

AKTIVIERTE THIOCARBONSÄUREESTER, III <sup>1)</sup>

DARSTELLUNG UND DIMERISIERUNG EINES  $\alpha$ -THIOXO-CARBONSÄUREESTERS

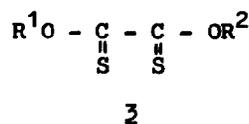
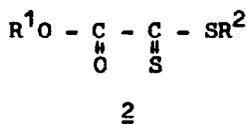
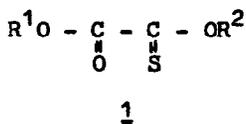
Konrad Thimm und Jürgen Voß \*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,

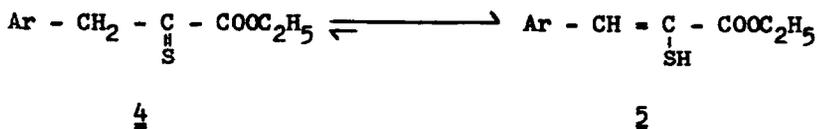
2000 Hamburg 13, Papendamm 6

(Received in Germany 20 December 1974; received in UK for publication 14 January 1975)

Während  $\alpha$ -Oxocarbonsäureester eine gut untersuchte Verbindungsklasse darstellen, sind ihre Thioanaloga bisher fast unbekannt geblieben. - Beschrieben sind lediglich Phenylglyoxylsäurethioester <sup>2)-5)</sup> sowie die in diese Reihe einzuordnenden Oxalsäurethioester 1 <sup>6),7)</sup>, 2 <sup>6),7)</sup> und 3 <sup>8)</sup>, die kürzlich zugäng-

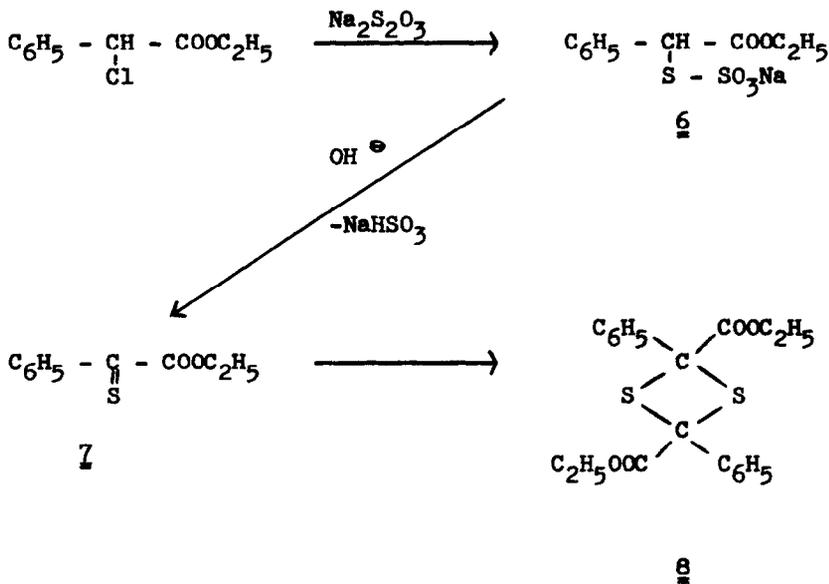


lich gemacht und eindeutig charakterisiert wurden. - Die  $\alpha$ -Thioxo- $\beta$ -arylpropionsäureester 4 liegen hingegen ausschließlich in der tautomeren  $\alpha$ -



Mercaptozimtsäureester-Form 5 vor <sup>9),10)</sup>.

Wir haben nun in der basenkatalysierten Fragmentierung des Bunte-Salzes 6 eine Möglichkeit gefunden, den nicht tautomeriefähigen  $\alpha$ -Thioxophenyllessigsäureäthylester 7 darzustellen <sup>11)</sup>.



6 wird durch 2 1/2 std. Kochen von  $\alpha$ -Chlorphenylessigester <sup>15)</sup> mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (10 % Überschuß) in 20 %igem wäbr. Äthanol, Einengen im Vakuum und Umkristallisieren aus Äthanol/Äther dargestellt.

7, ein tiefblaues Öl, das durch die charakteristische  $n \rightarrow \pi^*$ - ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon = 0.45$ ) und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon = 3.33$ ) der Thioketone <sup>16)</sup> sowie eine Carbonylbande bei  $1730 \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet ist, erhält man durch Eintropfen einer wäbrigen Lösung von 6 in die kräftig gerührte Mischung von Chloroform und 10 %iger NaOH, Waschen der organischen Phase mit verd. HCl und Wasser, Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Einengen im Vakuum ( $< 20^\circ \text{C}$ ).

Es ist nur kurze Zeit beständig und wandelt sich, auch bei tiefer Temperatur sowie in Lösung, rasch vollständig in eine farblose Verbindung um. Hierbei handelt es sich nach Elementaranalyse, IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum sowie osmometrische Molgewichtsbestimmung um ein Dimeres von 7, nämlich das 1,3-Dithietan 8 <sup>17)</sup>. - Dithietane des Typs 8 sind auf diese Weise gut zugänglich, während in der Literatur auch über diese Verbindungsklasse nur wenige Angaben

vorliegen <sup>18)</sup>, wenn man von Spezialfällen wie dem Thiophosgen-Dimeren <sup>19)</sup> und den Dessaurinen (Alkyliden-1.3-dithietanen) <sup>20)</sup> absieht.

Wir sind z. Z. damit befaßt, beständigere Derivate von 7 herzustellen, um die Eigenschaften dieser  $\alpha$ -Thioxo-carbonylverbindungen genauer zu studieren.

### L i t e r a t u r

1. II. Mitt.: K. Thimm und J. Voß, Z. Naturforsch., im Druck; als I. Mitt. soll gelten: K. Thimm und J. Voß, Z. Naturforsch. 29b, 419 (1974).
2. G. A. Russell und G. J. Mikol, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5498 (1966).
3. G. A. Russell und L. A. Ochrymowycz, J. Org. Chem. 34, 3618 (1969).
4. H. Saikachi und J. Matsuo, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 17, 1260 (1969); C. A. 71, 61092 (1969).
5. K. Thimm und J. Voß, unveröffentlichte Versuche.
6. K. Thimm, Diplomarbeit, Hamburg, 1972.
7. P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 1974, 671.
8. K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974).
9. T. Hayashi und H. Midorikawa, Tetrahedron Letters 1973, 2461.
10. Der Titel der Publikation <sup>9)</sup>: "A Novel Synthesis of  $\alpha$ -Thionic Esters" ist insofern etwas irreführend.
11. Diese Methode wurde auch zur Synthese von Monothiobenzilen <sup>12),13)</sup> und - in modifizierter Form - von Monothiooxamiden <sup>14)</sup> herangezogen.
12. B. Saville und M. Steer, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 616.
13. B. Hahn, Diplomarbeit, Hamburg, 1974.

14. B. Milligan und J. M. Swan, J. Chem. Soc. (London) 1959, 2969.
15. E. L. Eliel, M. T. Fisk und T. Prosser, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 169 (1967).
16. J. Fabian, H. Viola und R. Mayer, Tetrahedron 23, 4323 (1967).
17. 8: Fp. 89 - 91 °C (Petroläther);  $C_{20}H_{20}O_4S_2$ ,  
Ber.: 61.83 % C, 5.19 % H, 16.51 % S, MG = 388.5  
Gef.: 61.96 % C, 5.19 % H, 16.49 % S, MG = 376 (osmometrisch in  $CHCl_3$ );  
IR:  $\nu(CO) = 1718\text{ cm}^{-1}$  (KBr);  $^1H\text{-NMR}$  ( $CCl_4$ ):  $\delta$  (ppm, bez. auf TMS) =  
1.16 (mc, 6 H), 4.13 (mc, 4 H), 7.40 (mc, 10 H); Massenspektrum:  
 $m/e = 315$  ( $M-CO_2C_2H_5$ ), 194 ( $M/2$ ), 122 ( $C_6H_5CHS$ ), 121 ( $C_6H_5CS$ , Basis-  
peak).
18. A. R. Katritzky, R. Mayer, J. Morgenstern und M. J. Sewell, J. Chem. Soc. (London) 1965, 5953.
19. A. Schönberg und A. Stephenson, Ber. Deut. Chem. Ges. 66, 567 (1933).
20. P. Yates, D. R. Moore und T. R. Lynch, Can. J. Chem. 49, 1456 (1971).