

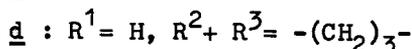
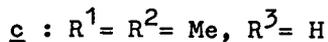
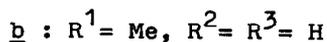
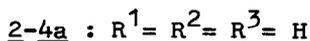
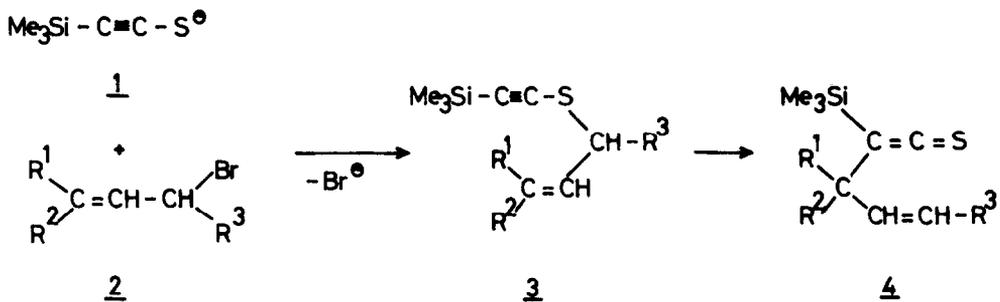
STABILE SILYLTHIOKETENE DURCH THIO-CLAISEN-UMLAGERUNG

Ernst Schaumann *) und Fritz-Feo Grabley

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

(Received in Germany 23 September 1977; received in UK for publication 17 October 1977)

Dialkylthioketene sind bei hinreichender sterischer Hinderung monomer handhabbar ¹⁾, und Bistrimethylsilylthioketen konnte kürzlich dargestellt werden ²⁾. Dagegen waren Alkyltrimethylsilylthioketene bisher nicht zugänglich. In der Umsetzung des Alkylthiolats 1 mit Allylbromiden 2 und der Claisen-analogen Umlagerung der Alkylallylsulfide 3 fanden wir jetzt eine einfache Synthese monomerer Allyltrimethylsilylthioketene 4. Auch ausgehend von alkylsubstituierten Ethinylthiolaten ließen sich bei ausreichender sterischer Hinderung monomere Thioketene spektroskopisch nachweisen und in Cycloadditionsreaktionen umsetzen ³⁾. Vor einigen Jahren war die Stufe des Thioketens bei der Umlagerung von Alkylallylsulfiden nur vermutet und als Thioamid abgefangen worden ⁴⁾.



Die Umsetzung von 1 in Ether bei -60 °C bis -40 °C mit 2a,d führt nach

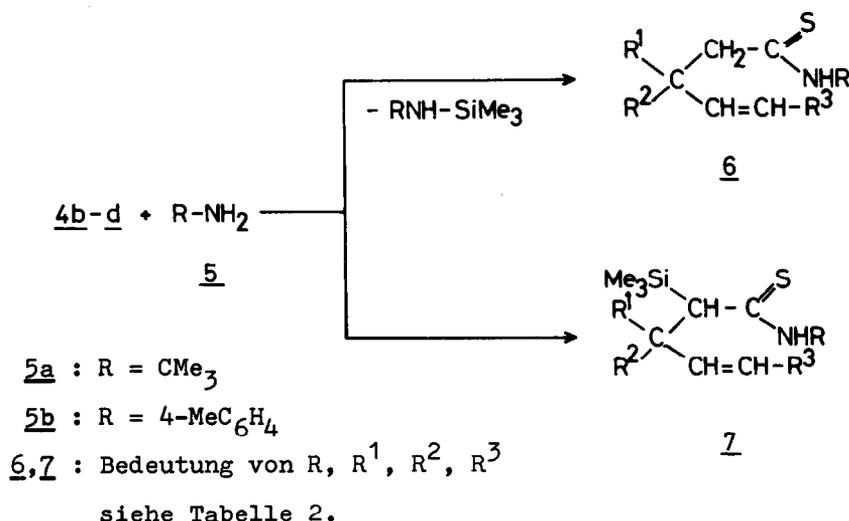
Tabelle 1 : Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten von 4

Nr. Ausb.	Sdp.	IR (Film)	UV (Isooctan)	^{13}C -NMR (CDCl_3)	^1H -NMR (CDCl_3)
[%]	[$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	[cm^{-1}]	λ_{max} [nm] (lg ϵ)	δ [ppm]	δ_{SiMe_3} [ppm]
<u>4a</u>	- a)	- a)			
		1750(CCS)	-	-	0.20 (s)
		1260,1250,			
		840(SiMe ₃)			
<u>4b</u>	57	70/2.3	500 (1.47)	-0.9(SiMe ₃)	0.18 (s)
		1735(CCS)	256 (3.28)	67.8(<u>C=C=S</u>)	
		1260,1250,	211 (4.45)	236.7(<u>C=C=S</u>)	
		840(SiMe ₃)			
<u>4c</u>	80	68/0.8	501 (1.51)	0.9(SiMe ₃)	0.23 (s)
		1725(CCS)	255 (3.28)	73.4(<u>C=C=S</u>)	
		1265,1250,	211 (4.51)	237.9(<u>C=C=S</u>)	
		840(SiMe ₃)			
<u>4d</u>	48	51-52/0.01	499 (1.52)	-0.9(SiMe ₃)	0.23 (s)
		1740(CCS)	254 (3.27)	68.2(<u>C=C=S</u>)	
		1265,1250,	212 (4.54)	237.2(<u>C=C=S</u>)	
		840(SiMe ₃)			

a) 4a wurde nicht destillativ gereinigt.

24 h bei 25 $^\circ\text{C}$ über die nicht nachgewiesenen Sulfide 3a,d direkt zu den Thioketenen 4a,d. Mit 2b,c wird unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von 3b,c und 4b,c erhalten. Durch Erhitzen auf 50 $^\circ\text{C}$ werden die Alkynylallylsulfide 3b,c vollständig in die Allyltrimethylsilylthioketene 4b,c umgelagert (Tabelle 1).

3b,c weisen sich durch ihre charakteristische IR-Absorption bei 2090 cm^{-1} aus, 4a-d durch die typische Kumulen-Bande bei 1725 bis 1750 cm^{-1} ^{1,2}). Zusätzlich sind 4a-d ^1H -NMR-spektroskopisch belegt, und die Thioketen-Struktur ist an 4b-d schließlich durch die ^{13}C -NMR-Spektren gesichert (Tabelle 1). Auffallend ist hierbei einerseits die starke Tieffeldverschiebung des Thiocarbonyl-Kohlenstoffs auf Werte um $\delta = 237$ ppm, die sich aber zwanglos zwischen die extreme Lage von $\delta = 270$ ppm in Dialkylthioketenen ⁵) und das fast normale Thiocarbonyl-Signal im Bistrimethylsilylthioketen ²) einreicht. Als Kontrapunkt dazu wird eine Hochfeldverschiebung des termina-



len Kohlenstoffs im Heteroallen-System auf ca. 70 ppm beobachtet, so daß auch hier eine Mittelstellung zwischen Dialkyl- und Bistrimethylsilylthioketen vorliegt. Im UV/VIS-Spektrum zeigen 4b-d eine schwache Bande bei 500 nm, die für die rote Farbe von 4 verantwortlich ist und zwischen den für Dialkylthioketene ¹⁾ und das Bistrimethylsilylthioketen ²⁾ gemessenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen liegt. Dagegen ähnelt der UV-Bereich von 4 weitgehend dem der anderen Thioketen-Typen.

Die exemplarisch untersuchte Reaktion von 4 mit Aminen führt je nach Reaktionsbedingungen, der Nucleophilie des Amins 5 und der Reaktivität des Thioketens 4 zu vollständiger (6d Ausb. 81% und 6e Ausb. 79%) oder teilweiser Desilylierung (6a Ausb. 47% neben 7a Ausb. 12% und 6c Ausb. 43% neben 7c Ausb. 36%), oder der Silylrest wird nicht abgespalten (7b Ausb. 69%). Durch alkalische Methanolyse kann 7b leicht in 6b überführt werden.

Die Thioamide 6,7 sind durch ihre NH- und Thioamid-B-Banden ⁶⁾ und die Silylthioamide 7 zusätzlich durch Absorptionen der Trimethylsilyl-Gruppe charakterisiert (Tabelle 2).

In der Reaktionsweise von 4 gegenüber Azomethinen setzt sich die bei der Umsetzung mit Aminen beobachtete Tendenz zur Desilylierung fort. Von besonderem präparativem Interesse ist dabei, daß Cycloaddukte der 4 zugrundeliegenden, frei extrem labilen Aldothioketene isoliert werden ⁷⁾.

Tabelle 2 : Schmelzpunkte und wichtige IR-Daten der Thioamide 6 und 7

Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	Schmp. [°C]	IR (KBr) a) [cm ⁻¹]		
						NH	Thioamid-B	SiMe ₃
<u>6a</u>	CMe ₃	Me	H	H	58	3270	1525	-
<u>6b</u>	4-MeC ₆ H ₄	Me	H	H	63-64	3180	1525,1510	-
<u>6c</u>	CMe ₃	H	-(CH ₂) ₃ -		89	3210	1535	-
<u>6d</u>	CMe ₃	Me	Me	H	24	3340	1530	-
<u>6e</u>	4-MeC ₆ H ₄	Me	Me	H	65-66	3210	1530,1510	-
<u>7a</u>	CMe ₃	Me	H	H	76-77	3300	1520	1255,1245,840
<u>7b</u>	4-MeC ₆ H ₄	Me	H	H	91-94	3200	1510	1245,840
<u>7c</u>	CMe ₃	H	-(CH ₂) ₃ -		116	3215	1520	1250,845

a) 6d : Film-Spektrum

L i t e r a t u r :

- 1) a) E. Schaumann, Chem. Ber. 109, 906 (1976)
- b) E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, Angew. Chem. 88, 25 (1976);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 40 (1976)
- c) E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. 107, 3562 (1974)
- 2) a) S.J. Harris und D.R.M. Walton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 1008
- b) S.J. Harris und D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem. 127, C1 (1977)
- 3) E. Schaumann und F.-F. Grabley, unveröffentlichte Ergebnisse
- 4) H.E. Wijers, C.H.D. van Ginkel, P.J.W. Schuijl und L. Brandsma,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 1236 (1968)
- 5) J. Firl, G. Seybold, E. Schaumann und H.U. Wagner, Veröffentlichung
in Vorbereitung
- 6) K.H. Jensen und P.H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966)
- 7) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Veröffentlichung in Vorbereitung