

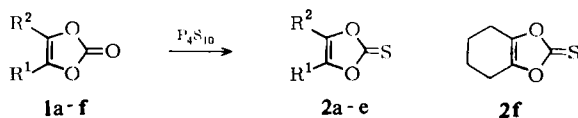
Hans-Michael Fischler und Willy Hartmann

Notiz über die Darstellung von Vinylenthioncarbonat und einigen alkyl- sowie arylsubstituierten Derivaten

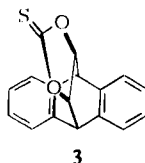
Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen

(Eingegangen am 28. März 1972)

Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Photochemie von Vinylencarbonaten¹⁻³⁾ sowie zur Synthese von Cyclobutenen⁴⁾ durch Corey-Winter-Eliminierung⁵⁾ haben uns das Vinylenthioncarbonat (**2a**) sowie einige alkyl- bzw. arylsubstituierte Derivate interessiert. Vertreter dieser Substanzklasse sind bisher noch nicht beschrieben worden.



	R ¹	R ²
a	H	H
b	H	CH ₃
c	CH ₃	CH ₃
d	CH ₃	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
f	-[CH ₂] ₄ -	



Versucht man, **2a** durch Retro-Spaltung des aus 9.10-Dihydro-9.10-äthano-anthracendi-ol-(11 r.12 c) und Thiocarbonyldiimidazol zugänglichen **3** herzustellen, so bildet sich lediglich ein polymeres Produkt⁶⁾. Wir dagegen fanden, daß **2a**, wenn auch nur in einer Ausbeute von 15%, durch Umsetzung von Vinylencarbonat (**1a**)⁷⁾ mit P₄S₁₀ in siedendem Toluol⁸⁾ erhalten wird. Die Struktur von **2a** ist durch seine Diels-Alder-Addition zu **3** gesichert.

Analog der Darstellung von **2a** gewinnt man ausgehend von Methyl-, Dimethyl- und Tetramethylvinylencarbonat (**1b**, **1c**, **1f**) die Thioncarbonate **2b** (21%), **2c** (66%) bzw. **2f** (19%). Während die Synthese von **2a**–**c** bzw. **2f** infolge von Polymerisation oder möglicherweise auch Dehydrierungsreaktionen in nur mäßigen Ausbeuten⁹⁾ gelingt, lassen sich die arylsubstituierten Vinylenthioncarbonate **2d** und **2e** zu 84 bzw. 88% herstellen.

¹⁾ W. Hartmann und R. Steinmetz, Chem. Ber. 100, 217 (1967); W. Hartmann, ebenda 101, 1643 (1968).

²⁾ H.-M. Fischler, H.-G. Heine und W. Hartmann, Tetrahedron Letters [London] 1972, 1701.

³⁾ K.-R. Stahlke, H.-G. Heine und W. Hartmann, Publikation in Vorbereitung.

⁴⁾ W. Hartmann, H.-M. Fischler und H.-G. Heine, Tetrahedron Letters [London] 1972, 853.

⁵⁾ E. J. Corey und R. A. E. Winter, J. Amer. chem. Soc. 85, 2677 (1963).

⁶⁾ F. N. Jones und S. Andreades, J. org. Chemistry 34, 3011 (1969).

⁷⁾ M. S. Newman und R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. 77, 3789 (1955).

⁸⁾ R. Mayer und B. Gebhardt, Chem. Ber. 97, 1298 (1964).

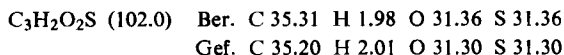
⁹⁾ Die Verwendung des im Vergleich zu P₄S₁₀ reaktiveren Dibortrisulfids¹⁰⁾ führte nicht zu besseren Ergebnissen.

Die Konstitution der neuen Verbindungen **2b–f** folgt aus ihrer Umwandlung in die entsprechenden Ausgangssubstanzen mit Quecksilber(II)-oxid in Acetanhydrid/Essigsäure. Offenbar charakteristisch für die Reihe der Vinylenthioncarbonate ist eine intensive IR-Bande um 1315/cm.

Beschreibung der Versuche

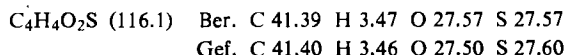
Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-A-Gerät aufgenommen (CDCl_3 als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard); zur Aufnahme der IR-Spektren wurden 1proz. Lösungen in CCl_4 gemessen. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Vinylenthioncarbonat (2-Thioxo-1,3-dioxol) (2a): 21.5 g (0.25 Mol) *Vinylencarbonat (1a)*⁷⁾, 111.0 g (0.25 Mol) P_4S_{10} und 2.0 g Hydrochinon in 250 ccm Toluol wurden unter Rühren 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Dann fügte man im Verlauf von 4 Stdn. weitere 111.0 g P_4S_{10} portionsweise zu. Die heiße Lösung wurde filtriert, der Rückstand fünfmal mit je 100 ccm Toluol extrahiert und die vereinigten Auszüge i. Vak. eingedampft. Zum Entfernen anorganischen Materials wurde mit Äther digeriert und filtriert. Destillieren ergab eine Fraktion vom Sdp._{0,2} 60–70°, die in der Vorlage erstarrte; aus Benzol/Hexan 3.9 g (15%) farblose Kristalle. Schmp. 48°.



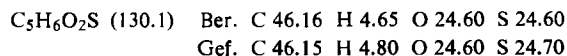
IR: $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 1315/cm. NMR: δ 2.50.

Methylvinylenthioncarbonat (4-Methyl-2-thioxo-1,3-dioxol) (2b): 25.0 g (0.25 Mol) *Methylvinylencarbonat (1b)*¹¹⁾ wurden, wie für **2a** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Destillation lieferte 6.0 g (21%) farbloses Öl, das bei –70° aus Äther/Hexan umkristallisiert und redestilliert wurde. Sdp._{0,4} 66°; n_D^{20} 1.5528.



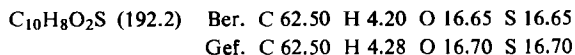
IR: $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 1315/cm. NMR: δ 7.75 (3H), δ 2.72 (1H) ($J = 1.5$ Hz).

Dimethylvinylenthioncarbonat (4,5-Dimethyl-2-thioxo-1,3-dioxol) (2c): 28.5 g (0.25 Mol) *Dimethylvinylencarbonat (1c)*²⁾ wurden analog **1a** mit P_4S_{10} umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung ergab 21.5 g (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 90–91° (Benzol/Hexan).



IR: $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 1320/cm. NMR: δ 7.84.

1-Methyl-2-phenylvinylenthioncarbonat (4-Methyl-5-phenyl-2-thioxo-1,3-dioxol) (2d): 10.0 g (0.057 Mol) *1-Methyl-2-phenylvinylencarbonat (1d)*³⁾ und 26.7 g (0.06 Mol) P_4S_{10} wurden in 200 ccm Xylol 22 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung wie für **2b** beschrieben, ergab nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 9.1 g **2d** (84%) vom Schmp. 92–92.5°.



IR: $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ 1320/cm. NMR: δ 2.57 (5H), δ 7.62 (3H).

¹⁰⁾ F. M. Dean, J. Goodchild und A. W. Hill, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 2192.

¹¹⁾ Jefferson Chemical Co., Inc. (Erf. P. H. Moss), Amer. Pat. 3020290, 1962, C. A. **56**, 12904 d (1962).

¹²⁾ Schering AG (Erf. H. Pfeiffer und K.-H. Pawlowski), Dtsch. Bundes-Pat. 1031800, 1958, C. A. **54**, 19715 e (1960); Schering AG (Erf. H. Pfeiffer), D. A. S. 1044104, 1958, C. A. **55**, 4533 h (1961).

Diphenylvinylenthioncarbonat (4.5-Diphenyl-2-thioxo-1.3-dioxol) (2e): 5.95 g (0.025 Mol) *Diphenylvinylencarbonat (1e)*¹²⁾ und 13.3 g (0.03 Mol) P_4S_{10} wurden in 200 ccm Xylol analog der Darstellung von **2d** umgesetzt und aufgearbeitet. 5.60 g **2e** (88%). Schmp. 124° (Benzol/Hexan).

$C_{15}H_{10}O_2S$ (254.3) Ber. C 70.86 H 3.96 O 12.60 S 12.60
Gef. C 70.80 H 4.20 O 12.70 S 12.50

IR: $\nu_{C=S}$ 1320/cm. NMR: $m \tau$ 2.50.

Tetramethylvinylenthioncarbonat (4.5-Tetramethylen-2-thioxo-1.3-dioxol) (2f): 35.0 g (0.25 Mol) *Tetramethylvinylencarbonat (1f)*²⁾ wurden wie **1a** mit P_4S_{10} in Gegenwart von 2.0 g Hydrochinon umgesetzt und aufgearbeitet. Durch Destillieren wurde eine Fraktion vom Sdp._{0.5} 120–125° erhalten, die 7.5 g (19%) farblose Kristalle vom Schmp. 74.5° (Benzol/Hexan) lieferte.

$C_7H_8O_2S$ (156.1) Ber. C 53.84 H 5.16 O 20.49 S 20.49
Gef. C 54.00 H 5.20 O 20.40 S 20.39

IR: $\nu_{C=S}$ 1310/cm. NMR: $m \tau$ 7.49 (4H), m 8.12 (4H).

9.10-Dihydro-9.10-äthano-anthracen-diol-(11.12)-thioncarbonat (3): 1.78 g (0.01 Mol) *Anthracen* und 1.02 g (0.01 Mol) **2a** wurden in 30 ccm *o*-Dichlorbenzol 15 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand wurde zweimal mit je 50 ccm Äther gewaschen und dann aus Toluol umkristallisiert. 1.35 g (48%) farblose Kristalle. Schmp. 228–230° (Lit.⁶⁾; Schmp. 228–230°.

$C_{17}H_{12}O_2S$ (280.3) Ber. C 72.83 H 4.32 S 11.43 Gef. C 72.60 H 4.28 S 11.35

Umsetzung von 2c mit HgO in Acetanhydrid/Essigsäure: 1.0 g (7.7 mMol) **2c** wurden mit 2.0 g HgO , 5.0 g *Acetanhydrid* und 10 ccm Wasser 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Nach Filtrieren, Ausäthern des Filtrates und Umkristallisieren erhielt man 380 mg (33%) **1c** vom Schmp. 78 bis 79° (Äther/Hexan). Misch-Schmp. mit einer authent. Probe²⁾ war ohne Depression.

[110/72]