

Wolfgang Rundel und Hans Köhler

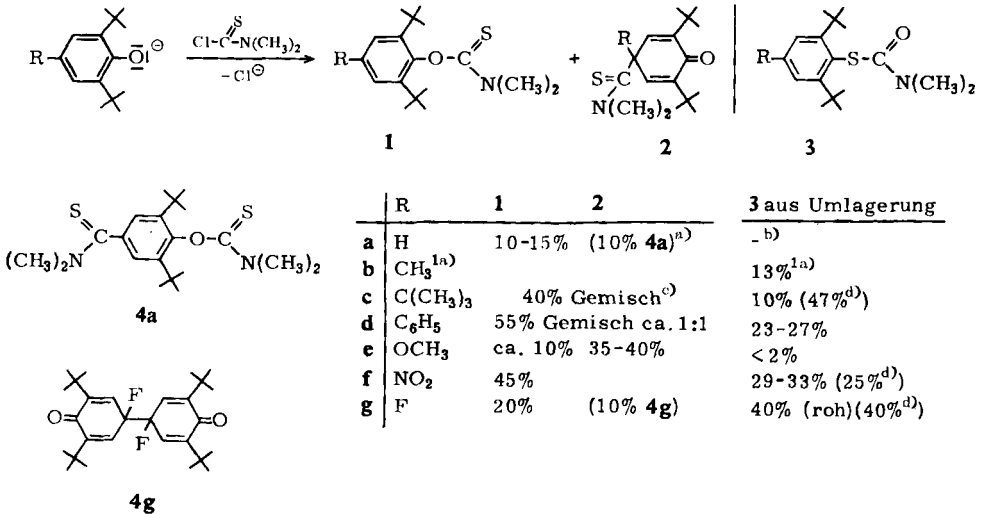
Notiz zur Darstellung und Umlagerung von *N,N*-Dimethyl-*O*-[2.6-di-*tert*-butyl-4-*R*-phenyl]-thiocarbamaten

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 10. November 1971)

Die thermische Umlagerung von *N,N*-Dialkyl-*O*-aryl-thiocarbamaten, speziell der Dimethylverbindungen, zu den entsprechenden *S*-Arylverbindungen (*Newman-Kwart*-Umlagerung¹⁾) stellt eine wertvolle Methode zur Synthese substituierter Thiophenole dar. Auf einige Besonderheiten bei ihrer Anwendung zur Darstellung 2.6-di-*tert*-butylsubstituierter Thiophenole sei im folgenden hingewiesen.

Bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen **1** aus den entsprechenden Phenolaten und Dimethylthiocarbaminsäure-chlorid entstehen als Folge der sterischen Hinderung am Sauerstoff in den meisten Fällen neben **1** thermisch wenig stabile *p*-chinolide Derivate **2** durch *C*-Acylierung²⁾:



	R	1	2	3 aus Umlagerung
a)	H	10-15%	(10% 4a) ^{a)}	- b)
b)	CH ₃ ^{1a)}			13% ^{1a)}
c)	C(CH ₃) ₃	40% Gemisch ^{c)}		10% (47% ^{d)})
d)	C ₆ H ₅	55% Gemisch ca. 1:1		23-27%
e)	OCH ₃	ca. 10%	35-40%	< 2%
f)	NO ₂	45%		29-33% (25% ^{d)})
g)	F	20%	(10% 4g)	40% (roh)(40% ^{d)})

a) Neben 47% Ausgangsphenol.

b) Nicht geprüft.

c) Nicht getrennt und **2c** nicht isoliert.

d) **1** zurück; % bez. auf eingesetztes **1**.

Auch bei der von *Newman* und *Karnes*^{1a)} beschriebenen Darstellung von **1b** erhält man, sofern bei der Aufarbeitung höhere Temperaturen vermieden werden, neben **1b** das ent-

1) 1a) *M. S. Newman* und *H. A. Karnes*, *J. org. Chemistry* **31**, 3980 (1966); 1b) *H. Kwart* und *E. R. Evans*, ebenda **31**, 410 (1966).

2) *N. Kornblum* und *R. Seltzer*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3668 (1961).

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						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	113 — 115 ^a)	farblos	C ₁₇ H ₂₇ NOS (293.4)	Ber. 4.77 Gef. 4.87	10.92 10.67	
4a						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[2.6-di-tert.-butyl-4-dimethylthiocarbamoyl-phenyl]-thiocarbamat	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						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[4-methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	—	—	C ₁₈ H ₂₉ NOS (307.4)	—	—	
2b						
4-Oxo-1-methyl-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien-(2.5)	113 — 114 ^d)	hellgelb Prismen	C ₁₈ H ₂₉ NOS (307.4)	Ber. 4.56 Gef. 4.46	10.42 10.46	
3b						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>S</i> -[4-methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	—	—	C ₁₈ H ₂₉ NOS (307.4)	—	—	
1c						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	126 — 127.5 ^a)	farblos	C ₂₁ H ₃₅ NOS (349.5)	Ber. 4.01 Gef. 4.13	9.16 9.36	
3c						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>S</i> -[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	103 ^a)	farblos Nadeln	C ₂₁ H ₃₅ NOS (349.5)	Gef. 4.16	8.93	
1d						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[3.5-di-tert.-butyl-biphenyl-(4)]-thiocarbamat	172 — 173 ^a)	farblos Platten	C ₂₃ H ₃₁ NOS (369.5)	Ber. 3.79 Gef. 3.86	8.68 8.87	
2d						
4-Oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-phenyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien-(2.5)	169 — 171 ^c) (Zers.) ^{a,b})	zitronengelb	C ₂₃ H ₃₁ NOS (369.5)	Gef. 3.79	8.76	
3d						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>S</i> -[3.5-di-tert.-butyl-biphenyl-(4)]-thiocarbamat	119.5 — 120 ^{c,d})	farblos Nädelchen	C ₂₃ H ₃₁ NOS (369.5)	Gef. 4.00	8.75	
2e						
1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-dimethylthiocarbamoyl-cyclohexadien-(2.5)	107 — 109 ^c)	tiefgelb Nadeln	C ₁₈ H ₂₉ N ₂ O ₅ S (323.4)	Ber. 4.33 Gef. 4.04	9.91 9.88	
1f						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[4-nitro-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	204 — 205 ^b)	gelbstichig Stäbchen	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ S (388.4)	Ber. 8.28 Gef. 8.01	9.46 9.39	
3f						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>S</i> -[4-nitro-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	209 — 210 ^a)	gelbstichig Plättchen	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₅ S (388.4)	Gef. 8.32	9.37	
1g						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>O</i> -[4-fluor-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	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						
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>S</i> -[4-fluor-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat	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
			1510 1205 1190	2.68	6.54/6.58	8.65 (9H)	8.63
1665				2.50	6.94	8.67 (9H)	8.50
			1520 1190-1200	ca. 2.45	6.52/6.55	2.4-2.8	8.58
	1645/1625		1505		6.5/7.0 (br.)	um 2.7 (5H)	8.75
1655				2.32	6.90	2.4-2.8 (5H)	8.45
	1640/1615 1660 (m)		1515		6.45 (br.)	6.8 (3H)	8.73
			1510-1520 ^{d)} 1195	1.75	6.53 b)	-	8.6
1665			1520 (NO ₂) 1340/60 (NO ₂)	1.6	6.92	-	8.45
			1530 1180	2.92/3.08	6.55/6.58	-	8.67
1670				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]