

Thiophile Addition von Phenyllithium an Thioketene

Ernst Schaumann* und Wolfgang Walter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 16. Mai 1974

Bei -78°C reagieren die Dialkylthioketene **1a–d** mit Phenyl- und Methylithium unter thiophiler Addition zu den Thioäthern **3a–d** und **4**. Die carbenoide Zwischenstufe konnte für **2c** mit Kohlendioxid und mit Methyljodid zu **7** und **8** abgefangen werden. Bei Raumtemperatur gehen die Carbenoide **2b–d** α -Eliminierung zu den Alkylidencarbenen **15b–d** ein, die zu den Butatrienen **13b–d**, den Alkenen **14b–d** und für **15d** zum CH-Insertionsprodukt **16** weiterreagieren.

Thiophilic Addition of Phenyllithium to Thioketenes

At -78°C the dialkylthioketenes **1a–d** react with phenyl- and methylithium in thiophilic additions to give the thioethers **3a–d** and **4**. The carbenoid intermediate **2c** could be trapped with carbon dioxide or methyl iodide to **7** and **8**. At room temperature α -elimination occurs in the carbenoids **2b–d** with formation of the alkylidencarbenes **15b–d**, which react further to yield the butatrienes **13b–d**, the alkenes **14b–d**, and in the case of **15d** to give the CH-insertion product **16**.

Beak und *Worley*¹⁾ haben die Addition von Nucleophilen an das Schwefelatom einer Thiocarbonyl-Gruppe mit gleichzeitiger Absättigung des Kohlenstoffs durch ein Elektrophil, „thiophile Addition“ genannt. Diese gegenüber den üblichen Umsetzungen von Carbonyl-Gruppen inverse Addition ist vor allem in den Reaktionen von metallorganischen Verbindungen mit aromatischen^{1–3)} und aliphatischen⁴⁾ Thioketonen, mit Dithiocarbonsäure-¹⁾ und Trithiokohlensäureestern^{1,5)} sowie mit tertiären Thioamiden⁶⁾ verwicklicht. Von den eine Thiocarbonyl-Gruppe enthaltenden Heterokumulenen reagieren Isothiocyanate, „normal“ unter nucleophilem Angriff am Kohlenstoff⁷⁾, während bei der Darstellung von Dithiocarbonsäuren aus Kohlenstoffdisulfid

1) *P. Beak* und *J. W. Worley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 597 (1972).

2) *A. Schönberg*, *A. Rosenbach* und *O. Schütz*, *Liebigs Ann. Chem.* **454**, 37 (1927). — *A. Schönberg*, *E. Singer*, *E. Frese* und *K. Praefcke*, *Chem. Ber.* **98**, 3311 (1965).

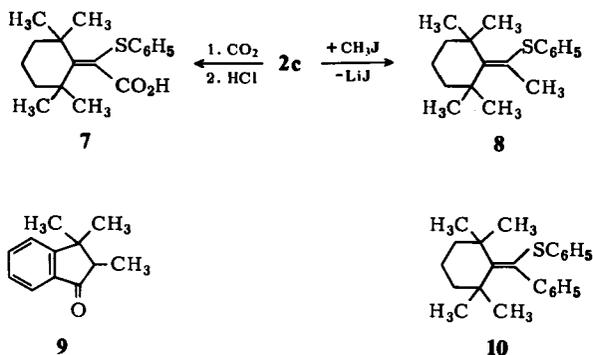
3) *M. Dagonneau* und *J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 2067; *M. Dagonneau*, *J.-F. Hemidy*, *D. Cornet* und *J. Vialle*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3003.

4) ^{4a)} *D. Paquer*, und *J. Vialle*, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **275**, 589 (1972). — ^{4b)} *M. Dagonneau*, *D. Paquer* und *J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. France* **1973**, 1699. — ^{4c)} *P. Metzner* und *J. Vialle*, ebenda **1973**, 1703. — ^{4d)} *M. Dagonneau*, *P. Metzner* und *J. Vialle*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3675. — ^{4e)} *M. Dagonneau* und *J. Vialle*, ebenda **1973**, 3017. — ^{4f)} *M. Dagonneau*, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **276**, 1683 (1973).

5) *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **105**, 487 (1972).

6) *E. Schaumann*, *B. Kasper* und *W. Walter*, unveröffentlicht.

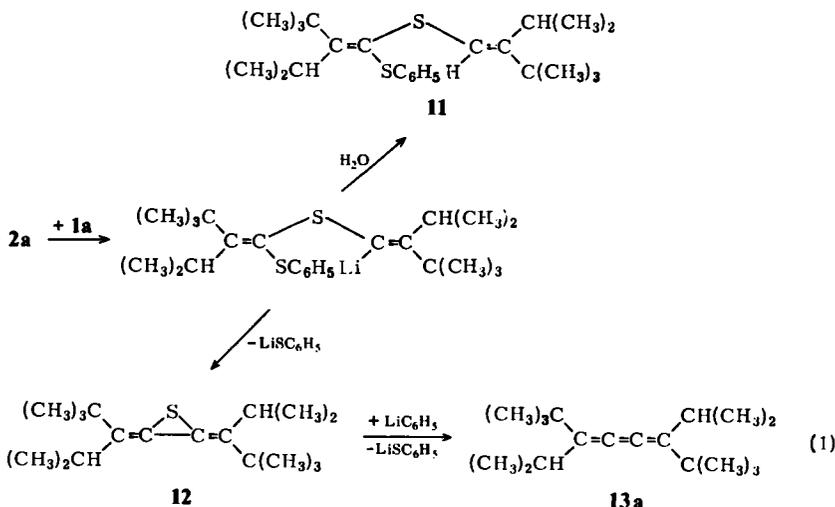
7) *W. Walter* und *K.-D. Bode*, *Angew. Chem.* **78**, 517 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 447 (1966).



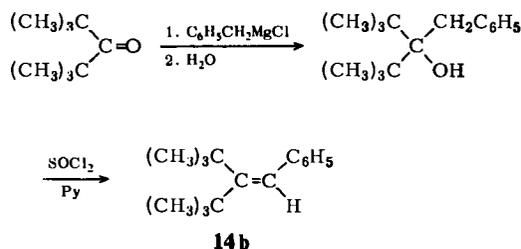
Aus der Umsetzung von **1c** mit Phenyllithium wurde in geringer Menge das zwei-phenylierte Produkt **10** erhalten. Daraus kann geschlossen werden, daß ausgehend von **2** auch eine Radikalreaktion möglich ist, wie sie in den Umsetzungen aliphatischer Thioketone mit Grignard-Verbindungen häufig beobachtet wird^{4a,4d-f}.

Bildung von Carbenen in der Umsetzung der Thioketene **1** bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur bildet das Thioketen **1a** mit Phenyllithium überwiegend den Thioäther **3a**. Das Carbenoid **2a** zeigt also auch bei Raumtemperatur noch keine ausgeprägte Neigung zu Folgereaktionen. Neben **3a** entstehen nur in geringem Maße durch thiophile Addition von **2a** an unumgesetztes **1a** der Divinylthioäther **11** und als weiteres Folgeprodukt in Spuren (ca. 0.3%) das Kumulen **13a**, wenn man die Phenyllithium-Lösung zu vorgelegtem **1a** tropfen läßt und so für einen Thioketen-Überschuß sorgt. Die Butatrien-Struktur **13a** wurde durch das **13b-d** im Typ entsprechende UV-Spektrum und durch das Massenspektrum belegt (Tab. 2). Das NMR-Spektrum von **13a** deutet darauf, daß eine der beiden möglichen diastereomeren Formen — wahrscheinlich wie bei **3a** die mit der *E*-Konfiguration — zumindest stark überwiegt.



In den bei Raumtemperatur durchgeführten Reaktionen von **1b–d** mit Phenyllithium gehen die Ausbeuten an **3b–d** stark zurück zugunsten der Bildung von Thiophenol und von Kohlenwasserstoffen. Erhalten wurden die Butatriene **13b–d**, die eine IR-inaktive, aber (für **13b**) Raman-aktive Kumulen-Bande bei 2040 cm^{-1} aufweisen, und die Styrol-Derivate **14b–d**, deren Struktur durch spektroskopische Daten belegt (Tab. 2) und für **14b** durch eine unabhängige Synthese bewiesen werden konnte:



Im NMR-Spektrum von **14d** tritt das Signal des olefinischen Protons gegenüber **14b, c** bei höherem Feld auf und ist stärker durch allylische 4J -Kopplungen aufgespalten als bei **3d** (Tab. 2). Wir führen die verstärkte Abschirmung auf eine durch die 1,3-*tert*-Butyl-Gruppen des Cyclohexan-Ringes erzwungene, zur Ebene der olefinischen Doppelbindung orthogonale Einstellung des Benzol-Ringes zurück und die ausgeprägte Kopplung auf die gleichzeitig wegen der fehlenden Konjugation mit dem Aromaten erhöhte Elektronendichte der C=C-Doppelbindung, die auch größer ist als im durch den elektronenanziehenden Phenylthio-Rest substituierten entsprechenden Enthioläther **3d**. Veränderungen in der mesomeren Wechselwirkung deuten sich auch im UV-Spektrum von **14d** im Vergleich zu den Spektren von **14b** und **c** an (Tab. 2).

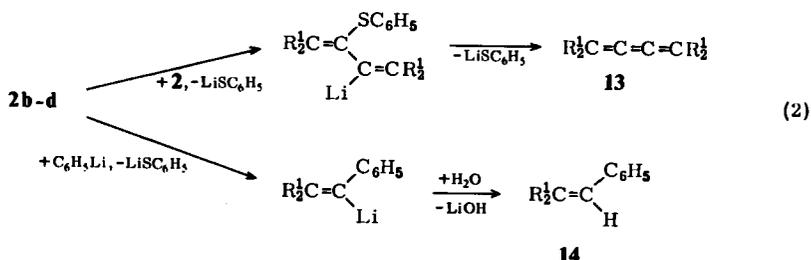
Die relativen Ausbeuten an **13b/14b** und **13c/14c** hängen stark von der Reaktionsführung ab. Gibt man das Thioketen **1b** oder **1c** zu überschüssigem Phenyllithium, so entstehen **13** und **14** in einer Ausbeuterelation von 0.60 (**b**) bzw. 0.09 (**c**), wohingegen das umgekehrte Verfahren (Zutropfen von Phenyllithium zu vorgelegtem Thioketen) die Quotienten >10 (**b**) bzw. 1.6 (**c**) ergibt. Dagegen hatte in der Umsetzung bei -78°C die Art des Zusammengebens keinen Einfluß auf die Ausbeuten an **3**.

In prinzipiell gleicher Weise wie mit Phenyllithium reagiert **1b** mit Phenylmagnesiumbromid. Auch nach längerem Kochen in Äther oder Tetrahydrofuran ist hier die violette Thioketen-Farbe aber noch nicht verschwunden. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnten chromatographisch **13b** und **14b** – wenn auch in sehr geringer Ausbeute – isoliert werden.

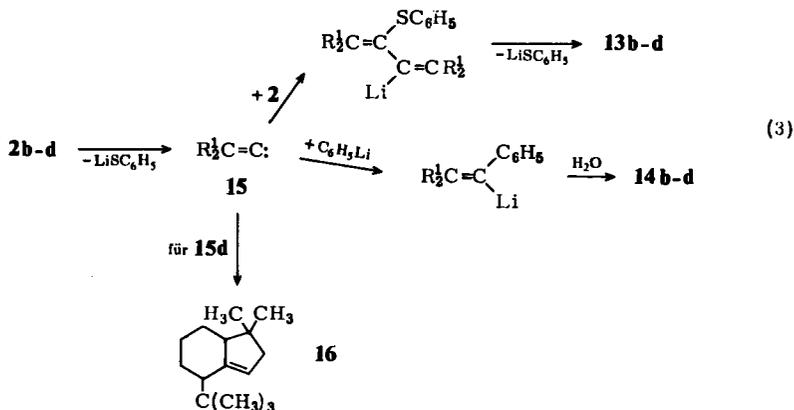
Ausgehend von **1d** wurde als Hauptprodukt der Umsetzung mit Phenyllithium ein durch formale Entschwefelung entstandener Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ erhalten, dem wir aufgrund des NMR-Spektrums, das Signale für ein olefinisches Proton und für fünfzehn an quartäre Kohlenstoffatome gebundene Methyl-Protonen enthält (Tab. 2), die bicyclisch-ungesättigte Struktur **16** zuordnen. Die C=C-Valenzschwingung ist im IR-Spektrum kaum merklich, tritt aber im Raman-Spektrum als starke, polarisierte Bande auf (Tab. 2).

Die Butatriene **13b–d** können allenfalls zu einem geringen Teil wie **13a** entsprechend Gleichung (1) entstanden sein; denn auch beim Arbeiten mit weniger als der halbmolaren Menge Phenyllithium ließen sich für das als Vorstufe anzunehmende Episulfid **12** charakteristische und auch **11** entsprechende Produkte nicht nachweisen. Außerdem konnte **13c** auch in Abwesenheit von freiem Thioketen erhalten werden, wenn bei -78°C **2c** dargestellt, aber erst nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur aufgearbeitet wurde.

Als weitere Möglichkeit zur Bildung von **13b–d** und auch **14b–d** kann eine Einschlebung in die C–Li-Bindung eines zweiten Moleküls **2** (dimerisierende α -Eliminierung) oder des Metallorganyls diskutiert werden (Gleichung 2). Diese Umsetzungen entsprechen der Reaktionsweise von aus 1-Halogenalkanen mit lithiumorganischen Verbindungen erhaltenen Carbenoiden¹⁵⁾.



Schließlich kann eine α -Eliminierung von Lithiumthiophenolat zum Alkyldien-carben **15** in Betracht gezogen werden. Der Übergang eines Carbenoids in ein freies Carben durch α -Eliminierung von Lithiumthiophenolat ist für das Tris(phenylthio)methylithium bekannt⁵⁾. Ebenso gibt es Beispiele für die Reaktion von Alkyldien-carbenen zu Butatrienen und für die Abfangreaktion mit Phenyllithium¹⁷⁾, ohne daß allerdings ein Carbenoid eindeutig ausgeschlossen werden konnte.



Zwischen den Reaktionsweisen gemäß Gleichung (2) oder (3) läßt sich aufgrund der aus der Umsetzung mit **1a** erhaltenen Produkte entscheiden. Hier wurde kein Alken

¹⁷⁾ D. Y. Curtin und W. H. Richardson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4719 (1959); H. Günther und A. A. Bothner-By, Chem. Ber. **96**, 3112 (1963).

14a nachgewiesen, und das Butatrien **13a** wird nur in einer Nebenreaktion offensichtlich gemäß Gleichung (1) gebildet. Bei einem Ablauf entsprechend (2) sollte aber ausgehend von dem sterisch am wenigsten gehinderten Thioketen **1a** die Folgereaktion von **2a** zu **13a** und zu **14a** besonders leicht ablaufen. Aus dem negativen Ergebnis schließen wir für die Umsetzung mit **1b–d** auf die intermediäre Bildung der Alkyliencarbene **15** (Gleichung 3), deren Entstehung offenbar durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten an der olefinischen Doppelbindung von **2b–d** begünstigt wird. Das Carben **15d** ist sterisch besonders stabilisiert, so daß als Hauptreaktion die intramolekulare Insertion in eine ϵ -CH-Bindung eintritt, für die ein Präzedenzfall bekannt ist¹⁸). Demgegenüber erfolgen intermolekulare Reaktionen — vor allem die Butatrienbildung — nur in untergeordnetem Maße (Tab. 1).

Fräulein H. Trautmann und Fräulein J. Liepe danken wir für ihre Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert; Raman-Spektren: Cary-Geräte 81 und 82; IR-Spektren: Spektrophotometer 257, für Präzisionsmessungen Gerät 421 der Firma Perkin-Elmer; UV-Spektren: Modell 137 UV derselben Firma; NMR-Spektren: Varian-Geräte T 60 und HA 100 (TMS innerer Standard); Massenspektren: Varian-Geräte CH 4 und CH 7.

Chromatographische Trennungen wurden auf mit Kieselgel PF 254 beschichteten Aluminiumplatten (Schichtdicke ca. 2 mm) mit den Abmessungen 20 × 90 cm durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, wurde Petroläther (Siedebereich 60–70°C) als Laufmittel benutzt. Zur Auftrennung eines von 5 mmol **1** ausgehenden Ansatzes wurde jeweils auf zwei Platten aufgetragen.

Phenyl- und Methylithium wurden nach Standardverfahren dargestellt¹⁹). Der Gehalt der ätherischen Lösungen wurde acidimetrisch bestimmt. Umsetzungen mit den lithium-organischen Verbindungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Di-*tert*-butylthioketen (**1b**) wurde durch Schwefelung des 2-*tert*-Butyl-3,3-dimethylbutylrylchlorids mit Phosphorpentasulfid erhalten (Ausb. 68%, Sdp. 64–65°C/6 Torr; Lit.¹³) 63.6%, Sdp. 60–63°C/6 Torr); analog wurden die Thioketene **1a**, **c** und **d** dargestellt (Tab. 1).

a) *Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Thioketene 1a–d mit Phenyllithium bei –78°C*: Zu 25 ml 0.67 M ätherischer Phenyllithiumlösung tropft man unter Kühlung mit Äthanol/Trockeneis während 15 min 5 mmol Thioketen **1** in 5 ml wasserfreiem Äther. Nach 2 h im Kältebad werden 10 ml Methanol zugegeben und nach dem Erwärmen auf Raumtemp. mit 20 ml Wasser verdünnt. Aus der Ätherschicht lassen sich chromatographisch neben Biphenyl (0.02–0.08 g) **3a–d** und ausgehend von **1c** auch **10** isolieren (Tab. 1 und 2). Aus der Reaktion mit **1d** wurden 6% des eingesetzten Thioketens unumgesetzt zurückgewonnen.

In einem von 0.45 g (2.5 mmol) **1c** und 38 ml 0.6 M Phenyllithium-Lösung ausgehenden Ansatz wurde die Reaktion erst nach achtstündigem Rühren bei Raumtemp. durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Präparative Schichtchromatographie ergab 0.17 g (26%) **3c**, 0.02 g (5%) **13c** und 0.25 g (44%) **14c**.

¹⁸) K. L. Erickson und J. Wolinsky, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1142 (1965).

¹⁹) U. Schöllkopf, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 13/1, S. 93, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1970.

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Name	% Ausb.	Sdp. (°C) /Torr (Schmp.)	Summen- formel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	S
<i>tert</i> -Butylisopropylthioketen (1a)	50	54–56 /14	C ₉ H ₁₆ S (156.3)	Ber. 69.17 Gef. 69.60	10.32 10.39	20.52 19.97
1,1,3,3-Tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan (1c)	72	70–72 /4	C ₁₁ H ₁₈ S (182.3)	Ber. 72.46 Gef. 72.43	9.95 10.11	17.59 17.21
<i>cis</i> -1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-thiocarbonylcyclohexan (1d)	74	(35–37)	C ₁₅ H ₂₆ S (238.4)	Ber. 75.56 Gef. 75.35	10.99 10.96	13.45 13.54
2-Isopropyl-3,3-dimethyl-1-phenylthio-1-buten (3a)	81 ^{a)} 68 ^{b)} 62 ^{c)}	(41–43)	C ₁₅ H ₂₂ S (234.4)	Ber. 76.86 Gef. 76.73	9.46 9.56	13.68 13.79
2- <i>tert</i> -Butyl-3,3-dimethyl-1-phenylthio-1-buten (3b)	85 ^{a)} 2 ^{b)} 6 ^{c)}	122–122.5 /0.4	C ₁₆ H ₂₄ S (248.4)	Ber. 77.36 Gef. 77.17	9.74 9.76	12.91 13.16
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(phenylthiomethylen)cyclohexan (3c)	88 ^{a)} 20 ^{b)} 17 ^{c)}	126–127 /0.18	C ₁₇ H ₂₄ S (260.4)	Ber. 78.40 Gef. 78.69	9.29 9.45	12.31 12.33
<i>cis</i> -1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-2-(phenylthiomethylen)cyclohexan (3d)	81 ^{a)} 0.6 ^{b)} ca. 3 ^{c)}	153–154 /0.1	C ₂₁ H ₃₂ S (316.6)	Ber. 79.68 Gef. 79.47	10.19 10.25	10.13 10.30
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(methylthiomethylen)cyclohexan (4)	28	80–80.5 /1.5	C ₁₂ H ₂₂ S (198.4)	Ber. 72.66 Gef. 72.31	11.18 11.08	16.16 16.44
α - <i>tert</i> -Butyl- β , β -dimethylbutyrophenon (6)	39	(57–59)	C ₁₆ H ₂₄ O (232.4)	Ber. 82.70 Gef. 82.74	10.41 10.54	— —
(Phenylthio)(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)essigsäure (7)	74	(144–146.5)	C ₁₈ H ₂₄ O ₂ S (304.5)	Ber. 71.01 Gef. 71.25	7.95 8.09	10.53 10.57
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(1-phenylthioäthyliden)cyclohexan (8)	78	(68–70.5)	C ₁₈ H ₂₆ S (274.5)	Ber. 78.77 Gef. 78.83	9.55 9.66	11.68 11.61
1,1,3,3-Tetramethyl-2-(α -phenylthio-benzyliden)cyclohexan (10)	1.3	— ^{d)}	C ₂₃ H ₂₈ S (336.5)	Ber. 82.09 Gef. 81.77	8.39 8.68	9.53 8.95
3,7-Diisopropyl-2,2,8,8-tetramethyl-4-phenylthio-5-thia-3,6-nonadien (11)	0.7 ^{c)}	— ^{d)}	C ₂₄ H ₃₈ S ₂ (390.7)	Ber. 73.78 Gef. 73.94	9.80 10.03	16.41 15.67
Bis[<i>cis</i> -2,6-di- <i>tert</i> -butylcyclohexyliden]-äthylen (13d)	2 ^{c)}	(155–175)	C ₃₀ H ₅₂ (412.7)	Ber. 87.30 Gef. 86.81	12.70 12.77	— —

Tab. 1 (Fortsetzung)

Name	% Ausb.	Sdp. (°C) /Torr (Schmp.)	Summen- formel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	S
2- <i>tert</i> -Butyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-buten (14b)	70 ^{b)}	79/2.4	C ₁₆ H ₂₄ (216.4)	Ber. 88.82 Gef. 88.73	11.18 11.30	—
2-Benzyliden-1,1,3,3-tetramethylcyclohexan (14c)	46 ^{b)} 18 ^{c)}	88–89 /0.3	C ₁₇ H ₂₄ (228.4)	Ber. 89.41 Gef. 89.45	10.59 10.53	—
2-Benzyliden- <i>cis</i> -1,3-di- <i>tert</i> -butylcyclohexan (14d)	10 ^{b)} 10 ^{c)}	100–120 /0.07	C ₂₁ H ₃₂ (284.5)	Ber. 88.66 Gef. 88.43	11.34 11.48	—
5- <i>tert</i> -Butyl-9,9-dimethylbicyclo[4.3.0]non-6-en (16)	38 ^{c)}	65–66 /0.12	C ₁₅ H ₂₆ (206.4)	Ber. 87.30 Gef. 87.03	12.70 12.67	—

a) Umsetzung bei -78°C .

b) Zutropfen von **1** zu Phenyllithium bei Raumtemperatur.

c) Zutropfen von Phenyllithium zu **1** bei Raumtemperatur.

d) Zähes Öl. Die geringe erhaltene Menge gestattet keine weitere Reinigung und keine genaue Siedepunktbestimmung. Zu Massenspektren vgl. Tab. 2.

Tab. 2. IR-Banden zwischen 2500 und 1500 cm^{-1} , UV- $[\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)]$; **13a–d** in Äthanol, sonst in Cyclohexan], NMR- (in CCl_4 , für **6** in CDCl_3 ; δ -Werte in ppm; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulets) und massenspektrometrische Daten (70 eV)

- 1a** IR (Film): 1761 (C=C=S).
UV: 213 (4.2), 240 (3.7), 530 (sh), 584 (0.8).
NMR: 1.16 (*tert*-Butyl), 1.19 (d, $J = 6$ Hz, Isopropyl-CH₃), 2.03 (Septett, $J = 6$ Hz, Isopropyl-CH).
- 1c** IR (Film): 1741 (C=C=S).
UV: 215 (4.1), 240 (3.6), 525 (sh), 585 (1.0).
NMR: 1.20 (CH₃), 1.52 (mc, CH₂).
- 1d** IR (Film): 1746 (C=C=S).
UV: 220 (4.0), 244 (3.3), 265 (3.2), 525 (0.5), 607 (0.9).
NMR: 1.01 (CH₃), 1.6 (m, Ring-CH).
- 3a** IR (KBr): 1580, 1535 (sh).
UV: 251 (4.0), 272 (4.1).
NMR: 1.12 (*tert*-Butyl), 1.33 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl-CH₃), 2.68 (m), 5.99 (d, $J = 1.2$ Hz, =CH), 7.27 (m, C₆H₅).
- 3b** IR (Film): 1580, 1550.
UV: 249 (4.0), 273 (4.1).
NMR: 1.07 und 1.21 (CH₃), 6.09 (=CH), 7.27 (m, C₆H₅).
MS: 248 (8%, M⁺), 233 (7%, M-CH₃), 191 (6%, M-C₄H₉), 139 (6%, M-C₆H₅S).
- 3c** IR (Film): 1580, 1560 (sh).
UV: 252 (4.1), 274 (4.2).
NMR: 1.18 und 1.35 (CH₃), 1.56 (mc, CH₂), 6.13 (=CH), 7.23 (m, C₆H₅).
- 3d** IR (Film): 1580, 1555 (sh).
UV: 253 (4.2), 275 (4.3).
NMR: 0.97 und 1.03 (CH₃), 1.6 (m, Ring-CH), 6.18 (d, $J = 1.2$ Hz, =CH), 7.23 (m, C₆H₅).
- 4** IR (Film): 1570, 1560 (sh).
NMR: 1.12 und 1.26 (CH₃), 1.49 (mc, CH₂), 2.10 (SCH₃), 5.67 (=CH).

Tab. 2 (Fortsetzung)

- 6 IR (KBr): 1668 (C=O), 1595, 1580.
NMR: 1.08 (CH₃), 3.41 (CH), 7.5 und 8.0 (m, C₆H₅).
- 7 IR (KBr): 1670 (CO), 1575, 1560.
NMR: 1.21 und 1.50 (CH₃), 1.66 (mc, CH₂), 7.21 (m, C₆H₅), 11.07 (OH).
- 8 IR (KBr): 1735, 1575.
NMR: 1.32 und 1.44 (CH₃), 1.61 (mc, CH₂), 2.08 (=CCH₃), 7.13 (m, C₆H₅).
- 9 IR (Film): 1720, 1620, 1600 (sh).
NMR: 1.00 und 1.15 (CH₃), 1.29 (d, *J* = 7 Hz, CH₃), 3.05 (q, *J* = 7 Hz, CH), 7.5 (m, C₆H₄).
- 10 IR (Film): 1580.
NMR: 1.07 und 1.13 (CH₃), 1.61 (mc, CH₂), 7.33 (m, C₆H₅).
MS: 336 (56%, M⁺), 321 (65%, M - CH₃).
- 11 IR (Film): 1730, 1590, 1570.
NMR: 0.95 (*tert*-Butyl), 1.17 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃), 2.48 (mc, CH), 5.64 (d, *J* = 1.4 Hz, =CH), 6.9 (m, C₆H₅).
MS: 390 (5%, M⁺).
- 13a UV: 235 (3.8), 269 (4.1), 293 (sh).
MS: 248 (34%, M⁺), 233 (3%, M - CH₃), 205 (16%, M - C₃H₇), 191 (8%, M - C₄H₉).
- 13b IR (KBr): — (Raman-Spektrum 2040 cm⁻¹).
UV: 230 (3.9), 270 (4.5), 298 (sh)^{a)}.
NMR: 1.28 (CH₃)^{a)}.
- 13c UV: 230 (3.9), 271 (4.5), 300 (sh)^{b)}.
NMR: 1.19 (CH₃), 1.55 (mc, CH₂).
- 13d UV: 241 (4.2), 278 (4.6), 307 (sh).
NMR: 1.01 (CH₃), 1.6 (m, Ring-CH).
- 14b IR (Film): 1630, 1605, 1585.
UV: 212 (4.0).
NMR: 1.12 und 1.32 (CH₃), 6.65 (=CH), 7.13 (m, C₆H₅).
- 14c IR (Film): 1655, 1620, 1590.
UV: 212 (4.1), 230 (sh).
NMR: 0.94 und 1.23 (CH₃), 1.54 (mc, CH₂), 6.63 (=CH), 7.13 (m, C₆H₅).
- 14d IR (Film): 1625, 1600, 1575.
UV: 210 (4.1), 235 (4.0).
NMR: 0.76 und 0.89 (CH₃), 1.6 (m, Ring-CH), 5.40 (dd, *J* = 5.8 und 1.0 Hz, =CH), 7.14 (C₆H₅).
MS: 284 (9%, M⁺), 228 (10%, M - C₄H₈), 227 (17%, M - C₄H₉), 171 (87%, M - C₄H₈ - C₄H₉).
- 16 IR (Film): ca. 1640 (?) — Raman-Spektrum: 1648 cm⁻¹.
NMR: 0.95 (CH₃), 1.00 (*tert*-Butyl-CH₃ und eine der CH₃-Gruppen am Ring), 1.6 (m, Ring-CH), 5.10 (m, =CH).
MS: 206 (7%, M⁺), 191 (3%, M - CH₃), 150 (7%, M - C₄H₈), 149 (68%, M - C₄H₉), 135 (100%, M - C₄H₈ - CH₃).

^{a)} Lit. 22¹): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 ppm (CH₃). — UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 228 (4.0), 264 (4.5), 300 (3.5).

^{b)} Lit. 22³): UV (Äthanol): λ_{max} (log ε) = 230 (4.0), 271.5 nm (4.5).

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(methylthiomethylen)cyclohexan (4): Zu 25 ml 0.17 M ätherischer Methylolithium-Lösung wurden unter Äthanol/Trockeneis-Kühlung während 15 min 3.5 mmol **1c** in 5 ml absol. Äther getropft. Dann wurde noch 2 1/2 h gerührt und wie bei a) aufgearbeitet. Das erhaltene Öl (0.57 g) war noch blaßviolett. Um den Restgehalt an **1c** zu entfernen, wurde die Umsetzung wiederholt, wobei 7 1/2 h bei -78°C gerührt wurde, und so farbloses **4** erhalten (Tab. 1 und 2).

α-*tert*-Butyl-β,β-dimethylbutyrophenon (6): 0.60 g (3.9 mmol) Di-*tert*-butylketen (5)²⁰⁾ in 5 ml wasserfreiem Äther wurden während 5 min bei 0°C zu 9.4 mmol Phenyllithium in 20 ml Äther gegeben und der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurden unter Eiskühlung 10ml Wasser zutropft und der ätherische Extrakt säulenchromatographisch mit dem Elutionsmittel Benzol/Petroläther (Siedebereich 60–70°C) (1:2, v/v) aufgetrennt. Es wurden 0.35 g 6 erhalten (Tab. 1 und 2).

2,3,3-Trimethyl-1-indanon (9): Zu einer Suspension von 1.6 g (12 mmol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 40 ml absol. Benzol wurden 1.90 g (10 mmol) 2-*tert*-Butyl-3,3-dimethylbutyrylchlorid²⁰⁾ getropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann 4 h unter Rückfluß gekocht. Schließlich wurde auf Eis gegossen und mit Chloroform extrahiert. Aus der schichtchromatographischen Trennung mit Essigester/Petroläther (Siedebereich 60–70°C) (2:9, v/v) wurden 0.40 g (23%) 9 mit Sdp. 87°C/2.6 Torr und n_D^{25} 1.5415 isoliert (Lit.²¹⁾; Sdp. 136.5°C/18 Torr und n_D^{25} 1.5372).

(Phenylthio)(2,2,6,6-tetramethylcyclohexylen)essigsäure (7): Zu dem aus 0.91 g (5 mmol) 1c und 10 ml 0.6 M Phenyllithium-Lösung bei –78°C erhaltenem Carbenoid 2c wurde überschüss. Trockeneis gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden 20 ml Wasser zugesetzt, mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit verd. Salzsäure gewaschen. Nach Einengen der über Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde ein fester Rückstand erhalten, der aus Petroläther (60–70°C) umkristallisiert wurde (Tab. 1 und 2).

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(1-phenylthioäthyliden)cyclohexan (8): Zur ätherischen Lösung des wie bei 7 erhaltenen Carbenoids 2c wurden bei –78°C während 15 min 3.9 ml (60 mmol) Methyljodid getropft. Nachdem der Ansatz sich über Nacht auf Raumtemp. erwärmt hatte, wurde hydrolysiert und der nach Einengen des über Natriumsulfat getrockneten Ätherextrakts erhaltene feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 1 und 2).

b) *Umsetzung der Thioketene 1 mit Phenyllithium bei Raumtemperatur*: Die Reaktion wurde in dem unter a) angegebenen Mengenverhältnis bei Raumtemp. ausgeführt, wobei entweder Phenyllithium oder 1 vorgelegt wurde. Die Produkte 11, 13a–d, 14b–d und 16 wurden jeweils durch präparative Schichtchromatographie isoliert (Tab. 1 und 2). 13b (Ausb. 4 oder 52%, Schmp. 139–139.5°C) und 13c (Ausb. 4 oder 28%, Schmp. 153–154.5°C) sind bereits beschrieben (13b: Schmp. 135–137°C²²⁾; 13c: Schmp. 150°C²³⁾).

Im Ätherextrakt der mit verd. Salzsäure angesäuerten wäßrigen Phase konnte nach Oxidation des Thiophenols an der Luft²⁴⁾ Diphenyldisulfid dünn-schichtchromatographisch [Laufmittel Benzol/Petroläther (Siedebereich 60–70°C) (1:9, v/v)] und durch den Schmp. 56°C (Lit.²⁴⁾: 61.5°C) nachgewiesen werden.

Umsetzung des Thioketens 1c mit einem Unterschub an Phenyllithium: Zu 0.91 g (5 mmol) 1c in 5 ml absol. Äther wurden während 12 min 2.0 ml 0.65 M Phenyllithium-Lösung getropft. Nach präparativer Schichtchromatographie wurden 0.11 g (8%) 3c und 0.04 g (5%) 13c erhalten. Außerdem wurden 0.04 g 1c zurückgewonnen. 11 oder 12 entsprechende Verbindungen waren nicht nachzuweisen.

20) M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).

21) J. Colonge und J. Chambion, Bull. Soc. Chim. France **1947**, 999.

22) H. D. Hartzler, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4527 (1971).

23) F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. **87**, 1363 (1954).

24) L. Gattermann und Th. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 40. Aufl., S. 178, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1961.

Unabhängige Synthese von 14b: Zu einer aus 1.0 g (41 mmol) Magnesium und 5.1 g (40 mmol) Benzylchlorid erhaltenen Benzylmagnesiumchlorid-Lösung in Äther wurden 4.3 g (30 mmol) 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon getropft. Der Ansatz wurde 10 h unter Rückfluß gekocht und lieferte nach der Hydrolyse 4.3 g Carbinol mit Sdp. 100–108°C/2 Torr, die ohne weitere Reinigung als Lösung in 10 ml trockenem Pyridin durch Zutropfen von 2 ml Thionylchlorid bei 10°C²⁰) dehydratisiert wurden. Destillativ wurden 1.66 g (26%) **14b** erhalten, dessen NMR-Spektrum mit dem von aus **1b** gewonnenem **14b** identisch war.

Umsetzung von Di-tert-butylthioketen (1b) mit Phenylmagnesiumbromid: Eine aus 0.6 g (25 mmol) Magnesium und 3.1 g (20 mmol) Brombenzol hergestellte Lösung von Phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran wurde bei Raumtemp. tropfenweise mit 1.7 g (10 mmol) **1b** versetzt. Anschließend wurde 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse der immer noch rotvioletten Lösung lieferte die präparative Schichtchromatographie mit Methylenchlorid/Petroläther (60–70°C) (1:9, v/v) 0.05 g (4%) **13b** und 0.05 g (2%) **14b**.

[189/74]