

Über die Bildung von 2-Ethylthio-3-phenylinden aus 2-Ethylthio-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol

Manfred Braun

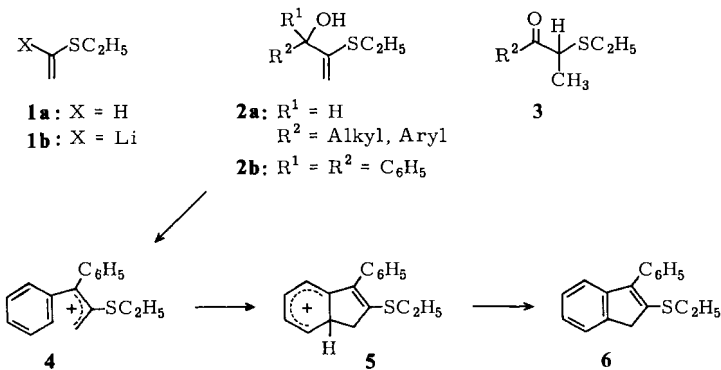
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 18. Dezember 1978

About the Formation of 2-Ethylthio-3-phenylindene from 2-Ethylthio-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol

2-Ethylthio-3-phenylindene (**6**) is formed in 75% yield by heating the tertiary carbinol **2b** in toluene with catalytic amounts of *p*-toluenesulfonic acid.

Unter Säurekatalyse gehen die sekundären Alkohole **2a** in guten Ausbeuten in die α -(Ethylthio)ketone **3** über¹⁾, eine Tautomerisierung, die dem tertiären Carbinol **2b** nicht möglich ist. Es stellt sich somit die Frage, wie **2b** bei Behandlung mit Säuren in wasserfreiem Medium reagieren wird.



Erhitzen einer Lösung von **2b**, erhältlich durch Umsetzung der aus **1a** hergestellten Lithiumverbindung **1b** mit Benzophenon²⁾, und *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol liefert in 75proz. Ausbeute eine farblose Substanz vom Schmp. 63–64 °C, der aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten die Konstitution **6** zugeordnet wird. Der Konstitutionsbeweis wird durch Entschwefelung mit Raney-Nickel³⁾ erbracht, die zu 1-Phenylindan führt, in IR- und ¹H-NMR-Spektrum mit einer authentischen Probe übereinstimmend⁴⁾. Es erscheint plausibel, daß aus dem Carbinol **2b** zunächst unter säurekatalysierter Wasserabspaltung das Allylkation **4** gebildet wird, dessen Ringschluß zu **5** entweder als intramolekularer elektrophiler Angriff eines Allylkations auf den Phenylrest oder aber als konrotatorische Elektrocyclisierung⁵⁾ eines Pentadienylkations interpretiert werden kann. Durch Abspaltung eines Protons geht der σ -Komplex **5** schließlich in das Produkt **6** über⁶⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Schmp. (nicht korrigiert): Kofler-Mikroheiztisch. — IR-Spektren: Beckman IR 8. — UV-Spektren: Cary 14. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90 (90 MHz). — Massenspektren: Varian MAT CH 5.

2-Ethylthio-1,1-diphenyl-2-propen-1-ol (**2b**): Eine nach Lit.²⁾ hergestellte Mischung von 20 mmol **1b**, 40 ml Tetrahydrofuran (THF) und 4 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wird bei -78°C unter N_2 -Atmosphäre mit einer Lösung von 3.644 g (20 mmol) Benzophenon in 15 ml THF versetzt. Nach 2stündigem Rühren bei -78°C läßt man über Nacht auf Raumtemp. kommen, gießt das Reaktionsgemisch dann in 300 ml Wasser und extrahiert 5 mal mit insgesamt 300 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden 5 mal mit je 150 ml Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 5.4 g eines gelben Öls, das in wenig Chloroform auf eine mit 50 g Kieselgel (Merck, 0.2–0.5 mm) beladene Chromatographiesäule gegeben wird. Mit Chloroform werden 4 g eines gelben Öls eluiert, aus dem nach Zugabe von Pentan und eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank 2.4 g (44%) **2b** als farblose Kristalle vom Schmp. $53-54^\circ\text{C}$ ($54-55^\circ\text{C}$ nach Umkristallisation aus Pentan) erhalten werden. — IR (CCl_4): 3510, 3090, 3060, 3025, 2975, 2930, 2875, 1600, 1490, 1447, 1377, 1340, 1260, 1168, 1143, 1030, 965, 900, 695 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7\text{ Hz}$; 3H, S- CH_2-CH_3), 2.75 (q, $J = 7\text{ Hz}$; 2H, S- CH_2-CH_3), 3.47 (s; 1H, OH; austauschbar mit D_2O), 5.00 (s; 1H, Vinyl-H), 5.27 (s; 1H, Vinyl-H), 7.3 (mc; 10H, Aromaten-H). — MS (70 eV): $m/e = 270$ (5%, M^+), 252 (1%, $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{OS}$ (270.4) Ber. C 75.51 H 6.71 S 11.86 Gef. C 75.61 H 6.55 S 11.68

2-Ethylthio-3-phenylindan (**6**): Eine siedende Lösung von 587 mg (2.17 mmol) **2b** in 50 ml Toluol wird mit 63 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt und anschließend 2 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gibt man 100 ml Pentan zu, schüttelt einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, einmal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. hinterläßt 581 mg Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Merck, 0.2–0.5 mm) gereinigt wird. Eluieren mit 100 ml Chloroform/Pentan (2:1) liefert 500 mg kristallisiertes, farbloses Produkt vom Schmp. $58-61^\circ\text{C}$. Nach Umkristallisieren aus Pentan werden 410 mg (75%) reines **6** (Schmp. $63-64^\circ\text{C}$) erhalten. — IR (CCl_4): 3065, 3025, 2970, 2925, 1600, 1487, 1455, 1440, 1390, 1298, 1260, 1030, 1020, 938, 715, 693, 618 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233 (4.28), 301 nm (4.09). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7\text{ Hz}$; 3H, S- CH_2-CH_3), 2.86 (q, $J = 7\text{ Hz}$; 2H, S- CH_2-CH_3), 3.68 (s; 2H, Aryl- CH_2), 7.0–7.6 (m; 9H, Aromaten-H). — MS (70 eV): $m/e = 252$ (48%, M^+), 191 (100%, $\text{M} - \text{SC}_2\text{H}_5$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}$ (252.4) Ber. C 80.90 H 6.39 S 12.71 Gef. C 81.16 H 6.47 S 12.52

1-Phenylindan (aus **6**): Etwa 10 g feuchtes Raney-Nickel werden mehrmals mit Methanol gewaschen und zu einer Lösung von 217 mg (0.86 mmol) **6** in 30 ml Methanol gegeben. Nach 4stündigem Kochen wird die Suspension durch eine kleine Kieselgelsäule (Merck, 0.2–0.5 mm) filtriert. Das nach Einengen des Filtrats zurückbleibende Öl wird in 100 ml Chloroform aufgenommen, einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels und anschließende Destillation i. Vak. liefern 104 mg (62%) 1-Phenylindan; Sdp. 110°C (Badtemp.)/1 Torr (Lit.⁴⁾ $152-153^\circ\text{C}/11\text{ Torr}$. Die Substanz ist lt. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit nach Lit.⁴⁾ hergestelltem 1-Phenylindan.

Literatur

- ¹⁾ *M. Braun*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3695; vgl. auch *R. C. Cookson* und *P. J. Parsons*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 821.
- ²⁾ *K. Oshima*, *K. Shimoji*, *H. Takahashi*, *H. Yamamoto* und *H. Nozaki*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2694 (1973).
- ³⁾ *G. Rosenkranz*, *S. Kaufmann* und *J. Romo*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3689 (1949).
- ⁴⁾ *P. A. Plattner*, *R. Sandrin* und *J. Wyss*, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1604 (1946).
- ⁵⁾ *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, S. 58 f., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ⁶⁾ Zur Bildung von Indanderivaten aus Phenylallylkationen vgl. *N. C. Deno*, *C. U. Pittman jr.* und *J. O. Turner*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2153 (1965); *F. G. Bordwell* und *R. G. Scamehorn*, ebenda **93**, 3410 (1971); *W. Kirmse* und *H. Schütte*, *Chem. Ber.* **105**, 824 (1972); *R. Noyori*, *Y. Hayakawa*, *H. Takaya*, *S. Murai*, *R. Kobayashi* und *N. Sonoda*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1759 (1978); *T. S. Sorensen*, unveröffentlichte Versuche.

[478/78]