

## Zur Darstellung und Tautomerie von 3-Oxo-thiocarbonamiden

Joachim Goerdeler\* und Frank Zander<sup>1)</sup>

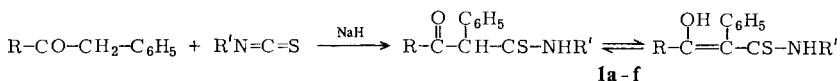
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 9. Februar 1980

### Preparation and Tautomerism of Some 3-Oxo-thioamides

Six new 3-oxo-2-(phenyl)thiobutyramides **1** were prepared from benzyl ketones and isothiocyanates, the keto-enol equilibrium of which was determined.

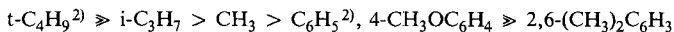
Als Zwischenverbindungen für weiterführende Synthesen benötigten wir einige neue 3-Oxo-thiocarbonamide<sup>1)</sup>; sie wurden auf dem schon früher<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Weg hergestellt.



	a	b	c	d	e	f
R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>
R'	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Entsprechende Versuche, die Ketone mit 4-Nitrophenyl- oder Benzoyl-isothiocyanat umzusetzen, blieben erfolglos.

Die Verbindungen **1** liegen fest entweder als Ketone oder als Enole vor (Ausnahme **1d**?), soweit aus den KBr-Spektren gefolgert werden kann. In Lösung bilden sie Tautomeren-Gemische; die Einstellung benötigt bei Raumtemperatur mehrere Stunden bis Tage. Die Gleichgewichtskonstanten, aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelt (Tab. 1), ergeben unter Hinzufügung früherer Werte<sup>2)</sup> für den Keton-Anteil folgende Reihe in Abhängigkeit von R':



Danach scheinen hauptsächlich sterische Einflüsse wirksam zu sein.

Tab. 1. Gleichgewichtskonstante *K* für das Verhältnis Keton/Enol von Verbindungen **1** (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemp.)

<b>1</b>	a	b	c	d	e	f
<i>K</i>	2.0	0.33	1.1	1.0	1.6	1.3

*Tsuge* und *Inaba*<sup>3)</sup> fanden beim Acetylthioacetanilid das Verhältnis 5:3 von Keton zu Enol<sup>4)</sup>.

In Chloroform-Lösung weisen sowohl die Keton- als auch die Enol-Formen eine starke IR-Bande (NH) bei 3360–3275 cm<sup>-1</sup> auf. Hinzu kommen weitere schwächere Banden bei ca.

3100  $\text{cm}^{-1}$ . Die chelatisierte OH-Gruppe bildet möglicherweise eine flache Mulde im Bereich von ca. 2700–2200  $\text{cm}^{-1}$ . SH-Banden ließen sich nicht feststellen. Charakteristisch für die Ketone sind Banden bei 1700–1680  $\text{m}^{-1}$  und 1530–1515, für die Enole bei 1580–1570  $\text{m}^{-1}$  und 1510–1475  $\text{cm}^{-1}$  (Deutung in Tab. 3, s. exp. Teil).

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der beiden Formen von **1a** ( $\text{CDCl}_3$ , ppm)

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{S} \\ \parallel \quad   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-\text{NHR}' \\   \\ 207,0 \\ \text{R}' \text{ (i-C}_3\text{H}_7\text{)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{S} \\   \quad   \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{NHR}' \\   \\ 171,2 \end{array}$
30.8    71.5    196.1	22.2    112.0    189.3
R' (i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )    47.5    21.0	45.2    21.5

**1a** läßt die Chiralität der Keton-Form im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (nicht im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum) deutlich erkennen (Verdopplung der  $\text{CH}_3$ -Signale der Isopropylgruppe).

Die Chelatisierung der Enol-Formen (Formel **A**) geht aus der Lage der OH-Signale (Tab. 3) eindeutig hervor (s. hierzu auch Lit. <sup>2,3,5</sup>). Dagegen besitzen die Keton-Formen nur schwache innere Wasserstoff-Bindungen (Formel **B**).



Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Zersetzungspunkte wurden auf der Kofler-Heizbank drei Sekunden nach dem Aufstreuen, die Molmassen dampfdruckosmometrisch in Dichlormethan bestimmt. – IR: Perkin-Elmer 021;  $^1\text{H}$ -NMR: Perkin-Elmer R 24;  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WP 60.

Die Verbindungen **1** wurden nach der in Lit. <sup>2</sup>) wiedergegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt.

1) *N*-Isopropyl-3-oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-amid (**1a**): Aus 20.2 g (0.20 mol) Isopropylisothiocyanat, 9.0 g (0.30 mol + 20% Paraffinöl) NaH und 40.2 g (0.30 mol) Benzylmethylketon erhält man 27.8 g (59%) farblose Nadelchen (aus Ether/Petrolether 30–50°C); Schmp. 81°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOS}$  (235.4) Ber. C 66.35 H 7.28 N 5.95 S 13.62

Gef. C 66.06 H 7.29 N 5.88 S 13.83

2) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-3-oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-amid (**1b**): Aus 32.7 g (0.20 mol) 2,6-Dimethylphenylisothiocyanat, 9.0 g (0.30 mol + 20% Paraffinöl) NaH und 40.2 g (0.30 mol) Benzylmethylketon erhält man 36.9 g (62%) farblose Würfel (aus Methanol); Schmp. 164°C (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NOS}$  (297.4) Ber. C 72.69 H 6.44 N 4.71 S 10.78

Gef. C 72.77 H 6.44 N 4.68 S 10.90 Molmasse 300

3) *N*-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-amid (**1c**): Aus 33.0 g (0.20 mol) 4-Methoxyphenylisothiocyanat, 9.0 g (0.30 mol + 20% Paraffinöl) NaH und 40.2 g (0.3 mol) Ben-

zylmethylketon erhält man 33.5 g (56%) gelbe kurze Balken (aus Ether); Schmp. 121 °C (Zers.).

$C_{17}H_{17}NO_2S$  (299.4) Ber. C 68.20 H 5.72 N 4.68 S 10.71

Gef. C 67.89 H 5.72 N 4.56 S 10.73 Molmasse 296

Tab. 3. IR- und  $^1H$ -NMR-Daten von Verbindungen 1

1	IR (KBr, $cm^{-1}$ )	$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , $\delta^6$ )		
	a,f: Keton b,c: Enol	R Keton R Enol CH Keton	R' Keton R' Enol	NH Keton NH Enol OH Enol
a	1690 s (C=O)	2.23 s	1.20 d/1.28 d	ca. 9.06 d
	1530 m (N-C=S) 1450/45 m	1.73 s 5.36 s CH (i-Pr):	1.08 d 4.26-4.88 m (Keton + Enol)	ca. 6.10 d 15.08 s
b	1575 s (C=C)	2.22 s	2.30 s	9.71 breit
	1470 s (N-C=S)	1.79 s	2.12 s	?
	1405 m	5.48 s		14.98 s
c	1570 s	2.26 s	3.71 s	10.58 breit
	1460 s	1.77 s	3.71 s	?
	1400 m	5.38 s		15.04 s
d	1718 m	2.35 s	2.99 s	10.69 breit
	1610 m-s	1.89 s	2.99 s	?
	1585 s	5.52 s		15.31 s
	1515 s			
	1490 s			
e	1695 m-s	3.78 s	3.03 d	8.75 s, breit
	1570 m-s in $CHCl_3$	3.26 s	2.91 d	6.29 s, breit
	1530 s (Gleichgewicht)	5.40 s		14.81 s
	1505 s			
	1480 s			
f	1700 s	3.80 s		10.60 breit <sup>7)</sup>
	1580 m	3.34 s		?
	1510 m	5.48 s		15.15 s
	1480 s			

4) *N*-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-oxo-2-(phenyl)thiobuttersäure-amid (**1d**): Aus 35.7 g (0.20 mol) 4-(Dimethylamino)phenylisothiocyanat, 9.0 g (0.30 mol + 20% Paraffinöl) NaH und 40.2 g (0.30 mol) Benzylmethylketon erhält man 44.4 g (71%) gelbe, unregelmäßige Kristalle (aus Ether/Diisopropylether); Schmp. 80 °C (Zers.).

$C_{18}H_{20}N_2OS$  (312.4) Ber. C 69.20 H 6.45 N 8.97 S 10.26

Gef. C 69.06 H 6.48 N 8.92 S 10.31 Molmasse 312

5) *N*-Methyl-3-oxo-2,4-(diphenyl)thiobuttersäure-amid (**1e**): Aus 14.6 g (0.20 mol) Methylisothiocyanat, 9.0 g (0.30 mol + 20% Paraffinöl) NaH und 63.1 g (0.30 mol) Dibenzylketon erhält man 34.6 g (61%) beigefarbene Nadelchen (aus Ethanol); Schmp. 115 °C.

$C_{17}H_{17}NOS$  (283.4) Ber. C 72.05 H 6.04 N 4.94 S 11.31

Gef. C 72.22 H 6.05 N 4.84 S 11.13 Molmasse 282

6) 3-Oxo-2,4-(diphenyl)thiobuttersäure-anilid (**1f**): Aus 27.0 g (0.20 mol) Phenylisothiocyanat, 9.0 g (0.30 mol + 20% Paraffinöl) NaH und 63.1 g (0.30 mol) Dibenzylketon erhält man 44.9 g (65%) blaßgelbe feine Nadeln (aus Methanol); Schmp. 123 °C.

$C_{22}H_{19}NOS$  (345.3) Ber. C 76.52 H 5.51 N 4.06 S 9.29

Gef. C 76.31 H 5.51 N 3.93 S 9.27 Molmasse 342

## Literatur

- 1) Teil der Dissertation *F. Zander*, Univ. Bonn 1977.
- 2) *J. Goerdeler, A. Laqua* und *Ch. Lindner*, Chem. Ber. **107**, 3518 (1974).
- 3) *O. Tsuge* und *A. Inaba*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2221 (1973).
- 4) Ihre Zuordnung der NH- und OH-Signale weicht von der unsrigen ab.
- 5) *W. Walter* und *T. Fleck*, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 682.
- 6) Ohne Aryl-Signale.
- 7) Konzentrations-unabhängig.

[41/80]