

sprechende Isomere **2b**. Auch **4a** dürfte über ein entsprechendes chinolides Derivat **2a** – auf das auch die große Menge zurückgewonnenen 2.6-Di-*tert*.-butyl-phenols hinweist – entstanden sein.

Die Struktur der Verbindungen **2** folgt u. a. aus den Spektren: Das NMR-Spektrum zeigt anstelle der aromatischen (bei **1** und **3**) jeweils 2 äquivalente olefinische Protonen bei $\tau \approx 3$ bis 3.5. Im IR-Spektrum beobachtet man um 1640/cm die charakteristischen Banden *p*-chinolider Systeme³⁾ (die *O*-Arylderivate **1** weisen als Thioamide in diesem Bereich keine Banden auf, bei den *S*-Arylderivaten **3** tritt stets um 1660/cm die Amid-C=O-Valenzschwingung auf). *N.O.S*-Alkyl/aryl-substituierte Imino-thiol-Strukturen, wie sie bei Dialkylthiocarbamoyl-Derivaten von beispielsweise 2.4-Dinitro-6-*tert*.-butyl-phenol von Edwards und Piánka⁴⁾ als Isomere beobachtet wurden, kommen für die Isomeren **2** demnach nicht in Betracht.

Beim Schmelzen (ab ca. 150°) thermolysieren die Verbindungen **2** leicht. Unter den Thermolyseprodukten finden sich neben den Ausgangsphenolen die entsprechenden *O*-Arylderivate **1** in zum Teil guter Ausbeute.

Die eigentliche Newman-Kwart-Umlagerung (**1**→**3**), die durch *o*-*tert*.-Butylreste stark erschwert wird⁵⁾, ist bei den hier beschriebenen Verbindungen **1** auch nach 45–60 Min. Sieden unter Rückfluß (ca. 320–350°) noch sehr unvollständig (vgl. Tab. zum Formelschema); auch bei der Nitroverbindung **1f**, die zwar leichter isomerisiert, jedoch höchstens auf 270° erhitzt werden darf, ist dies der Fall.

Diese Untersuchung wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert; den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sei für die Überlassung von Chemikalien gedankt.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte sind im Apparat nach Tottoli (Thermometer für 20 mm Eintauchtiefe) bestimmt. IR-Spektren in KBr sind mit einem Perkin-Elmer-Gerät 21, NMR-Spektren bei 60 MHz in CDCl₃ gegen TMS als inneren Standard aufgenommen.

N,N-Dimethyl-*O*-aryl-thiocarbamate **1** bzw. Isomere **2**: Darstellung nach l. c.^{1a)} aus den mit NaH in situ erzeugten Phenolaten und Dimethylthiocarbamidsäure-chlorid in DMF unter N₂; bei **1g** jedoch günstiger aus dem Phenol mit 1.4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (Methode B^{1a)}) oder 1.5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-(5) als Base. Zur Aufarbeitung wird in 1proz. Kalilauge gegossen. Sich fest abscheidende Rohprodukte werden direkt aus Methanol (**b, c, e**) oder nach Digerieren mit Methanol aus Benzol (**f**) bzw. Äthylacetat (**d**) kristallisiert; für **a** und **g** wird erst mit Benzol aufgenommen, **a** anschließend mit Methanol, wobei das Bis-[dimethylthiocarbamoyl]-Derivat **4a** auskristallisiert. Vakuumdestillation der Mutterlauge liefert Ausgangsphenol und aus einer 2. Fraktion (Sdp._{0,1} ca. 150–180°) **1a**. Für **g** wird durch Kristallisation aus reichlich Methanol erst Bis-[1-fluor-4-oxo-3.5-di-*tert*.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yl] (**4g**) (gelbliche Nadelchen, Schmp. 157°) abgeschieden, die konzentrierte Mutterlauge liefert **1g**, das aus wenig Methanol/Äthylacetat gereinigt wird.

Trennung der Isomeren 1–2: Bei den Derivaten **b**: Langsame Kristallisation des aus Methanol kristallisierten, nicht destillierten Rohproduktes (Schmp. ca. 85–100°) aus Petroläther (60–80°) liefert derbe hellgelbe Kristalle von **2b** neben feinen Fiederchen von **1b**, die sich

³⁾ A. Rieker, W. Rundel und H. Kessler, Z. Naturforsch. **24b**, 547 (1969).

⁴⁾ J. D. Edwards und M. Piánka, J. chem. Soc. [London] **1965**, 7338.

⁵⁾ H. M. Relles und G. Pizzolato, J. org. Chemistry **33**, 2249 (1968); A. Kaji, Y. Araki und K. Miyazaki, Bull. chem. Soc. Japan **44**, 1393 (1971).

Tab. 1. Schmelzpunkte, Aussehen und Analysen der dargestellten Verbindungen

| | Schmp. | Farbe Kristallform | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse | | |
|-----------|------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------|--------------|
| | | | | N | S | F |
| 1a | 113 — 115 ^{a)} | farblos | C ₁₇ H ₂₇ NOS (293.4) | Ber. 4.77 Gef. 4.87 | 10.92 10.67 | |
| 4a | 242 — 244 ^{b)} | farblos Plättchen | C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₅ S ₂ (380.5) | Ber. 7.36 Gef. 7.34 | 16.85 17.13 | |
| 1b | — | — | C ₁₈ H ₂₉ NOS (307.4) | — | — | |
| 2b | 113 — 114 ^{d)} | hellgelb Prismen | C ₁₈ H ₂₉ NOS (307.4) | Ber. 4.56 Gef. 4.46 | 10.42 10.46 | |
| 3b | — | — | C ₁₈ H ₂₉ NOS (307.4) | — | — | |
| 1c | 126 — 127.5 ^{a)} | farblos | C ₂₁ H ₃₅ NOS (349.5) | Ber. 4.01 Gef. 4.13 | 9.16 9.36 | |
| 3c | 103 ^{a)} | farblos Nadeln | C ₂₁ H ₃₅ NOS (349.5) | Gef. 4.16 | 8.93 | |
| 1d | 172 — 173 ^{a)} | farblos Platten | C ₂₃ H ₃₁ NOS (369.5) | Ber. 3.79 Gef. 3.86 | 8.68 8.87 | |
| 2d | 169 — 171 [°] (Zers.) ^{a,b)} | zitronengelb | C ₂₃ H ₃₁ NOS (369.5) | Gef. 3.79 | 8.76 | |
| 3d | 119.5 — 120 ^{c,d)} | farblos Nädelchen | C ₂₃ H ₃₁ NOS (369.5) | Gef. 4.00 | 8.75 | |
| 2e | 107 — 109 ^{c)} | tiefgelb | C ₁₈ H ₂₉ N ₂ O ₅ S (323.4) | Ber. 4.33 Gef. 4.04 | 9.91 9.88 | |
| 1f | 204 — 205 ^{b)} | Nadeln gelbstichig Stäbchen | C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ S (388.4) | Ber. 8.28 Gef. 8.01 | 9.46 9.39 | |
| 3f | 209 — 210 ^{a)} | gelbstichig | C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ S (388.4) | Gef. 8.32 | 9.37 | |
| 1g | 152 ^{a+c)} | farblos | C ₁₇ H ₂₆ FNOS (311.4) | Ber. 4.50 Gef. 4.48 | 10.30 10.36 | 6.10 6.22 |
| 3g | 142 — 143 ^{c)} | meist bräunl. Plättchen | C ₁₇ H ₂₆ FNOS (311.4) | Gef. 4.47 | 10.66 | 6.29 |

a) Aus Äthylacetat. b) Aus Benzol. c) Aus Methanol. d) Aus Petroläther.

Tab. 2. IR- und NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

| C=O | chin. Syst. | IR-Spektrum [cm ⁻¹] | | 3-H, 5-H | NMR-Spektrum (τ) | | 2,6-t-Bu |
|------|-----------------------|----------------------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|----------|
| | | >N-C=S ^{a)} | 1520 1185-1200 | | N(CH ₃) ₂ | p-Subst. | |
| | | | | ca. 2.75 (A ₂) | 6.53/6.55 | ca. 2.6 (B) | 8.63 |
| | | 1525 | 1195 | 2.72 | 6.55 b) | 6.4/6.85 (je 3H) | 8.65 |
| | | 1530 | 1200 | 2.84 | 6.52/6.57 | 7.65 (3H) | 8.65 |
| | 1645/1625 | 1500 | | | 6.7 (br.) ^{c)} | 8.3 (3H) | 8.75 |
| 1655 | | | | 2.70 | 6.88 | 7.65 (3H) | 8.52 |
| 1665 | | 1510 1205 1190 | | 2.68 | 6.54/6.58 | 8.65 (9H) | 8.63 |
| | | 1520 1190-1200 | | 2.50 | 6.94 | 8.67 (9H) | 8.50 |
| | 1645/1625 | 1505 | | ca. 2.45 | 6.52/6.55 | 2.4-2.8 | 8.58 |
| | | 1515 | | 2.32 | 6.5/7.0 (br.) | um 2.7 (5H) | 8.75 |
| | 1640/1615 1660 (m) | | | | 6.90 | 2.4-2.8 (5H) | 8.45 |
| | | 1510-1520 ^{d)} 1195 | | | 6.45 (br.) | 6.8 (3H) | 8.73 |
| | | 1520 (NO ₂) 1340/60 (NO ₂) | | 1.75 | 6.53 b) | - | 8.6 |
| | | 1530 1180 | | 1.6 | 6.92 | - | 8.45 |
| | | | | 2.92/3.08 | 6.55/6.58 | - | 8.67 |
| | | | | 2.75/2.95 | 6.95 | - | 8.53 |

a) Zur Zuordnung vgl. z. B. C. N. R. Rao und R. Venkataraghavan, Spectrochim. Acta 18, 541 (1962).

b) Die im allgemeinen für -O-C(=S)-N(CH₃)₂ typische Doubletaufspaltung wird hier nicht beobachtet.

c) Nahezu Koaleszenz (τ = 37°).

d) Kombiniert mit ν_{as}NO₂.

abschlämmen lassen. **d**: Nach langsamer Kristallisation aus Äthylacetat lassen sich gelbe (**2d**) und farblose (**1d**) Kristalle auslesen. Aus geschmolzenem (170–180°) Rohprodukt kristallisiert reines **1d**; ebenso erhält man aus dem **1c** (farblos) und **2c** (gelb) enthaltenden Rohkristalliat reines **1c**.

Thermolyse von 2d: Durch Schmelzen von 1.0 g **2d** bis zum Abklingen der Zersetzungsreaktion, Anreiben des glasigen übelriechenden Reaktionsproduktes mit wenig Äthanol bis zum Durchkristallisieren erhält man (aus wenig Äthylacetat) ca. 0.5 g (50%) **1d**, Schmp. 170–172°.

Umlagerung von 1 in die S-Aryl-Isomeren 3: Man erhitzt die O-Arylverbindungen **1** im schwachen N₂-Strom 45–60 Min. zum Sieden (kurzer Luftkühler), wobei lokale Überhitzung vermieden werden muß. Die Nitroverbindung **1f** wird bei 270° oder besser in siedendem Diphenyläther umgelagert: Man läßt eine Lösung von 5 g/30 ccm im schwachen N₂-Strom, der leichtflüchtige Zersetzungsprodukte wegführt, 60 Min. unter Rückfluß kochen, versetzt nach dem Erkalten mit dem gleichen Vol. Petroläther und läßt kristallisieren.

Die Trennung der anfallenden, durch Zersetzungsprodukte verunreinigten Gemische **1/3** erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) oder durch präp. DC (Kieselgel „Merck“ PF₂₅₄ gipshaltig; Schichtdicke bis 10 mm/Benzol), R_F-Werte: für **1** um 0.6, für **3** um 0.2.

3f kann auch aus dem langsam aus Benzol kristallisierten rohen Umlagerungsgemisch als dunklere Pyramiden ausgelesen und durch Kristallisation aus Dimethylformamid rein erhalten werden.

[434/71]