

## DIPOLARE ZWISCHENSTUFEN BEI THIO-CLAISEN-UMLAGERUNGEN VON KETENMERCAPTALEN

Rudolf Gompper\* und Bernhard Kohl

Institut für Organische Chemie der Universität München

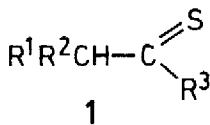
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Alkyl  $\alpha$ -(2-acyl-allyl)-dithiocarboxylates, formed from alkyl dithiocarboxylates and 2-acyl-allyl halides in the presence of ethyldiisopropylamine, rearrange to dihydrothiopyranes.

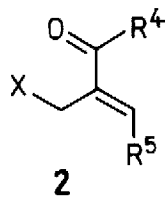
Die Umsetzung der Kaliumsalze von Dithiocarbonsäureestern mit Allylbromiden ergibt S-Allyl-ketenmercaptale, die sich schnell, z.T. schon bei Raumtemperatur in  $\alpha$ -Allyl-dithiocarbonsäureester umlagern<sup>1,2</sup>). Da bei den [3.3]sigmatropen Umlagerungen von 2-Acyl-5-dialkylamino-2.5-hexadienen<sup>3</sup>), S-(2-Acyl-allyl)-keten-S.N-acetalen<sup>4</sup>) und S-(2-acyl-allyl)-thioimidaten<sup>5</sup>) dipolare Zwischenprodukte nachgewiesen und präparativ genutzt werden konnten, sind solche Zwischenprodukte auch bei den Thio-Claisen-Umlagerungen von S-(2-Acyl-allyl)-ketenmercaptalen zu erwarten.

Aus den Dithiocarbonsäureestern 1<sup>6</sup>) entstehen durch Reaktion mit den 2-Acyl-allylhalogeniden 2 in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin die  $\alpha$ -substituierten Dithiocarbonsäureester 3a (Acetonitril -50/-20°C, 5 d; Ausb. 88%, gelbes Öl; IR (Film): 1714, 1633  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.37 (t,  $\underline{J}$  = 7.5 Hz; 3 H), 1.40 (t,  $\underline{J}$  = 7.5 Hz; 3 H), 2.44-3.50 (m; 6 H), 4.30 (q,  $\underline{J}$  = 7.5 Hz; 2 H), 5.62 (s; 1 H), 6.24 (s; 1 H)), 3b (siedender Ether, 14 d; Ausb. 81%, Sdp. 100°C/0.01 mbar), 3c (siedendes Acetonitril, 40 h; Ausb. 91%, Sdp. 120°C/0.01 mbar), 4b (Acetonitril -50/0°C, 5 d; Ausb. 94%, gelbes Öl; IR (Film): 1655, 1598, 1447  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.35 (d,  $\underline{J}$  = 7.0 Hz; 3 H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 2.57 (s; 3 H), 2.91 (d,  $\underline{J}$  = 6.5 Hz; 2 H, =C-CH<sub>2</sub>-), 3.69 (mc; 1 H, CH), 5.62 (s; 1 H), 5.84 (s; 1 H), 7.30-7.88 (m; 5 H)), 4c (Acetonitril, 80°C, 4 d; Ausb. 90%, Sdp. 140°C/0.01 mbar) und 5 (siedendes Benzol, 7 d; Ausb. 92%, orangegelbes Öl; IR (Film): 1675  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.11 (d,  $\underline{J}$  = 6.5 Hz) und 1.31 (d,  $\underline{J}$  = 5.5 Hz; 3 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.15-2.57 (m; 6 H), 2.83-3.17 (m; 1 H,  $\text{CHCH}_3$ ), 4.55 (s) und 4.80 (s; 1 H,  $\text{CHPh}$ ), 5.98-6.17 (m; 2 H), 7.10-7.63 (m; 5 H)). Die als Zwischenprodukte anzunehmenden S-Allyl-ketenmercaptale konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

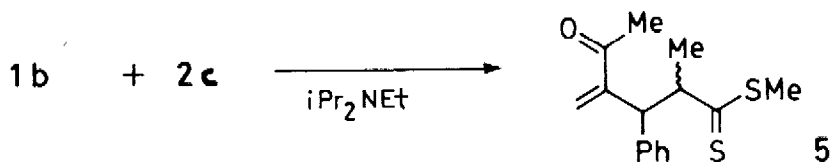
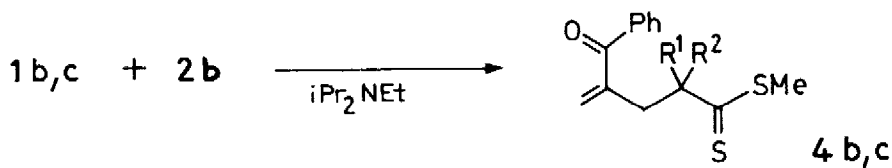
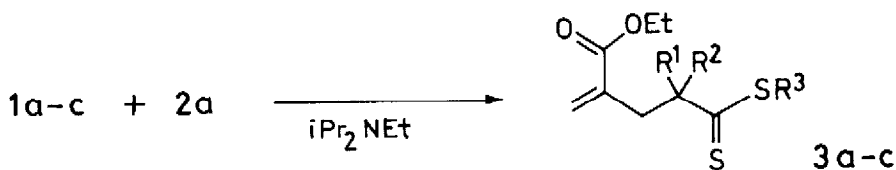
Aus der Umsetzung von 1a mit 2b resultiert ein Produktgemisch. Neben dem Thio-Claisen-Umlagerungsprodukt 11 (gelbe Flüssigkeit; IR (Film): 1653  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.26 (t,  $\underline{J}$  = 7.5 Hz; 3 H), 2.50-3.75 (m; 6 H), 5.70 (s; 1 H), 5.92 (s; 1 H), 7.30-7.85 (m; 5 H)) tritt das Thiopyranderivat 10 auf (gelbes Öl, Sdp. 180°C/0.01 mbar; IR (Film): 1676, 1656, 1602  $\text{cm}^{-1}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (t,  $\underline{J}$  = 7.5 Hz; 3 H), 2.27-3.30 (m; 6 H), 3.55-4.12 (m;



1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	H	H	Et
b	H	Me	Me
c	Me	Me	Me

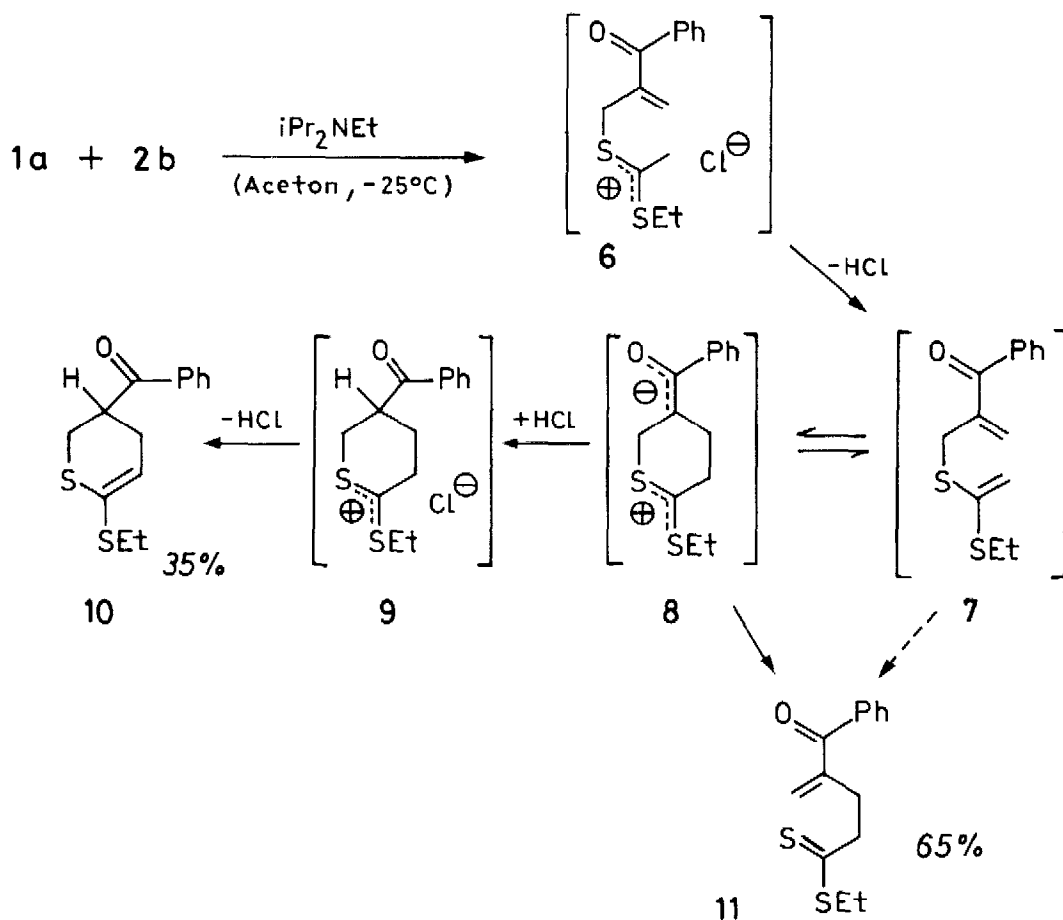


2	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X
a	OEt	H	Br
b	Ph	H	Cl
c	Me	Ph	Br



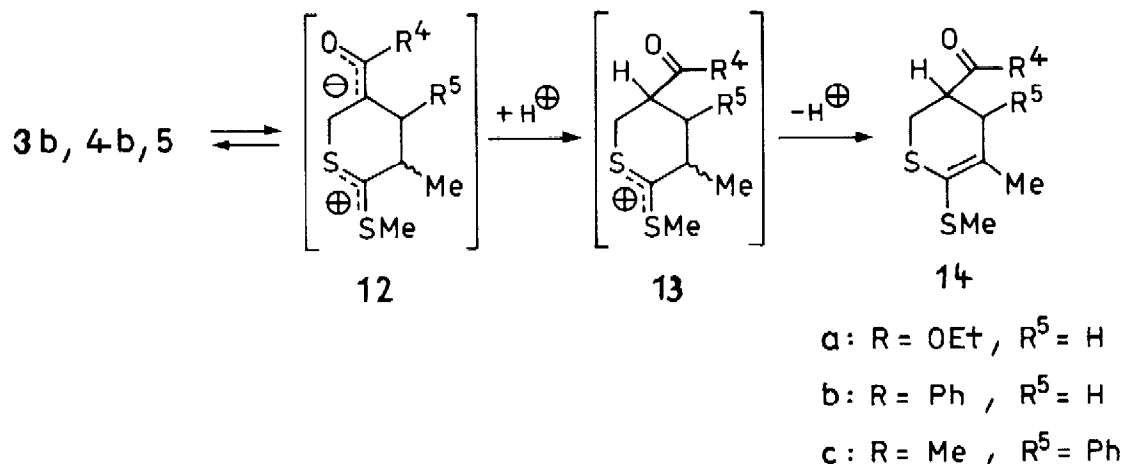
1 H,  $\text{CHCOPh}$ ), 6.17 (t,  $J = 4.5$  Hz; 1 H, =CH-), 7.34–8.17 (m; 5 H)). Arbeitet man in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, so erhält man nur 11. Die Bildung von 10 läßt sich damit erklären, daß aus 7 der Dipol 8 hervorgeht, der zu 9 protoniert wird; aus 9 resultiert durch Deprotonierung dann 10. Die ausschließliche Bildung von 11 in Tetrahydrofuran ist so zu verstehen, daß Ethyl-diisopropylaminhydrochlorid aus der Lösung ausfällt und die Protonierung von 8 damit erschwert ist.

Mit der Isolierung von 10 ist zwar gezeigt, daß intermediär der Dipol 8 auftritt, es bleibt jedoch offen, ob 8 auch ein Zwischenprodukt der Thio-Claisen-Umlagerung von 7 in 11 ist. Auf jeden Fall kann 10 nicht aus 11 über 8



entstehen: Behandelt man nämlich 11 mit Ethyldiisopropylamin und Ethyldiisopropylaminhydrochlorid in Aceton bei Raumtemperatur, so läßt sich kein 10 nachweisen.

Die Dithioester 4b und 5 können nur unter Verzicht auf eine besondere Reinigungsoperation isoliert werden. Versucht man sie zu destillieren oder an Silicagel zu chromatographieren, so erhält man die Thiopyranderivate 14b (Ausb. 80%, gelbes Öl, Sdp.  $170^\circ\text{C}/0.01$  mbar; IR (Film):  $1680, 1598\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.00$  (s; 3 H),  $2.27$  (s; 3 H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ),  $2.30$ - $2.50$  (m; 2 H,  $\text{SCH}_2$ ),  $2.75$ - $3.05$  (m; 2 H),  $3.50$ - $4.10$  (m; 1 H),  $7.20$ - $8.07$  (m; 5 H)) und 14c (Ausb. 59%, orangegelbes Öl, Sdp.  $210^\circ\text{C}/0.01$  mbar; IR (Film):  $1714, 1668\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.92$  (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ),  $2.10$ - $2.40$  (m; 6 H),  $2.50$ - $3.15$  (m; 3 H),  $3.89$  (d,  $J = 3.0$  Hz; 1 H,  $\text{CHPh}$ ),  $7.01$ - $7.50$  (m; 5 H)). Die Umwandlung von 3b in 14a (Ausb. 98%, gelbes Öl, Sdp.  $150^\circ\text{C}/0.01$  mbar) gelingt - ebenso wie auch die von 4b in 14b - durch Erhitzen in Acetonitril in Gegenwart von



Triethylamin und Triethylaminhydrochlorid. Man kann die Bildung von 14 darauf zurückführen, daß 3b, 4b und 5 im Gleichgewicht mit den Dipolen 12 stehen, die durch Triethylaminhydrochlorid oder Kieselsäure zu 13 protoniert werden. 13 wird dann in 14 umgewandelt.

Die Ergebnisse zeigen erneut, daß im Prinzip alle polaren, d.h. donor-akzeptor-substituierten Cope- und Hetero-Cope-Systeme die Fähigkeit besitzen, in dipolare Zwischenprodukte überzugehen.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

#### LITERATUR

- 1) P.J.W.Schuijl und L.Brandsma, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87, 929 (1968).
- 2) G.B.Bennett, *Synthesis* 1972, 589.
- 3) R.Gompper und W.-R.Ulrich, *Angew.Chem.* 88, 298 (1976); *Angew.Chem., Int. Ed.Engl.* 15, 299 (1976).
- 4) R.Gompper und W.-R.Ulrich, *Angew.Chem.* 88, 300 (1976); *Angew.Chem., Int. Ed.Engl.* 15, 301 (1976).
- 5) R.Gompper und B.Kohl, *Tetrahedron Lett.* 1980, vorstehend.
- 6) J.Meijer, P.Vermeer und L.Brandsma, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 92, 601 (1973).

(Received in Germany 22 December 1979)