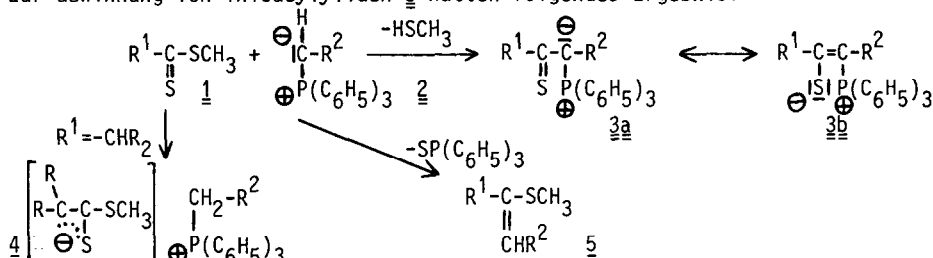


REAKTIONEN VON THIOACYLALKYLIDENTRIPHENYLPHOSPHORANEN - EINE NEUE THIOPHENSYNTHESE

H.J. Bestmann* und W. Schaper

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

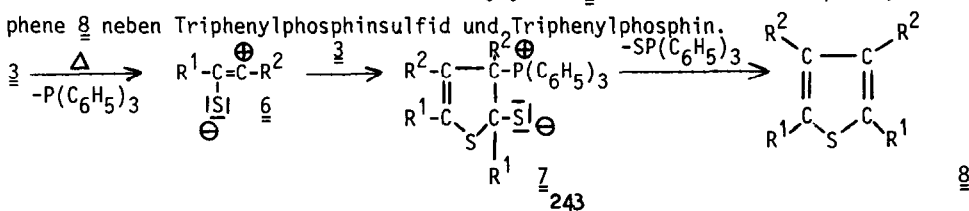
Alkyldentriphenylphosphorane lassen sich mit Chloriden, Phenyl- und Thioestern, sowie Imidazoliden von Carbonsäuren acylieren ^{1) 2) 3)}. Über die Übertragung dieser Reaktion auf Dithioester der Benzoe-, Ameisen- und Kohlensäure wurde berichtet ⁴⁾. Unsere diesbezüglichen Studien zur Gewinnung von Thioacylyliden 3 hatten folgendes Ergebnis:



Ist R¹ aromatisch oder cyclisch und R²=H, so erhält man die Verbindungen 3 (vergl. Tab.). Bei gleichem R¹, jedoch mit R²=aliphatisch, treten Nebenreaktionen, insbesondere die Bildung der Thioenoläther 5 ein, die mit steigender Kettenlänge von R² wesentlich zunehmen. Trägt R¹ in α-Stellung zur Thiocarbonylgruppe H-Atome, so kommt es in starkem Maße zur Bildung der Salze 4. Während wir uns zur Zeit mit dem eingehenden Studium der Nebenreaktionen beschäftigen, soll hier über einige Umsetzungen der Thioacylylide 3 berichtet werden, die von denen der sauerstoffanalogen Acylylide abweichen.

Das ³¹P-Kernresonanzsignal der Acylylide, das zwischen δ=-22 und -15ppm (H₃PO₄ als äußerer Standard) erscheint ⁵⁾, ist in den Thioacylyliden 3 in den Bereich δ=-9 bis -4ppm verschoben. Wir führen dies auf die verstärkte Wechselwirkung zwischen Phosphor und Schwefel in der mesomeren Form 3b zurück ⁶⁾.

Die Pyrolyse von Acylyliden 3 führt zu Acetylen-carbonsäureester, wenn in α-Stellung zum Ylid-C-Atom eine Estergruppe steht ^{2) 7)}. In anderen Fällen erhält man Gemische von Acetylenen und Allenen ^{2) 7) 8)}. Erhitzt man die Thioacylylide 3 über ihren Schmelzpunkt, so entstehen Thiophene 8 neben Triphenylphosphinsulfid und Triphenylphosphin.



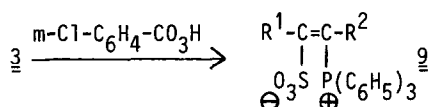
Wir nehmen an, daß primär ein Thioacylcarben 6 gebildet wird, das entweder durch Dimerisierung und Abspaltung von Schwefel direkt in 8 übergeht ⁹⁾ oder mit 3 zu 7 reagiert, aus dem dann unter Abspaltung von Triphenylphosphinsulfid das Thiophen 8 entsteht.

Tabelle ¹⁰⁾: Thioacylylide 3 aus Dithiocarbonsäuremethylestern 1 und Alkylidentriphenylphosphoranen 2, sowie Thiophene 8 durch Pyrolyse von 3.

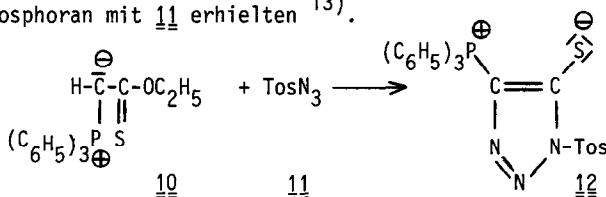
| R ¹ | R ² | Schmp. von <u>3</u> (°C) | Ausb. an <u>3</u> (%) | Schmp. von <u>8</u> (°C) | Ausb. an <u>8</u> (%) |
|--|-----------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| C ₆ H ₅ | H | 174-181 | 50 | 147-148 | 73 |
| C ₆ H ₅ | CH ₃ | 177-179 | 40 | 156-158 | 50 |
| 2-Thienyl | H | 191-192 | 83 | 90 - 91 | 45 |
| 2-Thienyl | CH ₃ | 153-155 | 67 | 126-127 | 37 |
| p-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ | H | 240-241 | 65 | 180-181 | 48 |
| p-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ | H | 173-175 | 40 | 132-133 | 41 |

Acyllylide ergeben bei der Oxidation entweder 1.2-Diacyläthylene oder 1.2-Diketone ²⁾ ¹¹⁾.

Die Oxidation von 3 mit m-Chlorperbenzoesäure liefert in 90%iger Ausbeute Sulfoniumbetaine 9 (R¹=C₆H₅, R²=H: Zersetzung ab 300°C; R¹=t-C₄H₉-C₆H₄, R²=CH₃: Zersetzung ab 330°C; R¹=OC₂H₅, R²=H: Zersetzung ab 205°C).



Athoxycarbonylmethylidentriphenylphosphoran reagiert mit Tosylazid 11 zum Diazoessigsäureäthylester ¹²⁾. Die Umsetzung von 10 mit dem gleichen Reagenz liefert das Triazolderivat 12 (Schmp. 202°C Zersetzung, Ausb. 80%), das wir auch bei der Reaktion von Thioketenylidentriphenylphosphoran mit 11 erhielten ¹³⁾.



Literatur:

- H.J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962).
- H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965), Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch) 4, 645 (1965).
- H.J. Bestmann, N. Sommer und H.A. Staab, Angew. Chem. 74, 293 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch) 1, 270 (1962); H.A. Staab und N. Sommer, Angew. Chem. 74, 294 (1962), Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch) 1, 270 (1962).
- H. Yoshida, M. Matsuura, T. Ogata und S. Inokawa, Bull. Soc. Chem. Jap. 48, 2907 (1975).
- F.S. Stephens, J. Chem. Soc. (London) 1965, 5640, 5658; A.J. Speziale und K.W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5603 (1965). J.P. Snyder und H.J. Bestmann, Tetrahedron Lett. 1970, 3317.
- Vergl. dazu auch H.J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, Chem. Ber. im Druck. 7. a) G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961); b) S.T.D. Gough und S. Trippett, J. Chem. Soc. (London) 1962, 2333; c) H.J. Bestmann und Ch. Geismann, Liebigs Ann. Chem. 1977, 282.
- H.J. Bestmann u. T. Brosche, unveröffentlicht.
- K.P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 766, 32 (1972); H. Böh1, B. Seitz und H. Meier, Tetrahedron 33, 449 (1977); F.M. Benitez und J.R. Grunwell, Tetrahedron Lett. 1977, 3413.
- Für alle in der Tabelle aufgeführten Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen und spektroskopische Daten vor.
- H.J. Bestmann, R. Arnsen und H. Wagner, Chem. Ber. 102, 2259 (1969).
- G.R. Harvey, J. Org. Chem. 31, 1587 (1966).
- H.J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch) 16, 349 (1977).

(Received in Germany 7 November 1978)