

Hans Gotthardt

Thermische Additionen von Thionen an Tetramethylallen¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Februar 1972)

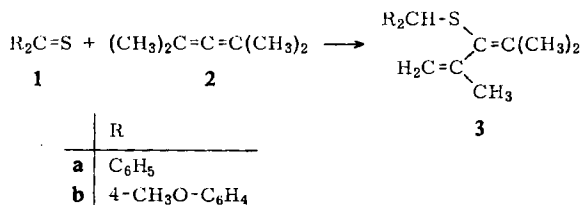
Thioarylketone vereinigen sich mit Tetramethylallen (**2**) bei 20–50° zu den offenkettigen Thioäthern **3a, b** und **7**; die Konstitutionen folgen aus spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen. Die Isomerisierung von **2** in 2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) (**8**) wird durch Xanthion bei Raumtemperatur katalysiert.

Thermal Additions of Thiones to Tetramethylallene¹⁾

Thioarylketones combine with tetramethylallene (**2**) at 20–50° to the open-chain thioethers **3a, b**, and **7**; the structures are elucidated by spectral data and chemical reactions. The isomerization of **2** into 2.4-dimethylpenta-1.3-diene (**8**) is catalyzed by xanthione at room temperature.

Im Gegensatz zu den Photocycloadditionen der *Thione* an *Tetramethylallen* (**2**)²⁾, die unter Thietan-Bildung ablaufen, führt die thermische Reaktion zu ringoffenen Thioäthern.

Erwärmte man *Thiobenzophenon* (**1a**) mit 2.4 Moläquivv. *Tetramethylallen* (**2**) unter Luftausschluß bis zum Verschwinden der blauen Farbe auf 40–45°, so ergab die destillative Aufarbeitung quantitativ *3-Benzhydrylmercapto-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3)* (**3a**).

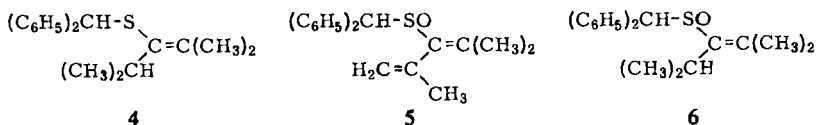


Im IR-Spektrum von **3a** findet sich die konjugierte C=C-Valenzschwingung bei 1633 und die out-of-plane-Deformationsschwingung der beiden geminalen olefinischen Wasserstoffatome bei 895/cm. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Methylsingulets bei τ 8.36 und 8.14, ein Methyldoublet bei 8.10 (*J* = 1.0 Hz), zwei olefinische Protonen als Multipletts bei 5.64 und 4.99, ein benzylständiges Proton als Singulett bei 4.87 sowie 10 arom. Protonen bei 3.1–2.6. Entkopplung des Methyl-doublets ergibt für die beiden olefinischen Protonen ein AB-System bei τ 5.70 und 5.03 mit einer geminalen Kopplungskonstante von *J* = 2.5 Hz. Im Massenspektrum entspricht der intensivste Peak dem Fragment *m/e* 167 ((C₆H₅)₂CH⁺).

¹⁾ Vorveröffentlichung: H. Gotthardt, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 2343.

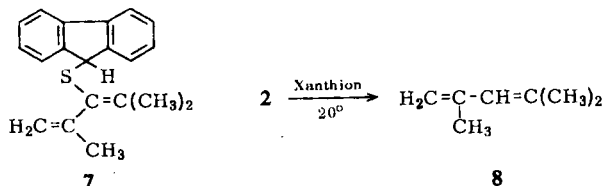
²⁾ H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **105**, 2008 (1972), nachstehend.

Zur konstitutionellen Sicherung hydrierte man **3a** am Platin-Kontakt unter Aufnahme von 1 Moläquivalent Wasserstoff zu 86% **4** und 7% Diphenylmethan. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) von **4** erschienen die beiden Methyle der Isopropylgruppe als Dublett bei τ 9.12 ($J = 6.8$ Hz) und das tert. Proton als Septett bei 7.02 ($J = 6.8$ Hz), zwei Methylgruppen als Singulett bei 8.29 (in Benzol 2 s) und das Benz-



hydriert-H bei 4.99. Wasserstoffperoxid in Eisessig bei Raumtemperatur überführt die Sulfide **3a** bzw. **4** in die Sulfoxide **5** (96%) bzw. **6** (52%). In **5** liegt die IR-C=C-Valenzschwingung bei 1635 und 1614 und die intensive S=O-Frequenz bei 1052/cm; **6** weist vergleichsweise Absorptionen bei 1628 und 1041/cm auf. Infolge der asymmetrischen Umgebung des pyramidalen Schwefels im Sulfoxid **6** zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die diastereotopen Methyle der Isopropylgruppe als zwei Dubletts bei τ 8.87 und 8.83 ($J = 6.0$ Hz).

In gleicher Weise reagierte das Thioketon **1b** mit **2** zu 94% **3b**. Mit *Fluorenthion* vereinigte sich **2** bereits bei Raumtemp. in 87proz. Ausbeute zum kristallinen Thioäther **7**. Auch hier stehen die spektroskopischen Daten mit den Konstitutionen **3b** und **7** im Einklang. **7** spaltet im Massenspektrometer hauptsächlich in das Fluorenylkation mit der Masse 165.



Die beschriebenen Reaktionen finden eine Parallele im Verhalten von Hexafluorthioacetone gegenüber Alkenen mit allylständigem Wasserstoff³⁾. Jüngst beobachtete man eine analoge Reaktion bei der Umsetzung von **2** mit Bis-trifluormethylketen⁴⁾.

Setzte man *Xanthion* ein, erfolgte statt Addukt-Bildung eine Isomerisierung von **2**. So lagerte sich **2** in Gegenwart von 3 Mol-% *Xanthion* in 71 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln quantitativ zu 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) (**8**) um. Nach 24 Stdn. betrug der Umsatz 75%.

Über eine 2-Isomerisierung in polaren Lösungsmitteln bei 110–170° wurde kürzlich berichtet⁵⁾.

Herrn *R. Seidl* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn *H. Huber* für die Registrierung der IR-Spektren und Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Ausführung der Mikroanalysen.

³⁾ *W. J. Middleton*, *J. org. Chemistry* **30**, 1395 (1965).

⁴⁾ *D. C. England* und *C. G. Krespan*, *J. org. Chemistry* **35**, 3322 (1970).

⁵⁾ *D. R. Taylor* und *D. B. Wright*, *Chem. Commun.* **1968**, 434.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen 125 und die ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian A-60 (Tetramethylsilan interner Standard) aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Massenspektren bei einer Elektronenenergie von 70 eV mit dem AET MS 902-Gerät bestimmt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3-Benzhydrylmercapto-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (3a): Man erwärmte die i. Hochvak. entgaste Lösung aus 2.50 g (12.6 mMol) *Thiobenzophenon* (1a)⁶⁾, 4.00 ccm (29.8 mMol) *Tetramethylallen* (2) und 4.0 ccm Benzol 20 Stdn. bis zum Verschwinden der blauen Farbe im abgeschmolzenen Duranreagenzglas auf 40–45°, engte ein und erhielt i. Hochvak. bei 130 bis 145° (Bad)/0.001 Torr 3.70 g (99.7%) farbloses Öl.

IR (Film): C=C 1633; arom. C=C 1596, 1580, 1492; =CH₂ 895; C₆H₅-Wagging 698, 746/cm.

NMR (CCl₄): CH₃ s τ 8.36, CH₃ s 8.14, CH₃ d 8.10 mit $J = 1.0$ Hz, 2 Vinyl-H zu zwei Multipletts aufgespaltenes AB-Spektrum 5.64, 4.99, Benzhydryl-H s 4.87, 2 C₆H₅ m 3.1–2.6. Bestrahlung des d ergibt ein AB-System (2d 5.70, 5.03) mit $J = 2.5$ Hz.

Massenspektrum (50 eV) m/e (relat. Intens.): 294 (6), 219 (0.4), 198 (2), 182 (1), 168 (15), 167 (100), 166 (6), 165 (17), 152 (9), 141 (1), 139 (1), 128 (2), 121 (1), 115 (1), 105 (3), 93 (2), 91 (2), 77 (3).

C₂₀H₂₂S (294.5) Ber. C 81.58 H 7.53 Gef. C 81.88 H 7.65

3-Benzhydrylmercapto-2.4-dimethyl-penten-(2) (4): 3a rührte man 10 Min. bei Raumtemp. mit *Raney-Nickel* in Benzol, filtrierte und fraktionierte i. Hochvak. Das bei 140–150° (Bad)/0.005 Torr übergehende Öl wurde für die katalyt. Hydrierung eingesetzt. 2.16 g (7.34 mMol) vorbehandeltes 3a, 2.0 g *PrO*₂ und 50 ccm Eisessig hydrierte man 19 Stdn. bei Raumtemp., filtrierte, engte i. Vak. ein und destillierte den öligen Rückstand i. Hochvak. Bei 70–100° (Bad)/0.001 Torr gingen 90 mg (7.3%) *Diphenylmethan* (IR-Vergleich) über. Die Hauptfraktion (105–140°/0.001 Torr) ergab aus kaltem 80proz. Methanol 1.87 g (86%) 4, farblose Kristalle, Schmp. 45–46°.

IR (KBr): arom. C=C 1598, 1580, 1492; C₆H₅-Wagging (immer fallender Intensität) 700, 692, 745, 729/cm.

NMR (CCl₄): 2 CH₃ d τ 9.12 und 1H Septett 7.02 mit $J = 6.8$ Hz; =C(CH₃)₂ s 8.29, Benzhydryl-H s 4.99, 2 C₆H₅ m 3.0–2.6. In Benzol erscheint das 2 CH₃-Singulett separiert bei τ 8.43 und 8.24.

C₂₀H₂₄S (296.5) Ber. C 81.03 H 8.16 S 10.82 Gef. C 81.16 H 8.20 S 10.96

3-Benzhydrylmercapto-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3)-S-oxid (5): 0.60 g (2.04 mMol) 3a, 2.0 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* und 30 ccm Eisessig ließ man 17 Stdn. bei Raumtemp. stehen, verdünnte mit 100 ccm Wasser, machte mit Natriumcarbonat alkalisch und arbeitete über die Ätherphase auf. Chromatographie an 60 g Kieselgel (Woelm, Akt.-St. I) mit Benzol/10% Essigester lieferte 0.640 g (96%) farbloses, kristallin erstarrendes Öl. Farblose Nadeln (Tiefemperaturkristallisation aus Petroläther/Cyclohexan), Schmp. 45–46°. 5 zersetzt sich bereits in mäßiger Wärme.

IR (Film): C=C 1635, 1614; arom. C=C 1600, 1580, 1492; S=O 1052; C₆H₅-Wagging 694, 700, 745/cm.

NMR (CCl₄): =C(CH₃)₂ s τ 8.34, CH₃ breites s 8.02, 2 Vinyl-H in 2 m aufgespaltenes AB-System 5.36, 4.70, Benzhydryl-H s 5.02, 2 C₆H₅ s 2.72. In Benzol spaltet das s des =C(CH₃)₂ in 2 s bei 8.63 und 8.53 auf.

C₂₀H₂₂OS (310.5) Ber. C 77.38 H 7.14 S 10.33 Gef. C 77.24 H 7.12 S 10.40

⁶⁾ B. F. Gofton und E. A. Braude, *Org. Syntheses* 4, 927 (1963).

3-Benzhydrylmercapto-2.4-dimethyl-penten-(2)-S-oxid (6): Aus 0.400 g (1.35 mMol) **4**, 1.5 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* und 20 ccm Eisessig in 7½ Stdn. bei Raumtemp. wie oben. Ausb. 0.220 g (52%) farblose Kristalle (Cyclohexan), Schmp. 87.5–88.5°.

IR (KBr): C=C 1628; arom. C=C 1596; S=O 1041; C₆H₅-Wagging 701, 695, 746/cm.

NMR (CCl₄): Isopropylgruppe 2 CH₃ d τ 8.87 und 8.83 sowie H m 6.80 mit *J* = 6.0 Hz; =C(CH₃)₂ s 8.51 und 8.25, Benzhydryl-H s 5.24, 2 C₆H₅ m 2.86–2.52.

C₂₀H₂₄OS (312.5) Ber. C 76.85 H 7.74 S 10.26 Gef. C 76.47 H 7.67 S 10.27

3-[4.4'-Dimethoxy-benzhydrylmercapto]-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (3b): Die Mischung aus 2.00 g (7.76 mMol) *4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon (1b)*⁷⁾, 2.30 ccm (17.1 mMol) **2** und 13 ccm Benzol erwärmte man im zugeschmolzenen Duranrohr 5 Tage auf 40–50°, engte die hellbraune Lösung ein und erhielt bei 180–210° (Bad)/0.001 Torr 2.74 g (100%) **3b** als blau-stichiges Öl. Chromatographische Reinigung an 80 g Kieselgel (Woelm, Akt.-St. I) mit Benzol ergab 2.60 g (94%) farbloses Öl.

IR (Film): C=C 1607, 1580, 1507; C–O 1245; =CH₂ 897; C₆H₄ (*p*-disubst.)-Wagging 815, 830/cm.

NMR (CDCl₃): CH₃ s τ 8.33, 2 CH₃ breites s 8.11, 2 OCH₃ s 6.35, 2 Vinyl-H m 5.63 und 4.96 (durch Allylkopplung in zwei Multipletts gespaltenes AB-System), Benzhydryl-H s 4.90, 2 C₆H₄ (*p*-disubst.) AA'BB' m 3.35–2.59. In Benzol 3 Methylsingulets: τ 8.39, 8.07 und 8.02 (breit). Entkoppelt man das Methylsignal bei τ 8.02, so erscheinen die zwei olefinischen Multipletts als AB-Spektrum mit *J* = 2.5 Hz.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 354 (4), 258 (13), 257 (17), 256 (17), 228 (48), 227 (47), 197 (29), 128 (100), 127 (32), 121 (46), 95 (59), 91 (60), 85 (57).

C₂₂H₂₆O₂S (354.5) Ber. C 74.54 H 7.39 S 9.05 Gef. C 74.48 H 7.30 S 9.17

3-[Fluorenyl-(9)-mercapto]-2.4-dimethyl-pentadien-(1.3) (7): Schon während des Entgasens i. Hochvak. einer Lösung aus 1.00 g (5.10 mMol) *Fluorenthion*⁸⁾, 1.00 ccm (7.45 mMol) **2** und 10 ccm Benzol schlug die olivgrüne Farbe nach blaßgelb um. Nach 14 Stdn. bei Raumtemp. reinigte man den Eindampfrückstand chromatographisch (80 g Kieselgel Woelm, Akt.-St. I, Cyclohexan/10% Benzol); 1.30 g (87%) farblose, derbe Nadeln (Methanol), Schmp. 53–54°.

IR (KBr): C=C 1629; =CH₂ 893; C₆H₄ (*o*-disubst.)-Wagging 733/cm.

NMR (CCl₄): CH₃ s τ 8.18, CH₃ s 8.12, CH₃ breites s 8.01, 2 Vinyl-H m 5.25 und 4.98 (durch Allylkopplung in zwei m gespaltenes AB-Spektrum), Benzhydryl-H s 5.14, 8 arom. H m 3.0–2.4.

Massenspektrum *m/e* (relat. Intens.): 292 (15), 198 (1), 197 (1), 196 (1), 167 (2), 166 (14), 165 (100), 164 (11), 163 (13), 152 (2), 139 (3), 127 (14), 115 (5), 93 (15), 91 (7), 77 (11).

C₂₀H₂₀S (292.5) Ber. C 82.14 H 6.89 S 10.96 Gef. C 82.18 H 6.89 S 10.90

Xanthion-katalysierte Isomerisierung des Tetramethylallens: Nach 24stdg. Aufbewahren einer Lösung aus 0.20 ccm (1.49 mMol) reinem **2**, 0.80 ccm reinem Methylenchlorid und 10 mg (0.047 mMol) *Xanthion*⁹⁾ im Dunkeln bei Raumtemp. zeigte das Gaschromatogramm (Perkin-Elmer-Fraktometer F 20, 2m Apiezon L, 45°) **2** und *2.4-Dimethyl-pentadien-(1.3) (8)* im Verhältnis 25.0 : 75.0. Nach weiteren 47 Stdn. war kein **2** mehr nachweisbar. Ein Versuch in Tetrachlorkohlenstoff lieferte ähnliche Befunde.

⁷⁾ L. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2869 (1895).

⁸⁾ E. Campaigne und W. B. Reid, J. Amer. chem. Soc. **68**, 769 (1946).

⁹⁾ A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1375 (1928).