

Thioketen-Synthesen, VI¹⁾**Stabile Thioketene durch Schwefelung sterisch gehinderter Acylchloride***Ernst Schaumann*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 18. Dezember 1981

Sterisch gehinderte Acylchloride **11** sind über die Alkylierung des Esters **1** oder durch Kettenverlängerung der Ketone **4** um ein Kohlenstoffatom in zwar vielstufigen, aber unproblematisch durchführbaren Reaktionsfolgen erhältlich. Die Einwirkung von Phosphorpentasulfid/Pyridin auf **11** führt in guten Ausbeuten zu den Thioketenen **12a–g**. Reaktionsbedingungen, Grenzen und Nebenprodukte der Schwefelung von **11** werden diskutiert.

Thioketene Synthesen, VI¹⁾**Stable Thioketenes via Thionation of Sterically Hindered Acyl Chlorides**

Sterically hindered acyl chlorides **11** are accessible via alkylation of the ester **1** or via chain elongation of the ketones **4** by one carbon atom in practicable, though multi-step reaction sequences. Action of phosphorus pentasulfide/pyridine on **11** leads to the thioketenes **12a–g**. Reaction conditions, limits, and side products of the thionation of **11** are discussed.

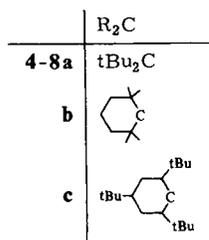
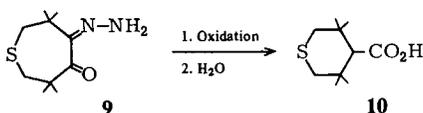
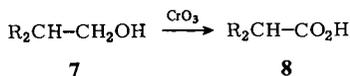
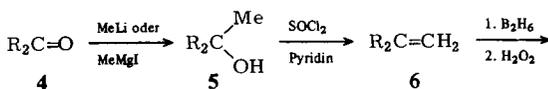
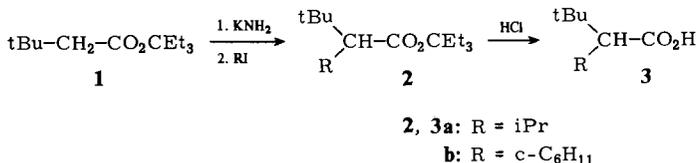
Einer Arbeitsgruppe der Eastman Kodak Company gelang die Synthese des Di-*tert*-butylthioketens (**12c**) durch Einwirkung von Tetraphosphordecasulfid („Phosphorpentasulfid“) auf eine Lösung des zugrundeliegenden Carbonsäurechlorids **11c** in Pyridin²⁾. Angesichts der sonst notorischen Instabilität von Thioketenen³⁾ kann der Erfolg dieser Synthese nur auf die sterische Abschirmung der C=C=S-Gruppe in **12c** zurückgeführt werden. Offen blieb, wo die Grenzen der sterischen Stabilisierung von Thioketenen liegen. Wir berichten jetzt über eine umfassende Untersuchung zur Anwendungsbreite der Thioketen-Synthese durch Schwefelung von Acylchloriden⁴⁾.

Darstellung sterisch gehinderter Acylchloride 11

Die Synthese voluminös substituierter Carbonsäuren stellt besondere Ansprüche an die Toleranz der Darstellungsmethode gegenüber sterischen Einflüssen. So gelingt die einfache Kettenverlängerung durch Carboxylieren einer Organometall-Verbindung, die aus einem entsprechend verzweigten Alkylhalogenid hergestellt wurde, nur für die Synthese der **11h** zugrundeliegenden Carbonsäure⁵⁾. Für die Darstellung von **8a** versagt dieses Verfahren⁶⁾.

Vielseitig verwendbar für die Synthese von Carbonsäuren, die in α -Stellung neben einer *tert*-Butyl-Gruppe einen primären oder sekundären Alkyl-Rest tragen, ist die Alky-

lierung des Esters **1**. Diese Verbindung wird vorteilhaft nicht durch Umsetzung des zugrundeliegenden Carbonsäurechlorids und des Alkohols im System Natriumamid/Ammoniak hergestellt⁷⁾, sondern mit Natriumhydrid in Toluol. Die Isopropylie- rung von **1** zu **2a** gelingt glatt, da die sperrige Alkohol-Komponente des Esters Reaktio- nen an der Carbonyl-Gruppe weitgehend unterdrückt⁷⁾. Die Umsetzung **1** → **2b** ver- läuft dagegen aufgrund der I-Spannung des Cyclohexyl-Rests⁸⁾ mit schlechter Aus- beute.



Die Cyclohexancarbonsäuren **8b,c** lassen sich wie früher schon **8a**⁹⁾ und die **11f** zugrundeliegende Carbonsäure¹⁰⁾ durch Kettenverlängerung ausgehend von den Ketonen **4b,c** erhalten.

Für die Darstellung sterisch gehinderter Carbonsäuren durch Umlagerung kommt insbesondere die *Wolff*-Umlagerung von α -Diazoketonen mit anschließender Hydrolyse in Frage. Für die Gewinnung von **8a** versagt dieses Verfahren¹¹⁾. Die Carbonsäure **10** ist dagegen über die Oxidation des Hydrazons **9** mit aktivem Braunstein¹²⁾, Blei(IV)-acetat¹³⁾ oder besonders einfach mit käuflichem Nickelperoxid zugänglich.

Die Carbonsäuren **3a, b, 8a-c** sowie **10** lassen sich mit Thionylchlorid glatt in die entsprechenden Acylchloride **11** überführen.

Darstellung der Thioketene **12**

Wie **11c**²⁾ lassen sich auch **11a, b, d-g** mit Phosphorpentasulfid in Pyridin zu Thioketenen **12** schwefeln. Vor allem bei der Darstellung von **12a** ist die destillative Abtrennung des Lösungsmittels problematisch; Chinaldin empfiehlt sich wegen des höheren Siedepunktes, führt aber leicht zur Überhitzung des Ansatzes und damit zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten (Tab. 1). Reine Thioketene sind in einfacher Weise

te Rolle. Neben den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen bilden sich aber weitere „Thioanhydride“ wie **13**–**15**, die aus den komplexen Gemischen nicht rein isoliert werden konnten.

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Produkte der Schwefelung von **11** bzw. **19** mit Phosphor-pentasulfid

Edukt	R ¹	R ²	Reakt.-Zeit [h]	Lösungs-mittel	Ausb. an 12 (%)	Neben-produkte (% Ausb.)
11a	tBu	iPr	5	Pyridin	50	13a (10), 13d (5), 14a (3)
			6	Pyridin	56	– a)
			7.5	Pyridin	55–57	– a)
			9	Pyridin	48	13a (4), 13d (3), 15a (3)
			12	Chinaldin ^{b)}	2	16a (9), 17 (11)
			9	c)	Spur	13a (38)
			7.5 ^{d)}	Dioxan	31	16a (4), 18 (13)
11b	tBu	c-C ₆ H ₁₁	8	Pyridin	33	– a)
11c	tBu	tBu	21.5	Pyridin	74	13b (6)
11d	–C(Me ₂)[CH ₂] ₃ C(Me ₂)–		23	Pyridin	72	13c (1.4), 14b (1.4), 15c (1.5)
11e	–C(Me ₂)CH ₂ SCH ₂ C(Me ₂)–		22	Pyridin	54	– a)
11f	–CH(tBu)[CH ₂] ₃ CH(tBu)–		25	Pyridin	74	– a)
11g	–CH(tBu)CH ₂ CH(tBu)CH ₂ CH(tBu)–		25	Pyridin	87	13e (3)
11h	tBu	Ph	5	Pyridin	0	16b (3), 21 (11) ^{e)} , 22 (12)
						15b (7), 15d (2)
19	tBu	tBu	12	Toluol	0	

a) Der Ansatz wurde nicht auf Nebenprodukte untersucht. – b) Badtemp. ca. 140 °C. – c) Toluol/4-Methylpyridin (20:1). – d) In Gegenwart einer 1.1 molaren Menge Triethylamin. – e) *E,Z*- und *E,E*- oder *Z,Z*-Isomeres im Verhältnis 63:37.

Da **13a**–**c** offensichtlich schneller als die entsprechenden Thioketene **12** entstehen, liegt der Verdacht nahe, daß die Verbindungen Zwischenstufen der Thioketen-Bildung sind. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, daß sich **13b** in Pyridin mit Phosphor-pentasulfid in hoher Ausbeute zu **12c** schwefeln läßt. Auch das Disulfid **15b**, das gegen Erhitzen in Pyridin inert ist, läßt sich bei Zugabe von Phosphor-pentasulfid zu **12c** „schwefeln“. Offen ist, auf welche Weise **13**–**15** entstehen und ob als Parallelreaktion auch die direkte Schwefelung intermediär durch Dehydrohalogenierung von **11** gebildeter Ketene eine Rolle spielt. Wie beispielhaft an **19** gezeigt wurde, läßt sich die Schwefelung von Ketenen zu **12** realisieren, die Ausbeute ist aber geringer als beim Edukt **11c**²⁾.

Zur Abschätzung des *Lösungsmiteleinflusses* auf die Schwefelungsreaktion wurde das Keten **19** in Toluol mit Phosphorpentasulfid umgesetzt. Dabei wird **19** vollständig verbraucht; es läßt sich aber kein Thioketen **12c** nachweisen, sondern als relative Hauptprodukte entstehen die Bis(thioacyl)di- bzw. -trisulfide **15b,d**. In ähnlicher Weise setzt sich **13b** mit Phosphorpentasulfid in Toluol im wesentlichen zu **15b** um. Im Toluol/4-Methylpyridin-Gemisch, das sich nach *Eschenmoser* zur Schwefelung empfindlicher Corrin-Vorstufen bewährt hat¹⁵⁾, entstehen aus **11a** nur Spuren von **12a** (Tab. 1). Daraus wird deutlich, daß sich Thioketene **12** in Toluol-haltigen Lösungsmitteln sehr viel langsamer bilden als in Pyridin.

Dioxan bietet ebenfalls keine Verbesserung gegenüber Pyridin als Lösungsmittel. Zwar läßt sich **11a** in Gegenwart von Triethylamin zu **12a** umsetzen (Tab. 1), doch macht die vollständige Abtrennung von Dioxan Schwierigkeiten. Zudem wird das Spektrum der Nebenprodukte dadurch weiter kompliziert, daß unter den Reaktionsbedingungen Spaltung des Lösungsmittels unter Bildung von Verbindungen wie **18** eintritt.

Der Einfluß des *Schwefelungsreagenzes* auf die Thioketen-Synthese wurde am Beispiel von Triphenylphosphansulfid und des Dithiophosphonsäureanhydrids **20** geprüft. Auch bei längerem Erhitzen von **11c** mit Triphenylphosphansulfid in Pyridin läßt sich die Bildung von **12c** oder anderer Schwefelungsprodukte nicht nachweisen; auch Triphenylphosphanoxid entsteht nicht. Das in jüngster Zeit für Schwefelungen vielbenutzte **20**¹⁶⁾ führt mit **11a** nur zu unsauberem **12a** in geringer Ausbeute und kann so in der Darstellung von **12** Phosphorpentasulfid nicht ersetzen.

Erwartungsgemäß ist der Erfolg der Schwefelung stark abhängig vom Raumbedarf der Substituenten des Acylchlorids **11**. So läßt sich aus den von Carbonsäuren **3** mit R = Methyl oder Isobutyl abgeleiteten Säurechloriden oder aus **11h** kein Thioketen erhalten. Im letztgenannten Fall werden nur das Dimere **16b** sowie **21** und **22** isoliert (Tab. 1). Triphenylphosphansulfid bewirkt bei **11h** wie bei **11c** keine Schwefelung. Das Thioketen **12h** ist jedoch in guter Ausbeute durch Blitzthermolysen entsprechend substituierter 1,2,3-Thiadiazole zugänglich¹⁷⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt und den *Chemischen Werken Hüls* für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Spektrophotometer 257 der Fa. Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät T 60 oder Bruker WH 270 (TMS als innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 7.

3,3-Dimethylbuttersäure-(1,1-diethylpropyl)ester (1): Zu 24,0 g (1,0 mol) Natriumhydrid in 250 ml absol. Toluol wurden während 2 h 104,5 g (0,9 mol) 3-Ethyl-3-pentanol getropft und 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zutropfen von 109,0 g (0,81 mol) 3,3-Dimethylbutyrylchlorid wurde nochmals 4 h gekocht. Dann wurde unter Eiskühlung anfangs vorsichtig Wasser zugesetzt, in Ether aufgenommen und die wäßrige Phase noch mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb. 116,3 g (61%) **1** mit dem Sdp. 100 °C/15 Torr, $n_D^{25.5}$ 1.4283 (Lit.⁷⁾ Sdp. 94,5–96,5 °C/9 Torr, n_D^{20} 1.4292).

Tab. 2. Physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/ Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	X
3b	2-Cyclohexyl-3,3-dimethylbuttersäure	65 – 67.5	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ (198.3)	Ber. 72.68 Gef. 72.79	11.18 11.28	–
4c	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylcyclohexanon	139 – 142	C ₁₈ H ₃₄ O (266.5)	Ber. 81.13 Gef. 81.35	12.86 12.75	–
5c	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butyl-1-methylcyclohexanol	78 – 82	C ₁₉ H ₃₈ O (282.5)	Ber. 80.78 Gef. 81.11	13.56 13.86	–
6b	1,1,3,3-Tetramethyl-2-methylencyclohexan	(58 – 60/15)	C ₁₁ H ₂₀ (152.3)	Ber. 86.76 Gef. 86.69	13.24 13.24	–
6c	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2-methylencyclohexan	107 – 108 (105 – 112/ 0.9)	C ₁₉ H ₃₆ (264.5)	Ber. 86.28 Gef. 86.12	13.72 13.76	–
7b	2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanmethanol	55 – 62	C ₁₁ H ₂₂ O (170.3)	Ber. 77.58 Gef. 77.70	13.02 12.86	–
8c	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylcyclohexancarbonsäure	205 – 208	C ₁₉ H ₃₆ O ₂ (296.5)	Ber. 76.97 Gef. 77.31	12.24 12.61	–
11d	2,2,6,6-Tetramethylcyclohexancarbonsäurechlorid	39 – 46	C ₁₁ H ₁₉ ClO (202.7)	Ber. 65.17 Gef. 64.85	9.45 9.48	17.49 (Cl) 16.77
11e	3,3,5,5-Tetramethyl-1-thiacyclohexan-4-carbonsäurechlorid	67 – 69	C ₁₀ H ₁₇ ClOS (220.8)	Ber. 54.41 Gef. 54.14	7.76 7.76	14.52 (S) 14.58
11g	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylcyclohexancarbonsäurechlorid	142 – 143	C ₁₉ H ₃₅ ClO (314.0)	Ber. 72.67 Gef. 72.70	11.23 11.53	11.00 (Cl) 11.12
12b	<i>tert</i> -Butyl(cyclohexyl)thioketen	(ca. 35/5)	C ₁₂ H ₂₀ S (196.4)	Ber. 73.40 Gef. 72.92	10.27 10.22	16.33 (S) 16.24
12e	3,3,5,5-Tetramethyl-4-thiocarbonyl-1-thiacyclohexan	29 – 31 (73 – 75/0.3)	C ₁₀ H ₁₆ S ₂ (200.4)	Ber. 59.95 Gef. 59.81	8.05 8.06	32.01 (S) 31.95
12g	1,3,5-Tri- <i>tert</i> -butyl-2-thiocarbonylcyclohexan	87.5 – 88	C ₁₉ H ₃₄ S (294.6)	Ber. 77.48 Gef. 77.56	11.91 11.90	10.89 (S) 10.88
13a	Bis(2-isopropyl-3,3-dimethylbutyryl)sulfid	Öl	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ S (314.5)	Ber. 68.74 Gef. 68.68	10.90 10.86	10.19 (S) 10.58
13b	Bis(2- <i>tert</i> -butyl-3,3-dimethylbutyryl)sulfid	83 – 84.5 (46 – 51.5/3)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ S (342.6) Molmasse 343 (dampfdruckosmometr. in CHCl ₃)	Ber. 69.69 Gef. 70.12	11.02 11.18	9.81 (S) 9.36
13c	Bis(2,2,6,6-Tetramethylcyclohexancarbonsäure)sulfid	79 – 82	C ₂₂ H ₃₈ O ₂ S (366.6)	Ber. 72.08 Gef. 71.66	10.45 10.51	8.75 (S) 9.27
13d	Bis(2-isopropyl-3,3-dimethylbutyryl)disulfid	Öl	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ S ₂ (346.6)	Ber. 62.38 Gef. 62.28	9.87 9.75	18.50 (S) 18.93
13e	Bis(2,4,6-tri- <i>tert</i> -butylcyclohexancarbonsäure)trisulfid	195 – 198	C ₃₈ H ₇₀ O ₂ S ₃ (555.2)	Ber. 69.66 Gef. 69.56	10.77 10.98	14.68 (S) 14.51

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/ Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				Ber.	C	H	X
14a	(2-Isopropyl-3,3-dimethylbutyryl)(2-isopropyl-3,3-dimethylthiobutyryl)sulfid	Öl	C ₁₈ H ₃₄ OS ₂ (330.6)	Ber. Gef.	65.40 65.75	10.37 10.36	19.40 18.78 (S)
14b	(2,2,6,6-Tetramethylcyclohexancarbonyl)-(2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthiocarbonyl)disulfid	143 – 150	C ₂₂ H ₃₈ OS ₃ (414.7)	Ber. Gef.	63.71 63.74	9.24 9.36	23.19 22.90 (S)
15a	Bis(2-isopropyl-3,3-dimethylthiobuttersäure)thioanhydrid	Öl	C ₁₈ H ₃₄ S ₃ (378.7)	Ber. Gef.	62.37 62.55	9.89 9.87	27.75 26.88 (S)
15b	Bis(2-tert-butyl-3,3-dimethylthiobutyryl)disulfid	92.5 – 97.5	C ₂₀ H ₃₈ S ₄ (406.8)	Ber. Gef.	59.05 59.17	9.42 9.42	31.53 31.10 (S)
15c	Bis(2,2,6,6-tetramethylcyclohexanthiocarbonyl)disulfid	162 – 167	C ₂₂ H ₃₈ S ₄ (430.8)	Ber. Gef.	61.34 61.26	8.89 8.97	29.77 29.45 (S)
15d	Bis(2-tert-butyl-3,3-dimethylthiobutyryl)trisulfid	117 – 119	C ₂₀ H ₃₈ S ₅ (438.9)	Ber. Gef. ^{a)}	54.74 55.57	8.73 8.87	36.53 33.72 (S)
17	2-Isopropyl-3,3-dimethylthiobuttersäure-S-(2-isopropyl-3,3-dimethyl-1-butenyl)ester	54.5 – 58.5	C ₁₈ H ₃₄ OS (298.5)	Ber. Gef.	72.42 71.97	11.48 11.47	10.74 10.99 (S)
18	Bis(2-isopropyl-3,3-dimethylthiobuttersäure)-S,S'-(1,2-ethandiyl)ester	55 – 57	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ S ₂ (374.7)	Ber. Gef.	64.12 64.07	10.22 10.39	17.12 17.13 (S)
21	(E,Z)-3,5-Bis(2,2-dimethyl-1-phenylpropyliden)-1,2,4-trithiolan	172 – 173	C ₂₄ H ₂₈ S ₃ (412.7)	Ber. Gef.	69.85 69.91	6.84 6.91	23.31 22.81 (S)
	E,E- oder Z,Z-Form	185 – 193	C ₂₄ H ₂₈ S ₃ (412.7)	Ber. Gef.	69.85 69.95	6.84 6.94	23.31 22.59 (S)
22	Bis(3,3-dimethyl-2-phenylthiobuttersäure)-S,S'-(3,3-dimethyl-2-phenyl-1-butenyliden)ester	128 – 130	C ₃₆ H ₄₄ O ₂ S ₂ (572.9)	Ber. Gef.	75.48 75.20	7.74 7.84	11.19 10.89 (S)

a) Bei Reinigungsversuchen geht 15d partiell in 15b über.

Alkylierung von 1 zu 2a, b: Die Alkylierung erfolgte nach Lit.⁷⁾ durch Umsetzung von 1 mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und anschließende Zugabe von 2-Iodpropan bzw. Iodcyclohexan. Ausb. 34% 2a mit dem Sdp. 75 – 81 °C/0.5 Torr (Lit.⁷⁾ Sdp. 94 – 96 °C/1.5 Torr bzw. 8% 2-Cyclohexyl-3,3-dimethylbuttersäure-(1,1-diethylpropyl)ester (2b, Sdp. ca. 81 – 92 °C/3 Torr), der roh weiter umgesetzt wurde.

Tab. 3. Spektroskopische Daten der neu dargestellten Verbindungen. IR: Charakteristische Banden [cm^{-1}]; $^1\text{H-NMR}$: δ , Lösungsmittel CCl_4 , nicht näher bezeichnete Signale sind Singulett, die Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Zuordnungen; MS (70 eV): m/e

3b:	IR (KBr): 2900 (b; OH), 1705 (C=O). – $^1\text{H-NMR}^a$: 1.01 (tBu), 11.2 (b; OH).
4c:	IR (KBr): 1705 (C=O). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.93, 0.94 (tBu).
5c:	IR (KBr): 3610 (OH). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.88, 1.03 (tBu), 1.60 (1-Me).
6b:	IR (Film): 1620 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 1.08 (Me), 1.46 (mc; Ring- CH_2), 4.87 (= CH_2).
6c:	IR (KBr): 1650 (C=C). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.90, 1.08 (tBu), 4.93 (= CH_2).
7b:	$^1\text{H-NMR}$: 0.87, 0.99 (Me), 1.35 (mc; Ring- CH_2), 3.70 (d, $J = 4.5$ Hz; CH_2OH).
8c:	IR (KBr): 1690 (C=O). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.89 (tBu), ca. 11.2 (b; OH).
11d:	IR (KBr): 1790 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.08, 1.13 (Me), 1.44 (mc; Ring- CH_2), 2.74 (1-H).
11e:	IR (KBr): 1800 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.23, 1.27 (Me), 2.00 (4-H), 2.30 (CH_2).
11g:	IR (KBr): 1790 (C=O). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.89, 0.99 (tBu).
12b:	IR (Film): 1749 (C=C=S). – $^1\text{H-NMR}^a$: 1.10 (tBu).
12e:	IR (Film): 1740 (C=C=S). – $^1\text{H-NMR}$: 1.37 (Me), 2.43 (CH_2).
12g:	IR (KBr): 1765 (C=C=S). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.86, 0.97 (tBu).
13a:	IR (Film): 1760, 1700 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 0.99, 1.23 (d, $J = 7$ Hz; iPr- CH_3), 1.02 (tBu), 2.14 (m; iPr-CH), 2.57 (d, $J = 4$ Hz; CH-iPr). – MS: kein M^+ , 141 (23%, tBu(iPr)CH-CO), 113 (10%, 141 - CO), 57 (100%, tBu).
13b:	IR (KBr): 1700 (Schulter), 1680 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.12 (tBu), 2.65 (CH). – MS: kein M^+ , 155 (39%, tBu $_2$ CH-CO), 127 (6%, 155 - CO), 57 (100%, tBu).
13c:	IR (KBr): 1715, 1700 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 0.99, 1.08 (Me), 1.38 (mc; CH_2), 2.57 (CH).
13d:	IR (Film): 1745, 1720 (Schulter, C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 0.99, 1.25 (d, $J = 7$ Hz; iPr- CH_3), 1.04 (tBu), 2.13 (iPr-CH), 2.54 (d, $J = 4$ Hz; CH-iPr).
13e:	IR (KBr): 1720 (C=O). – $^1\text{H-NMR}^a$: 0.87, 0.90 (tBu).
14a:	IR (Film): 1740 (Schulter), 1720, 1700 (Schulter). – $^1\text{H-NMR}$: 1.04, 1.08 (tBu), 2.15 (m; CO-CH- CHMe_2), 4.00 (d, $J = 4$ Hz; CS-CH-iPr), weitere Signale verdeckt.
14b:	IR (KBr): 1735 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 0.99, 1.07, 1.08, 1.15 (Me), 1.48 (mc; CH_2), 2.52 (CH-CO), 3.39 (CH-CS).
15a:	IR (Film): 1215, 1195 (C=S?). – $^1\text{H-NMR}$: 1.08 (tBu), 2.34 (m; iPr-CH), 3.12 (d, $J = 7$ Hz; CH-iPr). Signale von iPr- CH_3 verdeckt.
15b:	IR (KBr): 1210 (C=S?). – $^1\text{H-NMR}$: 1.20 (tBu), 3.37 (CH). – MS: 406 (4%, M^+), 171 (100%, tBu $_2$ CH-CS), 115 (63%, 171 - C_4H_8).
15c:	IR (KBr): 1205 (C=S?). – $^1\text{H-NMR}$: 1.03, 1.17 (Me), 1.42 (mc; CH_2), 3.31 (CH).
15d:	IR (KBr): 1235 (C=S?). – MS: 438 (0.4%, M^+), 374 (2%, M - 2S), 235 (71%, tBu $_2$ CH-CS- S_2), 179 (36%, 235 - C_4H_8), 171 (92%, tBu $_2$ CH-CS), 71 (100%, C_3H_{11}).
17:	IR (KBr): 3030 (=CH), 1705 (C=O), 1670 (Schulter). – $^1\text{H-NMR}$: ca. 1.0, 1.18 (d, $J = 7$ Hz; iPr- CH_3), 1.02, 1.12 (tBu), ca. 2.1, 2.62 (m; CH), 6.45, 6.47 (=CH, E/Z-Isomere, Verhältnis ca. 2:3).
18:	IR (KBr): 1680 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 0.84, 1.12 (d, $J = 7$ Hz; iPr- CH_3), 0.90 (tBu), ca. 2.1 (mc; CH- CHMe_2), 2.87 (CH_2). – MS: 374 (1%, M^+), 317 (0.4%, M - tBu), 141 (77%, tBu(iPr)CH-CO), 113 (71%, 141 - CO), 57 (100%, tBu).
(E,Z)-21:	IR (KBr): 1595 (Ar), 1575 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 1.03, 1.26 (tBu), 7.3 (m, Ar-H). – MS: 412 (82%, M^+), 190 (92%, 12h $^+$), 175 (100%, 190 - Me), 134 (91%, 190 - C_4H_8).

Tab. 3 (Fortsetzung)

(<i>Z,Z</i>)- oder (<i>E,E</i>)- 21 :	IR (KBr): 1595 (Ar), 1575 (C=C). – ¹ H-NMR: 1.16 (tBu), ca. 7.2 (m; Ar-H). – MS: 412 (37%, M ⁺), 397 (M – Me), 190 (79%, 12h ⁺), 175 (93%, 190 – Me), 134 (91%, 190 – C ₄ H ₈), 57 (100%, tBu).
22 ^{b)} :	IR (KBr): 1695 (C=O), 1600 (Ar), 1580 (Schulter, C=C). – ¹ H-NMR: 0.73, 0.82, 0.88, 1.00, 1.05, 1.11 (tBu), 3.07, 3.13, 3.44, 3.57 (CH), 7.2 (m; Ar-H). – MS: 572 (5%, M ⁺), 516 (12%, M – C ₄ H ₈), 515 (32%, M – tBu), 190 (58%, 12h ⁺), 175 (40%, 190 – Me und tBu(Ph)CH – CO), 147 (100%, 175 – CO), 134 (38%, 190 – C ₄ H ₈).

a) Auf die Angabe der als komplexe Multipletts auftretenden Ring-CH₂- und -CH-Resonanzen wird verzichtet. – b) 1:1-Gemisch von *meso*- und *dl*-Form.

Carbonsäuren 3a, b: Die Ester **2** wurden nach Lit.⁷⁾ durch Kochen mit Salzsäure/Dioxan-verseift und so 76–92% **3a** (Sdp. 79 °C/1 Torr, n_D^{25} 1.4325; Lit.⁷⁾ 92–95 °C/3 Torr, n_D^{20} 1.4350) bzw. **3b** (Ausb. 1.3%, bezogen auf **1**, Daten in Tab. 2, 3).

Carbonsäure 8a: Die Reaktionsfolge **4a** → **5a** → **6a** → **7a** → **8a** wurde nach Lit.⁹⁾ durchgeführt.

Cyclohexanone 4b, c: Die Darstellung von **4b** erfolgte nach der Literaturvorschrift¹⁸⁾; **4c** wurde analog zu Lit.¹⁹⁾ durch katalytische Hydrierung von 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenol an Raney-Nickel gewonnen. Wahrscheinlich entstand wie ausgehend von anderen *tert*-Butylphenolen¹⁹⁾ die *cis*-Verbindung. Ausb. 95% (Tab. 2, 3).

Cyclohexanole 5b, c: Die Umsetzung von **4b** zu **5b** mit Methylmagnesiumiodid ist beschrieben²⁰⁾. Ausb. 86–97% **5b**, Schmp. 58–60 °C (Lit.²⁰⁾ Ausb. 72%, Sdp. 104–109 °C/28 Torr). Die Reaktion **4c** → **5c** gelang nur mit Methylolithium und wurde daher wie bei Lit.¹⁰⁾ durchgeführt. Ausb. 96% **5c** (Tab. 2, 3).

Methylencyclohexane 6b, c: Die Dehydratisierung von **5** zu **6** wurde mit Thionylchlorid/Pyridin analog zu Lit.⁹⁾ ausgeführt. Ausb. 71 bzw. 86% (Tab. 2, 3).

Cyclohexanmethanole 7b, c: Die Hydroborierung und nachfolgende Oxidation in der für **7a** beschriebenen Weise⁹⁾ ergab die primären Alkohole **7b, c**. Ausb. 86% **7b** (Tab. 2, 3) bzw. 83% **2,4,6-Tri-tert-butylcyclohexanmethanol (7c)**, Sdp. 105–112 °C/0.9 Torr), das ohne weitere Reinigung zu **8c** oxidiert wurde.

Cyclohexancarbonsäuren 8b, c: Die Säuren **8b, c** entstanden analog zu Lit.⁹⁾ durch Oxidation von **7b, c** mit Chromtrioxid. Ausb. 93% **8b** (Schmp. 115–122 °C; Lit.²¹⁾ 120–121 °C) bzw. 20% **8c** (Tab. 2, 3).

Thiacyclohexancarbonsäure 10²²⁾: Zu 16.75 g (0.078 mol) Monohydraton **9**¹²⁾ in 15 ml absol. Ether wurden bei 5 °C unter starkem Rühren 75 g Nickelperoxid (Fa. Merck) gegeben. DC-Kontrolle (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:2) zeigte nach 6 h kein Edukt mehr an. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde nach Lit.¹²⁾ zur Carbonsäure **10** aufgearbeitet. Ausb. 4.10 g (26%), Schmp. 154–156 °C (Lit.¹²⁾ 152–153.5 °C).

Acylchloride 11a–h: Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Vorschrift²³⁾ durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäure mit Thionylchlorid. Ausb. 70–78% **11a** (Sdp. 68 °C/15 Torr; Lit.²⁴⁾ Ausb. 84%, Sdp. 68–74 °C/20 Torr), 52% **2-Cyclohexyl-3,3-dimethylbutyrylchlorid (11b)**, das nicht weiter gereinigt wurde, 85–87% **11c** (Sdp. 89–92 °C/19 Torr; Lit.⁹⁾ Ausb. 96%, Sdp. 83–86 °C/12 Torr), 83% **11d** (Tab. 2, 3), 96% **11e** (Tab. 2, 3), 72% **11f**¹⁰⁾, 77% **11g** (Tab. 2, 3) bzw. 94% **11h** (Sdp. 84–85 °C/3 Torr; Lit.²⁵⁾ Ausb. 68%, Sdp. 110–112 °C).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioketene 12a–g: Zur Lösung von 40.0 mmol **11** in 100 ml absol. Pyridin wurden unter Rühren 7.5 g P_2S_5 gegeben und der Ansatz für die in Tab. 1 angegebene Dauer gekocht (Badtemp. 140 °C). Nach dem Abkühlen wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 20.1 g KH_2PO_4 und 3.6 g Na_2HPO_4 in 250 ml Wasser zügig zugetropft und noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nun wurde mehrfach mit Ether oder Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit verd. Salzsäure Pyridin-frei gewaschen. Dann wurde noch zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und **12** durch Destillation über eine kurze Vigreux-Kolonnen isoliert. **12g** wurde durch SC an Kieselgel (Laufmittel Petrolether) gereinigt. Ausb. in Tab. 1, Elementaranalysen sowie physikalische und spektroskopische Daten von **12a, d, f** haben wir bereits mitgeteilt⁴⁾, zu **12c** vgl. Lit.²⁾, für **12b, e**²⁶⁾, **g** s. Tab. 2, 3. Die Nebenprodukte der Schwefelung (Tab. 1) wurden durch präparative Schichtchromatographie des Destillationsrückstandes an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Fa. Merck, Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:9 oder Petrolether) isoliert; **16a**²⁷⁾, **b**¹⁷⁾ wurden bereits von uns beschrieben, Daten von **13–15, 17, 18, 21, 22** in Tab. 2, 3.

Umsetzungen in anderen Lösungsmitteln als Pyridin (Tab. 1) wurden ebenfalls nach der allgemeinen Vorschrift durchgeführt.

Schwefelung von 13b in Pyridin: 3.43 g (10.0 mmol) **13b** wurden mit 4.0 g P_2S_5 33 h in 40 ml absol. Pyridin unter Rückfluß gekocht. Die oben beschriebene Aufarbeitung ergab 2.25 g (73%) **12c**. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich schichtchromatographisch (Laufmittel Benzol/Petrolether 1:9) 12 mg elementarer Schwefel und 0.30 g unumgesetztes **13b** isolieren.

Versuch zur Schwefelung von 11c mit Triphenylphosphansulfid: Unter Stickstoff wurden in 100 ml absol. Pyridin 22.60 g (77.0 mmol) Triphenylphosphansulfid und 7.30 g (38.3 mmol) **11c** 30 h gekocht. Der Ansatz wurde wie oben hydrolysiert und von Pyridin befreit. Es ließen sich dann weder durch DC (Laufmittel Essigester/Petrolether 4:5) Triphenylphosphanoxid noch IR-spektroskopisch **12c** nachweisen. Durch Destillation wurden 0.91 g (14%) **8a**, 0.72 g (12%) **19** und 0.60 g (10%) 2-tert-Butyl-3,3-dimethylbutyranshydrid (Schmp. 72–74 °C; Lit.²⁸⁾ 74–75 °C) erhalten.

Schwefelung des Ketens 19 in Toluol: Unter Stickstoff wurden 2.37 g (15.0 mmol) **19**⁹⁾ und 2.5 g P_2S_5 in 40 ml absol. Toluol 12 h gekocht. IR-spektroskopisch ließen sich dann weder **12c** noch **19** nachweisen. Der eingeeengte Ansatz wurde durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Fa. Merck) aufgetrennt. Produkte in Tab. 1.

Schwefelung von 13b in Toluol: 1.71 g (5.0 mmol) **13b** wurden mit 2.0 g P_2S_5 in 20 ml Toluol 7.5 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom Bodenkörper dekantiert und das Lösungsmittel abgedampft. Präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Petrolether) ergab 0.62 g (31%) **15b** und 0.08 g (4%) **15d**.

Schwefelung von 15b in Pyridin: Nach 10stdg. Kochen von 0.300 g (0.74 mmol) **15b** in 5 ml Pyridin unter Argon wurde kein Anzeichen für die Bildung von **12c** gefunden. Als jedoch 0.4 g P_2S_5 zugegeben und das Kochen 3 h fortgesetzt wurde, ließen sich nach Aufarbeitung entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von **12** 0.20 g (ca. 80%) **12c** isolieren.

1) V. Mittel.: E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1746.

2) E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, J. Org. Chem. **33**, 2738 (1968).

3) R. Mayer und H. Kröber, Z. Chem. **15**, 91 (1975).

4) Über die Darstellung der Thioketene **12a, d, f** wurde bereits kurz berichtet: E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3562 (1974).

- 5) C. Aaron, D. Dull, J. L. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Ohashi und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **32**, 2797 (1967).
- 6) E. Schaumann, Habilitationsschrift, Univ. Hamburg 1976.
- 7) M. S. Newman und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1176 (1963).
- 8) H. C. Brown, R. Silber Fletcher und R. B. Johannesen, J. Am. Chem. Soc. **73**, 212 (1951).
- 9) M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).
- 10) E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 2698 (1979).
- 11) M. S. Newman und A. Arkell, J. Org. Chem. **24**, 385 (1959).
- 12) A. de Groot, J. A. Boerma, J. de Valk und H. Wynberg, J. Org. Chem. **33**, 4025 (1968).
- 13) H. Colberg, Dissertation, Univ. Hamburg 1980.
- 14) K. R. Henery-Logan, H. P. Knoepfel und J. V. Rodricks, J. Heterocycl. Chem. **5**, 433 (1968).
- 15) E. Götschi und A. Eschenmoser, Angew. Chem. **85**, 952 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 912 (1973).
- 16) A. A. El-Barbary, S. Scheibye, S.-O. Lawesson und H. Fritz, Acta Chem. Scand., Ser. B **34**, 597 (1980); zit. Lit.
- 17) E. Schaumann, J. Ehlers und H. Mrotzek, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1734.
- 18) F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. **87**, 1363 (1954).
- 19) B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2414 (1962).
- 20) R. Cornubert, C. Borrel, M. de Demo, J. Garnier, R. Humeau, H. Le Bihan und G. Sarkis, Bull. Soc. Chim. Fr. [5] **2**, 195 (1935).
- 21) M. de Botton, Bull. Soc. Chim. Fr. [5] **33**, 2212 (1966).
- 22) Die Verbindung wurde von cand. chem. *Movita Sumbél* im Rahmen des organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums dargestellt.
- 23) Organikum (*Autorenkollektiv*), 13. Aufl., S. 469, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- 24) A. A. Sacks und J. G. Aston, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3902 (1951).
- 25) O. Červinka und L. Hub, Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 721 (1970).
- 26) Die Verbindung wurde von cand. chem. *Karin Reinholdt* im Rahmen des Wahlpflichtpraktikums in Organischer Chemie dargestellt.
- 27) E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976).
- 28) A. Leegwater, Dissertation, Ohio State Univ. 1967.

[441/81]