

Chem. Ber. 115, 57–64 (1982)

„Push-pull“-substituierte Allene, VII¹⁾**Vinylthioether und Thioketone aus Donor/Akzeptor-substituierten Allenen und elementarem Schwefel**

Rolf W. Saalfrank*, Winfried Paul, Peter Schierling, Heide Schüler und Eberhard Wilhelm

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

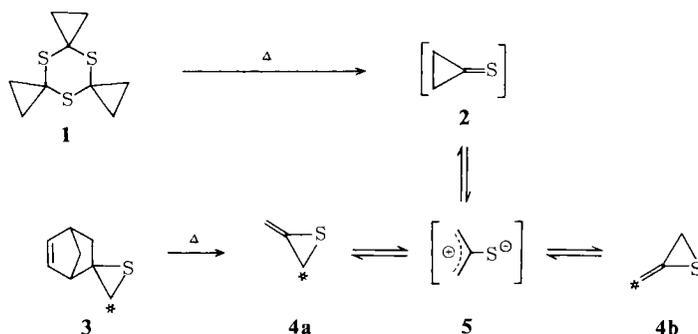
Eingegangen am 3. April 1981

Bei der Umsetzung der Donor/Akzeptor-substituierten Allene **7** bzw. **15** mit elementarem Schwefel erhält man die Vinylthioether **12** bzw. **17** und/oder die Thioketone **14**. Die Entstehung dieser Produkte führt wahrscheinlich über die Sulfidoallyl-Ionen **9** bzw. **16**. Während die Thioketone **14c, d** mit katalytischen Mengen Triethylxonium-tetrafluoroborat die Vinylthioether **17c, d** liefern, bildet sich unter diesen Bedingungen aus **14e** das tricyclische Lacton **18**.

Push-Pull Substituted Allenes, VII¹⁾**Vinyl Thioethers and Thioketones from Donor/Acceptor Substituted Allenes and Elemental Sulfur**

Reaction of the donor/acceptor substituted allenes **7** or **15** with elemental sulfur yields the vinyl thioethers **12** or **17** and/or the thioketones **14**. The formation of these products probably is due to the sulfidoallyl ions **9** or **16**. Whereas the thioketones **14c, d** with catalytic amounts of triethylxonium tetrafluoroborate give the vinyl thioethers **17c, d**, **14e** under these conditions forms the tricyclic lactone **18**.

Ebenso wie das interessante Problem der Isomerisierung von Alkyliidenoxiranen zu Cyclopropanonen²⁾ regt das analoge Cyclopropanthion-Alkyliidenthiiran-System²⁾ zu immer neuen Untersuchungen an. Block et al.³⁾ konnten beispielsweise zeigen, daß bei der Thermolyse sowohl des trimeren Cyclopropanthions **1** als auch des Thiirans **3** glatt Methylthiirane gebildet werden.



Chem. Ber. 115 (1982)

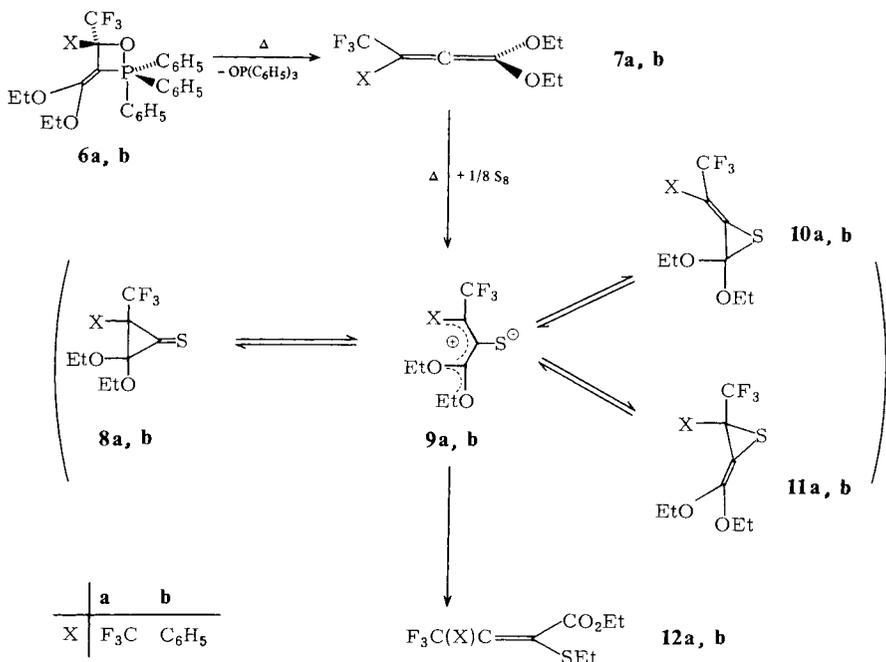
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009-2940/82/0101-0057 \$ 02.50/0

Dieser Befund und die beobachtete Isotopenverteilung in den Methylthiiranen **4a, b**, die nach der Pyrolyse von im Thiiranring markiertem **3** (^{13}C bzw. D) entstehen, läßt sich mit Hilfe des intermediär auftretenden Sulfoxidoallyl-Ions **5** (oder einer entsprechenden diradikalischen Resonanzstruktur^{3,4)} interpretieren. Mit Hilfe der von uns untersuchten Donor/Akzeptor-substituierten Allene^{1,5)} und elementarem Schwefel eröffnet sich ein neuer Zugang zu diesem System. In Abhängigkeit der Substituenten isoliert man Vinylthioether bzw. Thioketone.

A. 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(X)-1,2-butadiene **7** und elementarer Schwefel

Bei der Umsetzung von Hexafluoraceton bzw. 2,2,2-Trifluoracetophenon mit (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran entstehen die thermisch überraschend stabilen 1,2λ⁵-Oxaphosphetane **6**, die in Substanz erst oberhalb von 100°C in Triphenylphosphanoxid und die Donor/Akzeptor-substituierten Allene **7** zerfallen^{5,6)}. Wird diese Pyrolyse in Gegenwart von elementarem Schwefel ausgeführt, so isoliert man die Vinylthioether **12** (spektroskopische Daten siehe exp. Teil). **12b** entsteht außerdem bei Raumtemperatur bei der Reaktion des freien 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-phenyl-1,2-butadiens (**7b**)⁷⁾ mit Schwefel in Methylenchlorid als Lösungsmittel.



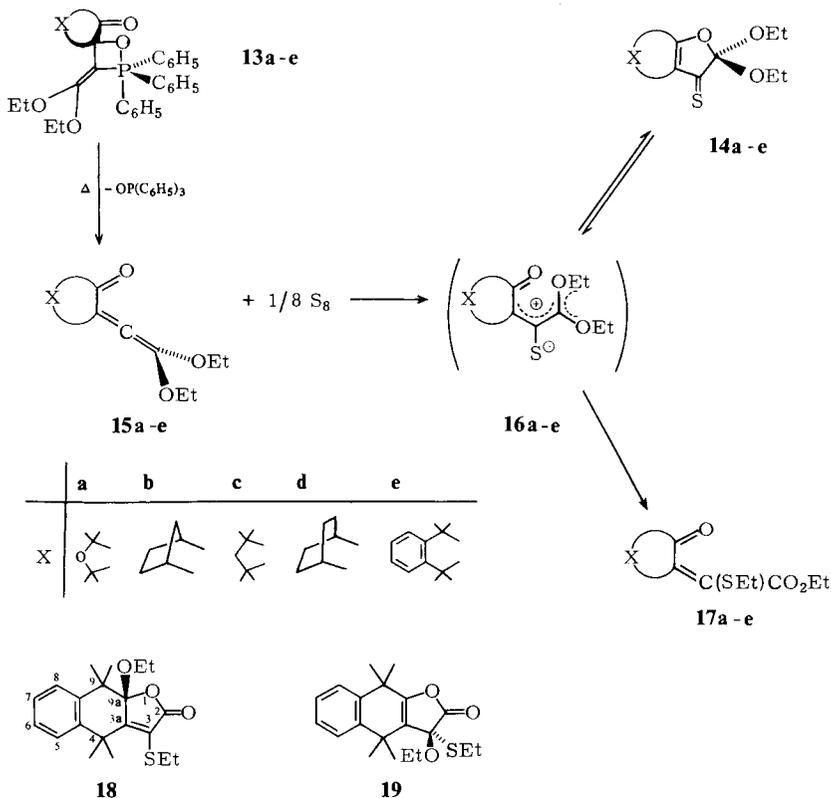
Wir nehmen an, daß durch nucleophilen Angriff des Zentralatoms der Allene **7** auf den Schwefel⁹⁾ intermediär zunächst die Sulfoxidoallyl-Ionen **9** gebildet werden, die sowohl mit den Methylthiiranen **10, 11** als auch mit den Cyclopropanthionen **8** im Gleichgewicht stehen. Durch Umalkylierung der Dipole **9** entstehen schließlich die stabilen Vinylthioether **12**¹⁰⁾.

B. 1,1-Diethoxy-3-acyllallene **15** und elementarer Schwefel

Die Pyrolyse der aus nicht enolisierenden 1,2-Diketonen mit (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran erhältlichen 1,2λ⁵-Oxaphosphetane **13**¹⁾ in Gegenwart von elementarem Schwefel führt in Abhängigkeit von den Substituenten X über die Allene **15**^{1,12)} zu den Thioketonen **14** und/oder den Vinylthioethern **17**.

Ebenso wie bei den Sulfidoallyl-Ionen **9** entstehen auch hier durch nucleophilen Angriff des Zentralatoms der Allene **15** auf den elementaren Schwefel intermediär wohl zunächst die Sulfidoallyl-Ionen **16**. Diese liefern dann analog **9** die stabilen Vinylthioether **17**¹¹⁾.

Mit der Entstehung der Vinylthioether konkurriert hier jedoch die Bildung der korrespondierenden Thioketone **14**¹³⁾. Während die Vinylthioether **17a, b** glatt zugänglich sind, konnten die entsprechenden Thioketone **14a, b** noch nicht isoliert werden. Auf der anderen Seite entstehen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zunächst die Thioketone **14c, d**, die sich erst in der Wärme oder auf Zusatz katalytischer Mengen Triethyloxonium-tetrafluoroborats in die zugehörigen Vinylthioether **17c, d** umwandeln. Aus dem Thioketon **14e** erhält man weder thermisch noch katalytisch den korrespondierenden Vinylthioether **17e**. Mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat entsteht hier ausschließlich das tricyclische Lacton **18**¹⁸⁾.



Die unterschiedliche Bildungstendenz der Thioketone **14** bzw. der Vinylthioether **17** ist wohl so zu erklären, daß die zunächst entstehenden Thioketone **14**, in Abhängigkeit von der durch die Substituenten X verursachten Ringspannung, über die Sulfidoallyl-Ionen **16** irreversibel die Vinylthioether **17** liefern.

C. 9a-Ethoxy-3-ethylthio-9,9a-dihydro-4,4,9,9-tetramethylnaphtho[2,3-b]-furan-2(4H)-on (**18**)

Zwischen **18** und dem ebenfalls möglichen Isomeren **19** kann mit ^1H -breitband- bzw. off-resonance-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren nicht eindeutig unterschieden werden. Im Prinzip gelingt dies dagegen mit vollständig gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektren durch die für die beiden Konstitutionen unterschiedlichen Auswirkungen der long-range-Kopplungen mit den OEt- bzw. SEt-Protonen¹⁹. Da unter diesen Bedingungen jedoch ein für die Strukturbestimmung wesentliches C-Atom von Aromaten-Signalen überlagert wird, wurden die Aromaten-Protonen selektiv entkoppelt (Einstrahlungsfrequenz $\nu_{\text{H-Aromat}} = 100005185 \text{ Hz}$, Beobachtungsfrequenz $\nu_{^{13}\text{C}} = 25152200 \text{ Hz}$). Das mit dieser Technik aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum ist nur mit der Konstitution **18** vereinbar. Man erhält für das olefinische C-Atom 3 ein gut erkennbares Triplet ($\delta = 121.74$, $^3J_{\text{HC}} \approx 4 \text{ Hz}$) und für das olefinische C-Atom 3a ein Septett ($\delta = 166.20$, $^3J_{\text{HC}} \approx 4 \text{ Hz}$)²².

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main) ermittelt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen führte Herr *H. Zankl* mit einem CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). ^1H -NMR-Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). ^{13}C -NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz); ^{31}P -NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (H_3PO_4 als äußerer Standard, 40.40 MHz); ^{19}F -NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio ($\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ als äußerer Standard, 94.09 MHz). δ -Werte [ppm]; positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen Tieffeldverschiebung. Massenspektren: Varian-MAT CH-4B, Direkteinlaß, 70 eV.

3-(Diethoxymethylen)-2,2,2,4-tetraphenyl-4-(trifluormethyl)-1,2 λ^5 -oxaphosphetan (6b): Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 1.7 g (10.0 mmol) 2,2,2-Trifluoracetophenon in 10 ml Ether werden unter Rühren und Stickstoffschutz innerhalb von 1 h 3.8 g (10.0 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran²³, gelöst in 40 ml Ether, getropft. Nach einer weiteren Stunde wird das Lösungsmittel zur Hälfte abgezogen, der Niederschlag (**6b**) auf einer G3-Fritte gesammelt und mit wenig kaltem Petrolether gewaschen. Ausb. 4.7 g (86%), feine farblose Kristalle, Schmp. 101°C (Zers.) aus Ether. – IR (KBr): $1630 \text{ (C=C) cm}^{-1}$. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.58 \text{ (t, 3H)}$; 1.20 (t, 3H) ; $3.07 \text{ bis } 4.07 \text{ (m, 4H, diastereotope Methylenprotonen)}$; $7.10\text{--}7.90 \text{ (m, 20H)}$. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)²⁴: $\delta = 13.95 \text{ und } 14.26 \text{ (CH}_3\text{)}$; $65.37 \text{ und } 65.98 \text{ (CH}_2\text{)}$; $114.59 \text{ (d, = C-P, } ^1J_{\text{PC}} = 132.0 \text{ Hz)}$; $120.09\text{--}140.21 \text{ (Aromaten-C, C-O, CF}_3\text{)}$; 142.71

(d, 3 P-C, $^1J_{PC} = 99.9$ Hz); 162.08 (d, =C(OEt)₂, $^2J_{PC} = 10.7$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -5.62$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -59.93$. – MS (70 eV): Unter den Bedingungen der MS-Spektrometrie zerfällt das 1,2 λ^5 -Oxaphosphetan **6b**. Spektrum siehe **7b**.

C₃₂H₃₀F₃O₃P (550.6) Ber. C 69.81 H 5.49 Gef. C 70.03 H 5.39

1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-phenyl-1,2-butadien (7b): 5.5 g (10.0 mmol) des 1,2 λ^5 -Oxaphosphetans **6b** werden bei 0.1 Torr in einer Kugelrohrapparatur zersetzt. Bei 90–100°C geht ein schwach grünliches Öl über, das durch Kurzwegdestillation gereinigt wird. Ausb. 1.9 g (70%), Sdp. ca. 90°C/0.05 Torr. – IR (100%): 1930 (C=C) cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.33$ (t, 6H); 3.73 (q, 4H); 7.35 – 7.80 (m, 5H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 14.44$ (2 CH₃); 64.68 (2 CH₂); 118.55 (q, =CPh, $^2J_{FC} = 33.6$ Hz); 121.49 (q, CF₃, $^1J_{FC} = 276.2$ Hz); 127.35, 128.74, 128.92 und 132.51 (Aromaten-C); 156.23 (=C(OEt)₂); 190.32 (m, =C=). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -16.53$. – MS (70 eV): $m/e = 544$ (M⁺). (Unter den Bedingungen der MS-Spektrometrie dimerisiert das Allen **7b**. Man erhält das Spektrum eines Gemisches von Dimeren.)⁸⁾

C₁₄H₁₅F₃O₂ (272.3) Ber. C 61.76 H 5.55 Gef. C 61.57 H 5.57

2-Ethylthio-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)crotonsäure-ethylester (12a): 1.3 g (5.0 mmol) Schwefel (S₈) werden unter Stickstoffschutz geschmolzen und portionsweise mit 5.4 g (10.0 mmol) des 1,2 λ^5 -Oxaphosphetans **6a**⁵⁾ versetzt. Die bei der Kugelrohrdestillation des Reaktionsgemisches bei 0.1 Torr und 80–100°C übergehende Fraktion wird in Ether aufgenommen, filtriert, eingengt und in einer Mikroapparatur destilliert. Ausb. 2.0 g (69%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/0.3 Torr. – IR (Film): 1740 (C=O), 1600 (C=C) cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.33$ (t, 3H); 1.35 (t, 3H); 2.85 (q, 2H); 4.35 (q, 2H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 13.77$ und 13.89 (CH₃); 27.24 und 63.25 (CH₂); 112.76 (näherungsweise sept, =C(CF₃)₂, $^2J_{FC} = 33.1$ Hz); 120.72 (qq, CF₃, $^1J_{FC} = 274.6$ Hz, $^3J_{FC} = 2.6$ Hz); 121.41 (qq, CF₃, $^1J_{FC} = 276.9$ Hz, $^3J_{FC} = 1.9$ Hz), 151.77 (s, breit, =CSEt); 161.80 (C=O). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -19.52$ (q, 3 F, $^4J_{FF} = 8.3$ Hz); –20.09 (q, 3 F, $^4J_{FF} = 8.3$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (M⁺).

C₉H₁₀F₆O₂S (296.2) Ber. C 36.49 H 3.40 Gef. C 36.60 H 3.48

2-Ethylthio-4,4,4-trifluor-3-phenylcrotonsäure-ethylester (12b): Zu einer Lösung von 2.7 g (10.0 mmol) des Allens **7b** in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan werden bei Raumtemp. unter Stickstoffschutz und Rühren 0.4 g (1.5 mmol) Schwefel (S₈) gegeben. Nach 2 h verdampft man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand in 50 ml Ether auf, filtriert, verdampft erneut das Lösungsmittel und destilliert in der Kugelrohrapparatur. Ausb. 2.3 g (75%), Schmp. 48°C (Subl.). – IR (Film): 1730 (C=O), 1610 (C=C) cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.20$ (t, 3H); 1.40 (t, 3H); 2.68 (q, 2H); 4.40 (q, 2H); 7.40 (s, breit, 5H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 14.01$ und 14.23 (CH₃); 26.33 und 62.37 (CH₂); 122.02 (q, CF₃, $^1J_{FC} = 273.4$ Hz); 125.12 (q, =CPh, $^2J_{FC} = 31.8$ Hz); 128.68 und 129.56 (je 2 CH-Aromat); 129.17 (CH-Aromat); 132.11 (quart. C-Aromat); 139.89 (q, =CSEt, $^3J_{FC} = 3.8$ Hz); 164.23 (C=O). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -18.40$. – MS (70 eV): $m/e = 304$ (M⁺).

C₁₄H₁₅F₃O₂S (304.3) Ber. C 55.25 H 4.97 Gef. C 54.62 H 4.83

2,2-Diethoxy-5,6-dihydro-4,4,6,6-tetramethyl-4H-cyclopenta[b]furan-3(2H)-thion (14c): 2.5 g (10.0 mmol) 2-(2,2-Diethoxyvinyliden)-3,3,5,5-tetramethyl-1-cyclopentanon (**15c**)¹⁾ werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei –15°C mit 0.4 g (1.5 mmol) Schwefel (S₈) versetzt. Nach 2 h wird die tiefrote Lösung bei 0°C auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und der Rückstand unter Stickstoffschutz in der Kälte chromatographiert (Kieselgel/Dichlormethan). Der fluoreszierende Vorlauf wird verworfen. Die folgende Fraktion ergibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei 0°C kirschröte Kristalle. Ausb. 1.5 g (55%), Schmp. 51°C aus Ethanol. – IR (Nujol): 1560 (C=C) cm⁻¹. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1.27$ (t, 6H);

1.32 (s, 6H); 1.37 (s, 6H); 2.03 (s, 2H); 3.85 (q, 4H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)²⁴: δ = 14.99, 26.57 und 27.91 (je 2 CH_3); 37.68 und 40.04 (quart. C); 57.82 (CH_2); 61.67 (2 OCH_2); 197.51 (=COR); 210.00 (C=S). – MS (70 eV): m/e = 284 (M^+). (Unter den Bedingungen der MS-Spektrometrie erfolgt eine Umlagerung und man erhält das MS-Spektrum des Isomeren **17c**.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ (284.4) Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz wurde keine Analyse angefertigt.

2,2-Diethoxy-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-ethanobenzofuran-3(2H)-thion (14d): Zu einer Lösung von 0.4 g (1.5 mmol) Schwefel (S_8) in 200 ml Furan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß portionsweise 5.1 g (10 mmol) des $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetans **13d**¹). Man läßt das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. stehen, verdampft das Lösungsmittel, extrahiert den Rückstand mit Petrolether und filtriert vom Triphenylphosphanoxid ab. Nach dem Entfernen des Petrolethers erhält man das Thioketon **14d**, das sich oft sehr rasch in den Vinylthioether **17d** umlagert. Ausb. 1.5 g (56%), rote Kristalle, Schmp. 76 °C aus Ether in der Kälte. – IR (KBr): 1580 (C=C) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.25 (t, 6H); 1.16 – 2.13 (m, 8H); 2.84 (breites s, 1H); 3.23 (breites s, 1H); 3.81 (q, 4H). – Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Substanz wurde kein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. – MS (70 eV): m/e = 268 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (268.3) Ber. C 62.66 H 7.51 Gef. C 63.18 H 7.32

2,2-Diethoxy-4,9-dihydro-4,4,9,9-tetramethylnaphtho[2,3-b]furan-3(2H)-thion (14e): 3.1 g (10.0 mmol) 3-(2,2-Diethoxyvinyliden)-1,1,4,4-tetramethyl-2-tetralon (**15e**)¹ werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und unter Rühren und Stickstoffschutz bei Raumtemp. mit 0.4 g (1.5 mmol) Schwefel (S_8) umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels gibt man Ether zu und filtriert vom überschüssigen Schwefel ab. Man verdampft das Lösungsmittel erneut und destilliert den Rückstand bei 0.1 Torr im Kugelrohr. Das bei 120 – 140 °C übergehende violette Öl erstarrt beim Abkühlen und kann durch Sublimation weiter gereinigt werden. Ausb. 2.8 g (80%), violette Kristalle, Schmp. 72 °C (Subl.). – IR (KBr): 1595 (C=C) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.23 (t, 6H); 1.72 (s, 6H); 1.86 (s, 6H); 3.77 (q, 4H); 7.23 – 7.66 (m, 4H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3)²⁴: δ = 15.14, 28.09 und 28.97 (je 2 CH_3); 36.40 und 37.31 (quart. C); 60.37 (2 OCH_2); 187.45 (=COR); 221.94 (C=S). – MS: m/e = 346 (M^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ (346.5) Ber. C 69.33 H 7.56 Gef. C 69.01 H 7.72

Vinylthioether 17

Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer siedenden Lösung von 0.4 g (1.5 mmol) Schwefel (S_8) in 50 ml wasserfreiem Benzol gibt man unter Stickstoffschutz und Rühren in kleinen Portionen 10 mmol der entsprechenden $1,2\lambda^5$ -Oxaphosphetane **13**¹). Man läßt 1 h stehen, verdampft das Lösungsmittel, extrahiert den harzigen Rückstand mit Petrolether und filtriert vom Triphenylphosphanoxid ab. Danach entfernt man den Petrolether am Rotationsverdampfer und destilliert bei 0.1 Torr und 80 – 90 °C.

(2,3,4,5-Tetrahydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxo-3-furyliden)(ethylthio)essigsäure-ethylester (17a): Ausb. 2.2 g (76%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 51 °C aus Ether. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1710 (C=O) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.27 (s, 6H); 1.36 (t, 3H); 1.40 (t, 3H); 1.60 (s, 6H); 2.88 (q, 2H); 4.42 (q, 2H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 14.01 und 14.47 (CH_3); 26.06 und 62.19 (CH_2); 26.18 und 26.70 (je 2 CH_3); 79.45 und 80.57 (quart. C); 133.38 und 142.79 (=C); 164.47 und 201.27 (C=O). – MS (70 eV): m/e = 286 (M^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$ (286.4) Ber. C 58.72 H 7.74 Gef. C 58.81 H 7.71

(Ethylthio)(3-oxobicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)essigsäure-ethylester (17b): Ausb. 1.7 g (67%), gelbes Öl, Sdp. 82 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 1721 (C=O) cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.30 (t, 3H); 1.34 (t, 3H); 1.51 – 1.95 (m, 6H); 2.66 (breites s, 1H); 2.77 (q, 2H); 3.25 (breites s, 1H); 4.33 (q, 2H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 13.95 und 14.89 (CH_3); 24.57, 25.57, 26.51, 37.10

und 61.85 (CH₂); 41.01 und 49.48 (Brückenkopf-C); 133.51 und 137.39 (=C); 164.99 und 200.46 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 254 (M⁺).

C₁₃H₁₈O₃S (254.3) Ber. C 61.39 H 7.13 Gef. C 61.21 H 7.12

(*Ethylthio*)(3-oxobicyclo[2.2.2]oct-2-yliden)essigsäure-ethylester (17d): Ausb. 1.7 g (63%), gelbe Nadeln, Schmp. 42°C aus *n*-Hexan in der Kälte. – IR (KBr): 1718 (C=O), 1680 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (t, 3H); 1.34 (t, 3H); 1.64–1.92 (m, 8H); 2.33 (breites s, 1H); 2.78 (q, 2H); 3.05 (breites s, 1H); 4.36 (q, 2H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.01 und 14.65 (CH₃); 23.33, 24.36, 25.48 und 61.91 (CH₂); 31.97 und 42.17 (Brückenkopf-C); 134.53 und 137.20 (=C); 166.00 und 199.45 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 268 (M⁺).

C₁₄H₂₀O₃S (268.4) Ber. C 62.66 H 7.51 Gef. C 62.54 H 7.39

(*Ethylthio*)(3,3,5,5-tetramethyl-2-oxocyclopentyliden)essigsäure-ethylester (17c): Eine Lösung von 2.8 g (10.0 mmol) des Thioketons **14c** in 30 ml wasserfreiem Dichlormethan wird bei Raumtemp. unter Rühren und Stickstoffschutz mit 0.2 g (1.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluorborat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Wasser geschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Bei der Kugelrohrdestillation bei 0.1 Torr erhält man zwischen 120 und 130°C ein gelbliches Öl. Ausb. 2.1 g (75%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 32°C aus Ether. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1705 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, 6H); 1.33 (t, 3H); 1.37 (t, 3H); 1.43 (s, 6H); 1.78 (s, 2H); 2.83 (q, 2H); 4.35 (q, 2H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.05 und 14.44 (CH₃); 25.88, 52.81 und 61.82 (CH₂); 26.48 und 27.45 (je 2 CH₃); 37.83 und 44.53 (quart. C); 138.84 und 142.12 (=C); 165.75 und 206.83 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (M⁺).

C₁₅H₂₄O₃S (284.4) Ber. C 63.35 H 8.51 Gef. C 64.01 H 8.60

9a-Ethoxy-3-ethylthio-9,9a-dihydro-4,4,9,9-tetramethylnaphtho[2,3-b]furan-2(4H)-on (**18**): 3.5 g (10.0 mmol) des Thioketons **14e** werden in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren und Stickstoffschutz langsam mit 0.2 g (1.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluorborat in 15 ml Dichlormethan versetzt. Die zunächst kirschrote und nach 15 min goldgelbe Lösung wird mit 10 ml Wasser geschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Durch Kugelrohrdestillation bei 0.1 Torr erhält man zwischen 120 und 130°C ein nahezu farbloses Öl, das bei längerem Stehenlassen erstarrt. Ausb. 2.9 g (85%), farblose Nadelchen, Schmp. 67°C aus Ethanol. – IR (KBr): 1750 (C=O), 1610 (C=C) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, 3H); 1.07 (s, 3H); 1.32 (t, 3H); 1.60 (s, 3H); 1.63 (s, 3H); 1.85 (s, 3H); 2.90–3.56 (m, 4H, diastereotope Methylenprotonen); 7.30 (breites s, 4H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.83, 15.71, 20.78, 27.33, 28.15 und 30.37 (CH₃); 26.09 (SCH₂); 39.71 und 42.35 (tert. C); 58.09 (OCH₂); 109.24 (COEt); 121.79 (=CSEt); 124.62, 125.74, 126.71 und 126.83 (Aromaten-CH); 141.79 und 141.91 (quart. Aromaten-C); 166.33 (=C); 168.87 (C=O). – MS (70 eV): *m/e* = 346 (M⁺).

C₂₀H₂₆O₃S (346.5) Ber. C 69.33 H 7.56 Gef. C 69.02 H 7.54

¹) VI. Mittell.: R. W. Saalfrank, W. Paul und P. Schierling, Chem. Ber. **113**, 3477 (1980).

²) Übersichten über Alkylidenoxirane bzw. Alkylidenthiirane: ^{2a}) G. L'abbé, Angew. Chem. **92**, 277 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 276 (1980). – ^{2b}) T. H. Cahn und B. S. Ong, Tetrahedron **36**, 2269 (1980).

³) E. Block, R. E. Penn, M. D. Ennis, T. A. Owens und S.-L. Yu, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7436 (1978).

⁴) Vgl. dazu auch J. P. Snyder, Tetrahedron Lett., im Druck.

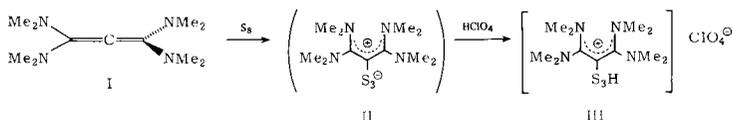
⁵) R. W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow, Angew. Chem. **92**, 740 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 713 (1980).

⁶) Vgl. dazu auch exp. Teil.

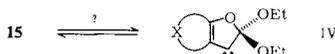
⁷) Das 1,1-Diethoxy-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1,2-butadien (**7a**) liefert unter diesen Reaktionsbedingungen ausschließlich ein kristallines „center-center“-Dimer⁸).

8) R. W. Saalfrank und W. Paul, in Vorbereitung.

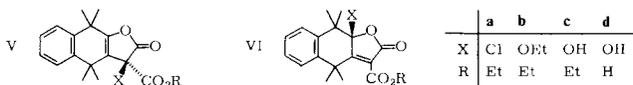
9) Mit Schwefel, suspendiert in Methylchlorid/Ether, reagiert das elektronenreiche 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)allen (I) innerhalb einer Stunde zu II, das nach der Protonierung mit Perchlorsäure als III isoliert wurde¹⁰.



- 10) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* **85**, 581 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 566 (1973).
- 11) Von **12b** entsteht ebenso wie von den Vinylthioethern **17** nur ein Diastereoisomeres. Die Konfiguration der Verbindungen **12b** und **17** konnte bisher noch nicht eindeutig bestimmt werden.
- 12) Die Allene **15c**, **e** sind in Substanz darstellbar¹⁾ und liefern mit elementarem Schwefel in Methylchlorid dieselben Produkte wie die entsprechenden 1,2 λ^5 -Oxaphosphetane **13**.
- 13) Es ist nicht auszuschließen, daß mit dem Carbenophil Schwefel die Entstehung der Thioketone **14** zumindest teilweise auch über die Carbene IV erfolgt¹⁴⁾, da die Allene **15** möglicherweise mit den Carbenen IV im Gleichgewicht stehen¹⁶⁾.



- 14) Vgl. dazu die Bildung von Dimethylthiocarbonat, eines Thiocarbamidssäureesters bzw. eines 1,3-Diphenylimidazolidin-2-thions aus elementarem Schwefel und Dimethoxycarbon^{15a)}, (Dimethylamino)methoxycarbon^{15b)} bzw. Bis(1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden)^{15c)}.
- 15) ^{15a)} R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron* **21**, 891 (1965). — ^{15b)} M. Reiffen und R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **110**, 37 (1977). — ^{15c)} H.-W. Wanzlick und B. König, *Chem. Ber.* **97**, 3513 (1964).
- 16) Im Falle *o*-chinoider Donor/Akzeptor-substituierter Allene werden die den entsprechenden Carbenen zugrundeliegenden Dimere (Z/E-isomere Olefine) isoliert¹⁷⁾.
- 17) Vgl. dazu R. W. Saalfrank, E. Ackermann, H. Winkler, W. Paul und R. Böhme, *Chem. Ber.* **113**, 2950 (1980).
- 18) Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob unter den angewandten Reaktionsbedingungen das Lacton **18** über den Vinylthioether **17e** gebildet wird.
- 19) Die nachträgliche Anwendung dieser Meßmethode auf die bei der Umsetzung des Allens **15e** mit Phosgen zugänglichen Produkte hat gezeigt, daß es sich hierbei nicht, wie zunächst angenommen²⁰⁾, um die Verbindungen **Va–d**, sondern um die Lactone **VIa–d** handelt²¹⁾. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß **VI d** selbst bei 191 °C (Schmp.) nicht decarboxyliert.



20) R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4405.

21) Vgl. dazu J. C. Canévet und Y. Graff, *Tetrahedron* **34**, 1935 (1978); J. C. Canévet und Y. Graff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, 278.

22) Für die Zuordnung der übrigen C-Atome siehe exp. Teil.

23) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **106**, 2601 (1973).

24) Ausgewählte charakteristische $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale.

[133/81]