy-acetophenon (**20**) aus **7** und Methanol: 4.50 g (235.30 mMol) **7**<sup>19)</sup>, 30 ccm absol. Methanol und 1.5 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat werden 1 Stde. bei 50° gerührt. Nach dem Abkühlen fallen 3.75 g (82%) gelbliche Kristalle aus. Schmp. 123° (aus Methanol). Misch-Schmp. mit vorstehend erhaltenem **20** 123°, ebenso übereinstimmende IR- und NMR-Spektren (in  $\text{CDCl}_3$  bei gleicher Konzentration).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$  (195.2) Ber. C 55.38 H 4.65 N 7.18 Gef. C 55.21 H 4.77 N 6.71

<sup>20)</sup> Relativ zur Carbonylgruppe. Vgl. l. c. 8).