

Thioketen-Synthesen, VII¹⁾

Substituenteneffekte auf die Thio-Claisen-Umlagerung von Alkynyl(allyl)sulfiden

Ernst Schaumann* und Jörg Lindstaedt

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 3. September 1982

Elektronenacceptoren in der 2-Stellung des Allylrests von Alkynyl(allyl)sulfiden **4**, **11**, **15** begünstigen die Thio-Claisen-Umlagerung zu Thioketenen **5**, **12**, **16**, behindern sie aber in der 3-Stellung. Für den Substituenten der Dreifachbindung gilt die Reihenfolge Silyl > Alkyl > Alkylthio. Die Ergebnisse lassen sich durch eine dipolare Zwischenstufe **19** bzw. einen stark polarisierten Übergangszustand der Umlagerung verstehen.

Thioketene Synthesen, VII¹⁾

Substituent Effects on the Thio-Claisen Rearrangement of Alkynyl Allyl Sulfides

Electron acceptors in the position 2 of the allyl residues in alkynyl allyl sulfides **4**, **11**, **15** favor the Thio-Claisen rearrangement to give thioketenes **5**, **12**, **16**, but in position 3 impede the reaction. For the substituent on the triple bond, the sequence silyl > alkyl > alkylthio is valid. The results can be understood in terms of a zwitterionic intermediate **19** or a highly polarized transition state of the rearrangement.

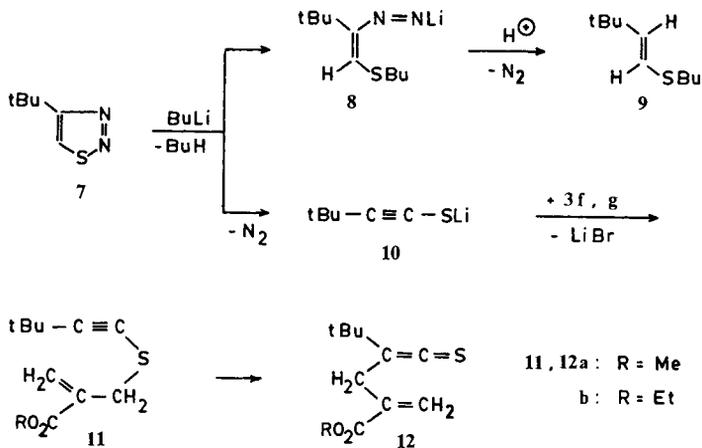
Die Thio-Claisen-Umlagerung von Alkynyl(allyl)-²⁾ und von Allyl(trimethylsilyl-ethinyl)sulfiden ohne weitere funktionelle Gruppe³⁾ läßt sich zur Darstellung von Thioketenen nutzen. Dieser präparativ besonders einfache Zugang zum Thioketen-System forderte zu einer weiteren Substituentenvariation heraus, die nun auch Einblicke in den Reaktionsmechanismus erlaubt.

Variation des Allyl-Substituenten R³ in **4**

Um den Einfluß eines elektronenziehenden Allylsubstituenten R³ auf die Thio-Claisen-Umlagerung zu prüfen, wurde nach dem zur Darstellung von Allyl(trimethylsilyl)thioketenen bewährten Verfahren³⁾ das Alkinthiolat **2a** mit den 4-Bromcrotonsäure-Derivaten **3d**, **e** umgesetzt. IR-Banden bei 2100 cm⁻¹ gaben die Bildung von **4a**, **b** zu erkennen. Auch bei langen Beobachtungszeiten und Erhitzen bis auf 65°C wurde aber keine für Thioketene charakteristische ¹⁻³⁾ IR-Absorption um 1750 cm⁻¹ beobachtet. Vielmehr zersetzen sich **4a**, **b** allmählich unspezifisch. Für R³ = Phenyl läßt sich die Umlagerung zum Thioketen jedoch realisieren^{3b)}.

gehend von **3f** oder **g** schon nach wenigen Minuten kein **4** mehr nachweisen, sondern das IR-Spektrum wird von einer intensiven Thioketen-Bande bei $1750-1755\text{ cm}^{-1}$ beherrscht. Auch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der charakteristisch rotorange gefärbten Ansätze zeigen die Allylsignale von **5c, d**. Der Phenylsubstituent R^3 in **4e** vermindert die Umlagerungsgeschwindigkeit wieder, so daß die Reaktion **4e** \rightarrow **5e** erst nach Stehenlassen über Nacht bei 5°C vollständig abgelaufen ist; das entsprechende Thioketen ohne Estergruppe erfordert aber 8 Stunden bei 50°C für die Umlagerung^{3b,c}. Noch langsamer als **4e** lagert sich **4f** um; denn auch nach sechs Tagen bei 5°C ist **5f** spektroskopisch noch nicht nachweisbar, sondern bildet sich erst beim Erhitzen auf 60°C in geringer Ausbeute.

Die Thioketene **5c-f** lassen sich bei Raumtemperatur gut handhaben, aber nicht unzersetzt destillieren. Ihre spektroskopischen Daten fügen sich gut in die für andere Trimethylsilylthioketene³ gemessenen Werte ein. Hervorzuheben ist eine mit $\delta = 60$ gegenüber einfachen Allyl(silyl)thioketenen verstärkte Abschirmung des terminalen Kohlenstoffs im Thioketen-System, die offensichtlich auf die Estergruppe R^4 zurückzuführen ist. Mit Dimethylamin gibt **5d** quantitativ das Additionsprodukt **6a**.



Auch bei *tert*-Butyl-Substitution der Dreifachbindung wird die Umlagerung durch eine Estergruppe in der 2-Position des Allylrests gefördert. Die Sulfid-Vorstufen **11** sind in einer Eintopfreaktion zugänglich, bei der zunächst durch Einwirkung von Butyllithium auf das Thiadiazol **7** das Thiolat **10** erzeugt wird und dann die Allylbromide **3f, g** zugesetzt werden. Bei Aufarbeitung werden direkt die destillierbaren violetten Thioketene **12a, b** erhalten, ohne daß **11a, b** nachweisbar sind. Mit Aminen werden aus **12a** die Thioamide **6b, c** gebildet. Die Umsetzung verläuft jedoch weniger glatt als bei **5d**.

Bei dem gewählten Verfahren zur Darstellung von **10** sind die Thioketene **12** durch eine Verbindung verunreinigt, die als Vinylsulfid **9** erkannt wurde. Danach konkurriert mit der Deprotonierung von **7** zu **10** ein thiophiler Angriff des Butyllithiums zur Zwischenstufe **8**, die nach Protonierung **9** liefert. Der Anteil an **9** beträgt in Ether bis zu 30% und in Tetrahydrofuran bis zu 12%, während in Pentan **9** nur in Spuren gebildet

wird⁴⁾. Hinweise auf einen thiophilen Angriff von metallorganischen Reagentien waren bisher nur für 4,5-disubstituierte 1,2,3-Thiadiazole berichtet worden⁵⁾.

Einfluß des Substituenten an der Dreifachbindung

Schon früher war deutlich geworden, daß bei gleichem Allylrest die Trimethylsilylgruppe in **4** die Umlagerung stärker begünstigt als eine *tert*-Butylgruppe anstelle des Siliciums^{2a,3)}. Offen war die Toleranz der Umlagerung gegen eine sterisch anspruchsvollere Substitution des Siliciums, die für eine bessere Stabilisierung der Thioketene und ihrer Reaktionsprodukte interessant ist. Ausgehend von Ethinyl(triethyl)-(**1b**) und *tert*-Butyl(ethinyl)dimethylsilan (**1c**) wurde daher die Darstellung von **4g–k** angestrebt, um diese Sulfide auf ihre Umlagerungstendenz zu prüfen. Das noch unbekannt **1c** läßt sich durch Reaktion von Ethinylmagnesiumbromid mit *tert*-Butyl(chlor)dimethylsilan in Gegenwart von *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylphosphorsäuretriamid gewinnen. Die Sulfide **4g–k** sind dann in der oben für **1a** als Ausgangsmaterial beschriebenen Weise erhältlich, jedoch erfordert der Schritt **2 + 3 → 4** längere Reaktionszeiten.

Die Umlagerung zu Thioketenen verläuft für **4i → 5i** so schnell, daß **4i** unmittelbar nach Aufarbeitung schon nicht mehr nachweisbar ist. Für den Fall des unsubstituierten Allylrests in **4g** führt Stehenlassen über Nacht bei 5°C zur vollständigen Bildung von **5g**. Dagegen machen sich bei **4h → 5h** durch den Methylrest R³ ungünstige sterische Wechselwirkungen bemerkbar, so daß die Umlagerung erst nach 20 Stunden bei 35°C vollständig abläuft. Das Alkinthiolat **2c** wurde daher nur mit **3a, f** umgesetzt und ergibt so glatt **5j, k**.

Die Thioketene **5g–k** sind bei Raumtemperatur völlig stabil, lassen sich jedoch nicht unzersetzt destillieren. In Reaktionen wird der sperrige Silylsubstituent erwartungsgemäß weniger leicht abgespalten⁶⁾ als bei Allyl(trimethylsilyl)thioketenen^{3b)}.

Die Umsetzung der (Alkylthio)ethinylthioate **14** mit Allylbromiden führt in keinem Fall zu reinen Thioketenen **16**. Der Erfolg der Metallierung und des Schwefelabbaus von **13** zu **14** wurde zunächst durch Zugabe von Methyljodid oder Benzylbromid geprüft, und tatsächlich isolierte man die Bissulfide **17** in guten Ausbeuten. Aus der Reaktion von **3f** mit **14a** oder von **3a** mit **14b** wurde dagegen kein definiertes Produkt erhalten; wahrscheinlich verläuft hier die Umlagerung zu instabilen Thioketenen **16a, b** sehr schnell. Ähnlich zeigt der Ansatz aus **3b** und **14b** im ¹H-NMR-Spektrum das Signalmuster des umgelagerten Allylrests, im IR-Spektrum ist die Thioketen-Bande aber nur schwach, so daß offenbar weitgehend Di- oder Oligomerisation von **16c** eingetreten ist. Die Bissulfide **15d–h** lassen sich dagegen isolieren und zeigen ohne Erwärmen nur geringe oder keine Bereitschaft zur Umlagerung. So gibt **15d** wie das Produkt aus **3c** und **10**^{2a)} kein Thioketen **16d**. Die Sulfide **15e, f** lassen sich bei 30°C bis zu 60% umlagern, während der Phenylsubstituent R³ in **15g, h** Temperaturen von 50–65°C erfordert und infolge gleichzeitig ablaufender Zersetzung sich Umlagerungsprodukte nur bis auf 50 bzw. 20% anreichern lassen.

Entsprechend den ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten geringen Thioketen-Anteilen und der geringen Stabilität von **16** lassen sich mit Aminen aus dem Gemisch von **15** und **16** nur geringe Ausbeuten an Thioamiden erhalten. Da die Modellverbindungen **17b, c**

resultierenden Thioketene erschwert; Schlüsse auf eine dipolare Zwischenstufe **19** oder zumindest einen stark polarisierten Übergangszustand der Umlagerung drängen sich jedoch auf.

So läßt sich die in vielen Beispielen deutlich werdende eklatante Reaktionsbeschleunigung durch den Silylrest in der Position R^1 von **19** durch die bekannte Fähigkeit des Siliciums verstehen, β -Carbenium-Ionen zu stabilisieren¹¹⁾. Nur scheinbar widersprüchlich ist die geringe Förderung der Umlagerung durch den Alkylthio-Rest in **15**. Die Formulierung **19** würde für $R^1 = SR$ a priori eine anchimere Beschleunigung durch die Bildung eines formal aromatischen Thiirenium-Ions erwarten lassen. Denn die Bildung von Thiirenium-Ionen ist vielfach belegt¹²⁾ und nach SCF-MO-Rechnungen ist ein 2-(Alkylthio)vinyl-Kation sogar etwas weniger stabil als das cyclische Isomere¹³⁾. Hinderlich wird sich jedoch auswirken, daß das Thiirenium-Ion in **19** mit $R^1 = SR$ an einen Sechsering anelliert und so durch Ringspannung benachteiligt wäre. Auch *Kirmse* und Mitarbb. konnten für die Cope-Umlagerung von 3-(Methylthio)-1,5-hexadienen keine Förderung durch die Schwefel-Funktion erkennen¹⁴⁾.

Eine weitere Stütze für **19** bringt der fördernde Einfluß eines Elektronenacceptors in der Position R^3 , der insbesondere an den mit **3f, g** erhaltenen Sulfiden deutlich wird. Unerwartet ist jedoch die geringere Wirksamkeit des sonst stärker elektronenziehenden Cyan- gegenüber dem Ester-Substituenten.

Für einen Elektronenacceptor in der Position R^2 läßt die Formulierung **19** die anhand von **4a, b** beobachtete Benachteiligung der Umlagerung nicht unmittelbar verstehen. *Carpenter* und Mitarb. berichten in Arbeiten über den Einfluß von Cyangruppen auf die Claisen-Umlagerung für die entsprechende Position aber ebenfalls über eine besonders langsame Umlagerung und unterstützen das experimentelle Ergebnis durch eine HMO-Rechnung, der ein **19**-analoger Übergangszustand zugrundeliegt¹⁵⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ aufgenommen (δ -Werte, TMS innerer Standard). – IR-Spektren wurden – wenn nicht anders vermerkt – als Film zwischen NaCl-Platten registriert. – Präparative Schichtchromatographie (PSC) erfolgte an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Merck). – Zu weiteren allgemeinen Hinweisen sei auf die früheren Mitteilungen verwiesen^{1,2a,3)}.

Die Alkine **1a**^{16a)}, **b**^{16b)} sowie **3c**¹⁷⁾, **d**¹⁸⁾, **e**¹⁸⁾, **f**¹⁹⁾, **g**²⁰⁾, **h**²¹⁾, **i**²²⁾, **723**, **13a**²⁴⁾ und **b** [Ausb. 51%, Sdp. 47–50 °C/90 Torr; IR: 3300 ($\equiv CH$), 2040 (C \equiv C), 1457, 1367, 1163, 670 cm⁻¹. – ¹H-NMR: 1.45 (s; 9H, *t*Bu), 2.98 (s; 1H, $\equiv CH$). – ¹³C-NMR: 30.3 (*t*Bu-CH₃), 47.4, (quartäres *t*Bu-C), 73.9 ($\equiv CS$), 85.0 ($\equiv CH$); Lit.²⁵⁾ Ausb. 60%, Sdp. 51.2–52.5 °C/72 Torr] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Die Allylbromide **3a, b** sind käuflich.

tert-Butyl(ethinyl)dimethylsilan (**1c**) wurde analog zu **1b**^{16b)} dargestellt. Vor der wäßrigen Aufarbeitung wurden dem 0.25 molaren Ansatz über 100 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zugesetzt und 10 h unter Rückfluß gekocht. Destillation lieferte 8.9 g (32%) **1c**, Sdp. 49–51 °C/55 Torr. – IR: 3290 ($\equiv CH$), 2050 (C \equiv C), 1255, 1250, 835, 820 cm⁻¹. – ¹H-NMR: 0.03 (s; 6H, SiCH₃), 0.86 (s; 9H, *t*Bu), 2.21 (s; 1H, $\equiv CH$). – ¹³C-NMR: –4.7 (q, ¹J_{CH} = 120.3 Hz; SiCH₃), 16.3 (s; quartäres *t*Bu-C), 26.0 (q, ¹J_{CH} = 125.2 Hz; *t*Bu-CH₃), 88.1 (d, ²J_{CH} = 41.7 Hz; SiC \equiv), 93.7 (d, ¹J_{CH} = 236.3 Hz; HC \equiv).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Silylethynyl)sulfide **4** und der Silylthioketene **5**: 10.0 mmol **1** in 30 ml Ether wurden bei -70°C mit 6.1 ml einer 1.64 M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min Rühren bei -70°C wurden 320.0 mg (10.0 mmol) Schwefel zugegeben. Nach weiteren 2 h wurde die Kühlung entfernt und der Ansatz binnen etwa 2 h auf 0°C gebracht. Die nun vorliegende klare gelbe Lösung wurde erneut auf -70°C gekühlt und mit 10.0 mmol oder einem geringen Unterschuß **3** in wenig Ether versetzt. Ausgehend von **1b,c** wurde noch 15 min bei -70°C gerührt und der Ansatz dann innerhalb von 90 min auf 0°C erwärmt, während in den Ansätzen mit **1a** die Kühlung gleich entfernt wurde und 0°C innerhalb von ca. 15 min erreicht wurden. Schließlich wurde in Eiswasser gegossen, 50 ml Ether zugesetzt und die organische Phase isoliert. Nach dreimaligem Waschen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand hatte die folgenden Eigenschaften:

4-(Trimethylsilylethynylthio)crotonsäure-methylester (**4a**): Öl. – IR: 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1250, 880, 845 cm^{-1} . – Die um 1750 cm^{-1} zu erwartende Thioketen-Absorption von **5a** wurde weder sofort nach der Aufarbeitung noch nach längerem Stehenlassen bei 20°C oder Heizen auf 65°C beobachtet. Zugabe von *tert*-Butylamin oder Dimethylamin führte zu polymerem Material.

4-(Trimethylsilylethynylthio)crotononitril (**4b**): Öl. – IR: 2240, 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1250, 880, 845 cm^{-1} . – Auf die wie bei **4a** angestrebte Umlagerung in **5b** ergaben sich keine Hinweise.

2-Methylen-5-thioxo-4-(trimethylsilyl)-4-pentensäure-methylester (**5c**): Ausb. 75%. – IR: 1755 ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1255, 850 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 0.20 (s; 9H, SiCH_3), 3.06 (s; 2H, CH_2), 3.75 (s; 3H, OCH_3), 5.70, 6.24 (jeweils s; 1H, $=\text{CH}$).

2-Methylen-5-thioxo-4-(trimethylsilyl)-4-pentensäure-ethylester (**5d**): Ausb. 84%, bei Destillation Zers. – IR: 1750 ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 1718 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1250, 840 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 0.12 (s; 9H, SiCH_3), 1.24 (t, $J = 7$ Hz; 3H, Et- CH_3), 3.00 (s; 2H, CH_2), 4.17 (q, $J = 7$ Hz; 2H, OCH_2), 5.65, 6.22 (jeweils s; 1H, $=\text{CH}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.8$ (SiCH_3), 13.7 (Et- CH_3), 26.4 (CH_2), 60.2, 60.6 (OCH_2 , $\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 124.9 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 138.3 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 165.5 ($\text{C}=\text{O}$), 235.4 ($\text{C}=\text{S}$).

Sulfid **4e**/Thioketen **5e**: Die Daten haben wir bereits früher mitgeteilt²⁶.

α -(Trimethylsilylethynylthiomethyl)zimtsäurenitril (**4f**): Ausb. 75%, der Ansatz blieb nach Aufarbeitung gelb. – IR: 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1250, 880, 845 cm^{-1} . – Nach 5 Tagen wurde ein Teil bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr destilliert und ergab wenige Tropfen (Ausb. ca. 20%) rotes 2-Methylen-3-phenyl-5-thioxo-4-(trimethylsilyl)-4-pentennitril (**5f**). – IR: 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1745 ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1250, 843 cm^{-1} .

Allyl(triethylsilyl)thioketen (**5g**): Ausb. 89%. – IR: 1740 ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 0.7–1.2 (m; 15H, SiEt), 2.91 (d, $J = 6$ Hz; 2H, CH_2), 5.1–5.4 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.8–6.2 (m; 1H, HC=).

1-Methylallyl(triethylsilyl)thioketen (**5h**): Ausb. 94%. – IR: 1730 ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 0.75–1.2 (m; 15H, SiEt), 1.18 (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 2.4–2.7 (m; 1H, MeCH), 4.9–5.3 (m; 2H, $=\text{CH}_2$), 5.6–6.3 (m; 1H, HC=).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{SSi}$ (226.5) Ber. C 63.63 H 9.79 S 14.16 Gef. C 63.10 H 9.83 S 14.14

2-Methylen-5-thioxo-4-(triethylsilyl)-4-pentensäure-methylester (**5i**): Ausb. 93%. – IR: 1740 ($\text{C}=\text{C}=\text{S}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 0.6–1.1 (m; 15H, SiEt), 3.05 (s; 2H, CH_2), 3.77 (s; 3H, OCH_3), 5.74, 6.28 (jeweils s; 1H, $=\text{CH}$).

Allyl(tert-butyltrimethylsilyl)thioketen (5j): Ausb. 73%. – IR: 1740 (C=C=S), 1630 (C=C), 1240, 825 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 0.18 (s; 6H, SiCH₃), 1.00 (s; 9H, *t*Bu), 2.88 (d, $J = 6$ Hz; 2H, CH₂), 5.0–5.4 (m; 2H, =CH₂), 5.8–6.3 (m; 1H, HC=).

4-(tert-Butyltrimethylsilyl)-2-methylen-5-thioxo-4-pentensäure-methylester (5k): Ausb. 79%. – IR: 1740 (C=C=S), 1720 (C=O), 1625 (C=C), 1240, 830 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 0.17 (s; 6H, SiCH₃), 0.97 (s; 9H, *t*Bu), 3.05 (s; 2H, CH₂), 3.72 (s; 3H, OCH₃), 5.65, 6.20 (jeweils s; 1H, =CH).

4-(Dimethylthiocarbamoyl)-2-methylen-4-(trimethylsilyl)buttersäure-ethylester (6a): Zu 800 mg (3.3 mmol) **5d** in 10 ml Ether wurde 1 ml 46proz. ethanolische Dimethylamin-Lösung (ca. 8 mmol) gegeben. Nach 36 h wurde eingengt. Der im DC-Test einheitliche ölige Rückstand (900 mg, 95%) ließ sich durch PSC mit Essigester/Petrolether (1:3) analysenrein erhalten. – IR: 1710 (C=O), 1625 (C=C), 1500 (Thioamid-B), 840 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: –0.01 (s; 9H, SiCH₃), 1.18 (t, $J = 7$ Hz; 3H, Et-CH₃), 2.45–2.98 (m; 3H, CH, CH₂), 3.13, 3.38 (jeweils s; 3H, NCH₃), 4.00 (q, $J = 7$ Hz; OCH₂), 5.55 (s; 1H, =CH), 5.95 (d, $J = 2$ Hz; 1H, =CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -3.1$ (SiCH₃), 13.7 (Et-CH₃), 33.9 (CH₂), 41.0, 41.7 (NCH₃), 43.7 (CH), 59.9 (OCH₂), 125.8 (C=CH₂), 138.6 (C=CH₂), 166.4 (C=O), 205.0 (C=S).

C₁₃H₂₅NO₂SSi (287.5) Ber. C 54.31 H 8.76 N 4.87 S 11.15

Gef. C 54.17 H 8.64 N 4.85 S 11.32

Thioketene 12. Allgemeine Vorschrift: 710 mg (5.0 mmol) **7** in 50 ml Ether wurden bei –70°C mit der äquimolaren Menge Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach etwa 50 min Rühren bei –70°C wurden 5.0 mmol **3f** bzw. **g** in wenig Ether zugetropft. Nun wurde die Kühlung entfernt und der Ansatz so langsam auf Raumtemp. gebracht. Der jetzt bereits violette Ansatz wurde in 100 ml Eiswasser gegeben, mit 3mal 50 ml Ether extrahiert, die organische Phase zweimal mit 30 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Schließlich wurde i. Ölpumpenvak. destilliert. Die Destillate waren nicht frei von **3**, **7** und vor allem **9**, da die Sdp. aller Komponenten nahe beieinander liegen. Man erhielt so:

4-tert-Butyl-2-methylen-5-thioxo-4-pentensäure-methylester (12a): Sdp. ca. 78°C/5 Torr. – IR: 1755 (C=C=S), 1720 (C=O), 1630 (C=C), 1430, 1205 (C–O), 1140 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 1.16 (s; 9H, *t*Bu), 3.15 (s; 2H, CH₂), 3.75 (s; 3H, OCH₃), 5.67, 6.27 (jeweils s; 1H, =CH).

4-tert-Butyl-2-methylen-5-thioxo-4-pentensäure-ethylester (12b): Sdp. ca. 75°C/3 Torr. – IR: 1760 (C=C=S), 1720 (C=O), 1630 (C=C), 1460, 1185 (C–O), 1140 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 1.16 (s; 9H, *t*Bu), 1.24 (t, $J = 7$ Hz; 3H, Et-CH₃), 3.15 (s; 2H, CH₂), 4.17 (q, $J = 7$ Hz, 2H; OCH₂), 5.65, 6.22 (jeweils s; 1H, =CH).

Umsetzung von 12a mit Aminen und Isolierung des Vinylsulfids 9. 4-tert-Butyl-2-methylen-4-(phenylthiocarbamoyl)buttersäure-methylester (6b): Zu 880 mg eines destillierten Gemischs von **3f**, **7**, **9** und **12a** in 5 ml Chloroform wurden 0.40 ml (4.30 mmol) Anilin gegeben. Der Ansatz entfärbte sich und wenig Aniliniumchlorid schied sich als farbloser Niederschlag ab. Nach PSC (Essigester/Petrolether 1:1) wurden neben 267 mg Anilin 244 mg (16%, bezogen auf 5.0 mmol zur Thioketen-Darstellung eingesetztes **3f**) öliges **6b** erhalten. – IR: 3300 (NH), 1710 (C=O), 1630 (C=C), 1600, 1500 cm^{-1} (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.13 (s; 9H, *t*Bu), 2.6–3.4 (m; 3H, CH, CH₂), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 5.78 (b; 1H, =CH), 6.15 (d, $J = 2$ Hz; 1H, =CH), 6.5–7.6 (m; 5H, Ph), 8.85 (b; 1H, NH).

4-tert-Butyl-4-(dimethylthiocarbamoyl)-2-methylenbuttersäure-methylester (6c): In 850 mg eines destillierten Gemischs von **3f**, **7**, **9** und **12a** in 30 ml Ether wurde bei 20°C Dimethylamin eingeleitet. Nach PSC (Essigester/Petrolether 1:3) wurden 128 mg (12%, bezogen auf 4.0 mmol **3f** als Ausgangsmaterial für **12a**) öliges **6c** isoliert. – IR: 1720 (C=O), 1630 (C=C), 1500 cm^{-1}

(Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.05 (s; 9H, *t*Bu), 2.6–3.3 (m; 3H, CH, CH_2), 3.24, 3.46 (jeweils s; 3H, NCH_3), 3.76 (s; 3H, OCH_3), 5.72 (b; 1H, =CH), 6.07 (d, $J = 2$ Hz; 1H, =CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ (257.4) Ber. C 60.66 H 9.00 N 5.44 S 12.45

Gef. C 60.32 H 8.92 N 5.36 S 12.05

(*E*)-Butyl(3,3-dimethyl-1-butenyl)sulfid (9): Aus der Umsetzung von **12a** mit Dimethylamin wurden weiterhin durch PSC 149 mg (22%) (bezogen auf zur Thioketen-Darstellung eingesetztes **7**) **9** erhalten; Sdp. $55^\circ\text{C}/1.5$ Torr (Lit.²⁷) $94.5\text{--}95^\circ\text{C}/17$ Torr für ein Produkt mit nicht bekannter Stereochemie). – IR: 1600 (C=C), 1460, 945 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: 1.00 (s; 9H, *t*Bu), 0.9–1.8 (m; 7H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.65 (t, $J = 7$ Hz; 2H, SCH_2), 5.67, 5.86 (jeweils d, $J = 15.3$ Hz; 1H, =CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.5, 21.7$ (CH_2CH_3), 29.5 (*t*Bu- CH_3), 31.4, 32.2 (SCH_2CH_2), 33.8 (quartäres *t*Bu-C), 118.7, 140.5 (C=C). – MS (70 eV): $m/e = 172$ (53%, M^+), 157 (100%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 115 (40%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$), 101 (87%), 83 (40%, $\text{M} - \text{SBu}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}$ (172.3) Ber. C 69.70 H 11.70 S 18.60 Gef. C 69.56 H 11.59 S 18.41

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioketene **16**: 10.0 mmol Sulfid **13** in 20 ml Ether wurden unter Rühren bei -70°C mit der äquimolaren Menge Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach 30 min bei -70°C wurden 320 mg (10.0 mmol) Schwefel zugegeben. Nach einer weiteren h bei -70°C wurde der Ansatz binnen ca. 90 min auf 0°C gebracht. Die nun klare gelb-orangefarbene Lösung wurde erneut auf -70°C gekühlt und mit 10.0 mmol Allylbromid **3** in wenig Ether versetzt. Dann wurde innerhalb von ca. 20 min auf Raumtemp. erwärmt, in 100 ml Eiswasser gegeben, die organische Phase isoliert und noch zweimal mit 30 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde i. Vak. eingeeengt und der Rückstand spektroskopisch untersucht. Die Umsetzungen von **3f** und **13a** sowie von **3a** und **13b** führten zu keinem definierten Produkt **15/16a,b**. Der Ansatz aus **3b** und **13b** zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Multipletts bei $\delta = 4.9\text{--}5.2$ (= CH_2) und 5.6 (MeCH=), die auf den Allylrest von **16** deuten; eine IR-Bande bei 1735 cm^{-1} blieb jedoch auch nach einiger Zeit bei Raumtemp. schwach.

tert-Butylthioethyl(3-methyl-2-butenyl)sulfid (**15d**): $^1\text{H-NMR}$: 1.42 (s; 9H, *t*Bu), 1.74, 1.80 (jeweils s; 3H, = CCH_3), 3.51 (d, $J = 8$ Hz; 2H, SCH_2), 5.39 (t, $J = 8$ Hz; 1H, =CH). Nach 5 Tagen bei 0°C und 20 min bei 65°C war eine Umlagerung zu **16d** nicht merklich. Bei weiterem Erwärmen trat Zers. ein.

2-(*tert*-Butylthioethylthiomethyl)acrylsäure-methylester (**15e**): IR: 1715 (C=O), keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.39 (s; 9H, *t*Bu), 3.60 (s; 2H, SCH_2), 3.78 (s; 3H, OCH_3), 5.67, 6.30 (jeweils s; 1H, =CH). Die offenbar bereits bei -30°C einsetzende Umlagerung zu 4-(*tert*-Butylthio)-2-methylen-5-thio-4-pentensäure-methylester (**16e**) ergab nach 20 h bei 5°C oder 1 h bei 30°C einen Gehalt an Umlagerungsprodukt von ca. 60%. – IR: 1750 (Schulter, C=C=S), 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.41 (s; 9H, *t*Bu), 3.33 (s; 2H, = CCH_2), 3.78 (s; 3H, OCH_3), 5.55, 6.25 (jeweils s; 1H, =CH).

2-(*tert*-Butylthioethylthiomethyl)acrylsäure-ethylester (**15f**): IR: 1720 cm^{-1} (C=O), keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.34 (t, $J = 7$ Hz; 3H, Et- CH_3), 1.44 (s; 9H, *t*Bu), 3.55 (s; 2H, SCH_2), 4.25 (q, $J = 7$ Hz; 2H, Et- CH_2), 5.78, 6.33 (jeweils s; 1H, =CH). Nach 10 min bei 30°C lagen **15f** und 4-(*tert*-Butylthio)-2-methylen-5-thio-4-pentensäure-ethylester (**16f**) nebeneinander vor (ca. 1:1); längeres Erhitzen bewirkte Zers. – IR: 1745 (C=C=S), 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.34 (t, $J = 7$ Hz; 3H, Et- CH_3), 1.44 (s; 9H, *t*Bu), 3.36 (s; 2H, = CCH_2), 4.25 (q, $J = 7$ Hz; 2H, Et- CH_2), 5.67, 6.33 (jeweils s; 1H, =CH).

α -(*tert*-Butylthioethylthiomethyl)zimtsäure-methylester (**15g**): IR: 1720 cm^{-1} (C=O), keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.43 (s; 9H, *t*Bu), 3.86 (s; 3H, OCH_3), 3.90 (s; 2H, SCH_2), 7.4 (m; 5H, Ph), 7.90 (s; 1H, =CH). Nach 18 h bei Raumtemp. lagen neben **15g** 10% 4-(*tert*-Butylthio)-

2-methylen-3-phenyl-5-thioxo-4-pentensäure-methylester (16g) vor. Der Anteil an Umlagerungsprodukt stieg nach 1 h bei 50°C auf ca. 50%. – IR: 1740 (C=C=S), 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: 1.44 (s; 9H, *t*Bu), 3.82 (s; 3H, OCH₃), 4.84 (s; 1H, PhCH), 5.53, 6.45 (jeweils s; 1H, =CH), 7.4 (m; 5H, Ph).

α-(tert-Butylthioethylthiomethyl)zimtsäurenitril (15h): IR: 2220 cm⁻¹ (C≡N), keine C≡C-Bande. – ¹H-NMR: 1.40 (s; 9H, *t*Bu), 3.94 (s; 2H, SCH₂), 7.38 (s; 1H, =CH), 8.0 (m; 5H, Ph). Die Umlagerung in *4-(tert-Butylthio)-2-methylen-3-phenyl-5-thioxo-4-pentennitril (16h)* gelang zu max. 20% (20 min, 65°C). – IR: 2220 (C≡N), 1740 cm⁻¹ (C=C=S). – ¹H-NMR: 1.44 (s; 9H, *t*Bu), 4.70 (s; 1H, PhCH), 6.05, 6.40 (jeweils s; 1H, =CH), 7.8 (m; 5H, Ph).

Ethindylbissulfide 17: Die Darstellung folgte der Vorschrift zur Darstellung von **15/16** bis zur Zugabe der Allylbromide **3**. An deren Stelle wurde die in wenig Ether gelöste äquimolare Menge Methyljodid (bei -20°C) bzw. Benzylbromid (bei -70°C) zugetropft. Nach Rühren ohne Kühlung über Nacht wurde wie für **15/16** beschrieben aufgearbeitet und so isoliert:

Benzyl(methylthioethyl)sulfid (17a): Rohausb. 90%. – IR: keine C≡C-Absorption. – ¹H-NMR: 2.28 (s; 3H, SCH₃), 3.91 (s; 2H, CH₂), 7.32 (s; 5H, Ph).

tert-Butyl(methylthioethyl)sulfid (17b): Ausb. 68%, Sdp. 50–55°C/1 Torr. – IR: keine C≡C-Absorption. – ¹H-NMR: 1.41 (s; 9H, *t*Bu), 2.40 (s; 3H, CH₃).

Benzylthioethyl(tert-butyl)sulfid (17c): Ausb. 52%, Sdp. 125–140°C/1 Torr. – IR: keine C≡C-Absorption. – ¹H-NMR: 1.29 (s; 9H, *t*Bu), 3.89 (s; 2H, CH₂), 7.32 (s; 5H, Ph).

C₁₃H₁₆S₂ (236.4) Ber. C 66.05 H 6.82 S 27.13 Gef. C 64.79 H 7.12 S 26.99

Auch wiederholte Destillation gab kein reineres Produkt.

2-(tert-Butylthio)-N,N,3-trimethyl-4-pententhioamid (6d): Ein von 570 mg (5.0 mmol) **13b** ausgehender Ansatz zur Darstellung von **15c/16c** wurde 20 h nach Allylierung wie oben beschrieben wäbrig aufgearbeitet und dann einige min einem Dimethylamin-Gasstrom ausgesetzt. Nach PSC (Essigester/Petrolether 1:10) konnten 48 bzw. 62 mg (Ausb. insgesamt 9%, bezogen auf eingesetztes **13b**) **6d** in zwei diastereomeren Formen isoliert werden. Überwiegendes Isomeres: Öl, Sdp. 85°C/1 Torr. – IR: 3080 (=CH), 1640 (C=C), 1520 cm⁻¹ (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.25 (d, *J* = 6 Hz; 3H, CCH₃), 1.37 (s; 9H, *t*Bu), 2.2–2.6 (m; 1H, MeCH), 3.38 (s; 6H, NCH₃), 4.1–4.4 (m; 1H, HCC=S), 4.85–5.15 (m; 2H, =CH₂), 5.7–6.1 (m; 1H, HC=CH₂).

C₁₂H₂₃NS₂ (245.4) Ber. C 58.72 H 9.45 N 5.71 S 26.12

Gef. C 58.75 H 9.41 N 5.44 S 26.58

Das zweite Isomere fiel ebenfalls als Öl an und hatte folgende spektroskopische Daten: IR: 3080 (=CH), 1640 (C=C), 1520 cm⁻¹ (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.11 (d, *J* = 6 Hz; 3H, CCH₃), 1.33 (s; 9H, *t*Bu), 2.4–2.8 (m; 1H, MeCH), 3.43, 3.46 (jeweils s; 3H, NCH₃), 4.1–4.4 (m; 1H, HCC=S), 4.95–5.2 (m; 2H, =CH₂), 5.7–6.0 (m; 1H, HC=CH₂).

Thioamide 18a, b: Wenn nach schneller Aufarbeitung von auf **15f/16f** zielenden Ansätzen Methylamin eingeleitet bzw. kondensiertes Dimethylamin im Überschuß zugegeben wurde, resultierten **18a, b**:

2-(tert-Butylthio)-N-(methyl)thioacetamid (18a): Ausb. 8%, bezogen auf eingesetztes **13b**, nach PSC mit Dichlormethan/Petrolether (49:1); Öl. – IR: 3250 (NH), 1540 cm⁻¹ (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.25 (s; 9H, *t*Bu), 3.21 (d, *J* = 5 Hz; 3H, NCH₃), 3.83 (s; 2H, CH₂), 8.5 (breit; 1H, NH).

2-(tert-Butylthio)-N,N-dimethylthioacetamid (18b): Ausb. 14% aus Ether/Petrolether, Schmp. 78°C. – IR (KBr): 1525 cm⁻¹ (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.40 (s; 9H, *t*Bu), 3.38, 3.43

(jeweils s; 3 H, NCH₃), 3.93 (s; 2 H, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.5 (tBu-CH₃), 40.9, 42.2, 43.9, 44.5 (2 NCH₃, CH₂, quartäres tBu-C), 198.4 (C = S).

C₈H₁₇NS₂ (191.4) Ber. C 50.22 H 8.95 N 7.32 S 33.51

Gef. C 50.14 H 8.94 N 7.33 S 33.43

18b entstand auch, als zu einem auf **15b/16b** zielenden Ansatz, der von 10.0 mmol **13b** ausgehend, 5 min nach Allylierung bei –70 °C 3 ml 46proz. ethanolische Dimethylamin-Lösung zugegeben wurden. Die oben beschriebene Aufarbeitung gab ein Öl, aus dem nach PSC mit Dichlormethan/Petrolether (49:1) 637 mg eines 1:1-Gemischs von **18b** und einem Thioamid **6** mit R¹ = *S*tBu, R² = R³ = H, R⁴ = R⁵ = Me isoliert wurden. Erneute PSC unter den gleichen Bedingungen gab ausschließlich **18b** (Ausb. 83 mg, 5%).

- 1) VI. Mitteil.: E. Schaumann, Chem. Ber. **115**, 2755 (1982).
- 2) 2a) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1746. – 2b) R. S. Sukhai und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **98**, 55 (1979).
- 3) 3a) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Tetrahedron Lett. **1977**, 4307. – 3b) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Chem. Ber. **113**, 3024 (1980). – 3c) F.-F. Grabley, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.
- 4) B. Eichhorst, Staatsexamensarbeit für das Lehramt an Gymnasien, Univ. Hamburg 1982.
- 5) M. Barth, H. Bühl und H. Meier, Chem.-Ztg. **101**, 452 (1977); H. Bühl, H. Gugel, H. Kolsborn und H. Meier, Synthesis **1978**, 536.
- 6) E. Schaumann und J. Lindstaedt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 7) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, Angew. Chem. **91**, 982 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 917 (1979).
- 8) H. J. Hansen und H. Schmid, Tetrahedron **30**, 1959 (1974).
- 9) P. Metzner, T. N. Pham und J. Vialle, J. Chem. Res. (S) **1978**, 478.
- 10) R. Gompper und W.-R. Ulrich, Angew. Chem. **88**, 300 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 301 (1976); R. Gompper und B. Kohl, Tetrahedron Lett. **21**, 907 (1980); Angew. Chem. **94**, 202 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 198 (1982).
- 11) E. W. Colvin, Chem. Soc. Rev. **7**, 15 (1978).
- 12) G. H. Schmid, Top. Sulfur Chem. **3**, 101 (1977); P.-J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, S. 19, 474, Academic Press, New York 1979.
- 13) I. C. Csizmadia, F. Bernardi, V. Lucchini und G. Modena, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1977**, 542.
- 14) M. Dollinger, W. Henning und W. Kirmse, Chem. Ber. **115**, 2309 (1982).
- 15) C. J. Burrows und B. K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6983, 6984 (1981).
- 16) 16a) L. Brandsma und H. D. Verkruisje, Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, S. 55, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1981. – 16b) O. A. Novikova, V. P. Kuznetsova und K. A. Kornev, J. Gen. Chem. USSR **1968**, 177.
- 17) H. L. Simon, A. Kaufmann und H. Schinz, Helv. Chim. Acta **29**, 1133 (1946).
- 18) W. J. Bailey und J. Bello, J. Org. Chem. **20**, 525 (1955).
- 19) A. Tanaka, T. Nakata und K. Yamashita, Agric. Biol. Chem. **37**, 2365 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 27052 g (1974)]; J. L. Charlton, V. A. Sayeed und G. N. Lypka, Synth. Commun. **11**, 931 (1981).
- 20) A. F. Ferris, J. Org. Chem. **20**, 780 (1955).
- 21) M. C. Eagen und N. H. Cromwell, J. Org. Chem. **39**, 3863 (1974).
- 22) N. H. Cromwell und H.-K. Leung, J. Org. Chem. **41**, 3241 (1976).
- 23) G. Seybold und Ch. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977).
- 24) L. Brandsma, H. E. Wijers und C. Jonker, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **83**, 208 (1964).
- 25) J. F. Arens und T. Dornboos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **75**, 481 (1956).
- 26) E. Schaumann, H. Behr und J. Lindstaedt, Chem. Ber. **116**, 66 (1983).
- 27) M. F. Shostakovskii, N. K. Kul'bovskaia, E. P. Gracheva, V. I. Laba und L. M. Yakushina, J. Gen. Chem. USSR **1962**, 707.

[271/82]