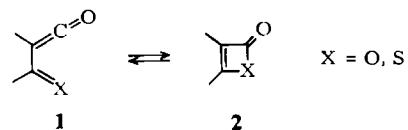


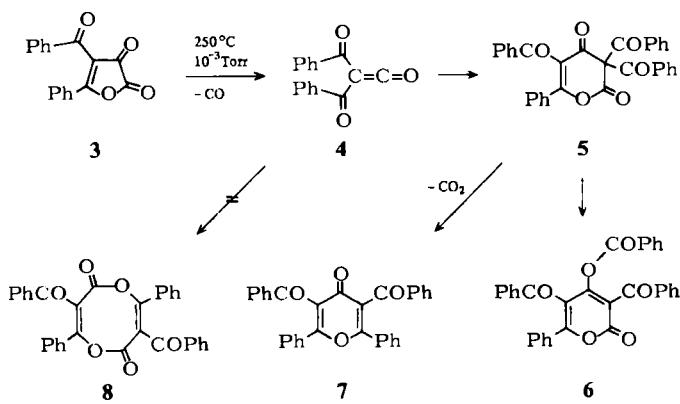
Acyl- und Thioacylketene: Synthese von 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-on**

Von Curt Wentrup*, Hans-Wilhelm Winter, Gerhard Gross, Klaus-Peter Netsch, Gert Kollenz, Walter Ott und Adolf G. Biedermann

Über viergliedrige, ungesättigte Heterocyclen im allgemeinen und über die Valenztautomerisierung in den Systemen Acylketen/Oxeton und Thioacylketen/Thieton (**1**↔**2**) im besonderen ist wenig bekannt^[1].

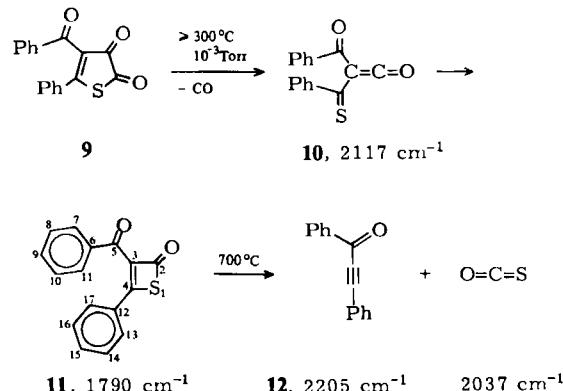


Wir haben jetzt die Gasphasenpyrolyse des Furandions **3** und des Thiophendions **9** untersucht. Die Pyrolyse von **3** (250°C/10⁻³ Torr) führte unter CO-Abspaltung zum Di-benzoylketen **4**, das bei -196°C im IR-Spektrum eine starke Bande bei 2140 cm⁻¹ zeigt, die beim Erwärmen auf -75°C verschwindet. Bei Versuchen, **4** im präparativen Maßstab zu gewinnen, wurde nur das Dimer **6** und das γ -Pyron **7** erhalten. Ein Dimer, dem die Struktur **8** zugeschrieben wurde, und **7** waren schon früher von Ziegler et al.^[2] beim Erwärmen von **3** auf 130°C beobachtet worden; für die Bildung von **8** wäre jedoch eine ungewöhnliche, wenn nicht unmögliche [4+4]-Cyclodimerisierung des Ketens **4** notwendig. Daß es sich bei dem Dimer um **6** handelt, wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[3]. **6** dürfte wie folgt entstehen: [4+2]-Dimerisierung von zwei Molekülen **4** ergibt primär **5**, das sich unter den Reaktionsbedingungen (>120°C) unter 1,3-Benzoyl-Verschiebung in **6** umwandelt. Thermische 1,3-Benzoyl-verschiebungen sind bekannt^[4].



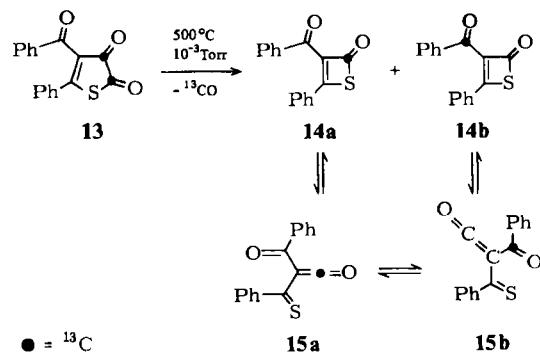
Das Thiophendion **9** ist thermisch stabiler als **3**; es zerstetzt sich erst ab 300°C/10⁻³ Torr, wobei eine Spezies entsteht, die im IR-Spektrum (-196°C) eine Bande bei 1790 cm⁻¹ aufweist. Bei 500°C/10⁻³ Torr ist die Zersetzung vollständig. Das Hauptprodukt zeigt im IR-Spektrum Banden bei 1790, 1630 und 1515 cm⁻¹. Eine schwache Bande

bei 2117 cm⁻¹ ist dem Keten **10** zuzuordnen. Die „1790“- und die „2117“-Spezies verschwinden beim Erwärmen auf über -40 bzw. -80°C. Pyrolysiert man bei noch höheren Temperaturen (600-700°C), werden beide Spezies zerstört, und das Produktgemisch zeigt IR-Banden bei 2205 und 2037 cm⁻¹, die von den isolierbaren Phenyl(phenylethiyl)keton **12** bzw. OCS herrühren (IR, MS, GC).



Zwar oligomerisiert die reine „1790“-Spezies, doch konnten von CDCl₃-Lösungen bei -40°C ¹H- und ¹³C-Spektren registriert werden^[5], nach denen es sich bei dieser Verbindung um das Thieton **11** handelt. **11** ist das erste in Lösung nachweisbare monocyclische Thieton. Nach den NMR-Spektren ist das bei 500°C aus **9** gebildete **11** nahezu rein. Bei dieser Temperatur entstehen noch keine Zerfallsprodukte **12** und OCS, und das IR-spektroskopisch nachweisbare Keten **10** verschwindet bei -80°C, wahrscheinlich via Cyclisierung zu **11**.

Die ¹³C-NMR-Daten von **11** sind in Einklang mit Inkrement-Berechnungen und mit dem Spektrum des bekannten Naphtho[2,3-*b*]thiet-2-ons^[1]. Um jedoch die ¹³C-chemische Verschiebung der Thieton-Carbonylgruppe in **11** ($\delta = 166.4^{[5]}$) zweifelsfrei zuzuordnen, pyrolysierten wir das doppelt ¹³C-markierte Edukt **13** bei 500°C und 10⁻³ Torr. **13** wurde aus 1,3-Diphenyl-3-thioxo-1-propanon und [1,2-¹³C₂]Oxalylchlorid (90 Atom-% ¹³C) synthetisiert. Die IR-spektroskopische (-196°C), massenspektrometrische^[6] und ¹³C-NMR-spektroskopische (-40°C) Untersuchung des Pyrolyseprodukts ergab folgendes: 1) ¹³CO wurde abgespalten. 2) Thieton **14** enthielt ein ¹³C-Atom (90-Atom-%). 3) Die ¹³C-Markierung war zu gleichen Anteilen auf die Position C-2 (**14a**) und die Benzoyl-Carbonylgruppe verteilt.



Um dieses ungewöhnliche und überraschende Ergebnis zu erklären, postulieren wir, daß sich das Thieton **14** in der

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, H.-W. Winter, G. Gross, K.-P. Netsch
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Prof. Dr. G. Kollenz, Dr. W. Ott, A. G. Biedermann
Institut für Organische Chemie der Universität
A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Gasphase reversibel in das Keten **15a** umwandelt, und daß die Ketene **15a** und **15b** schnell ineinander übergehen (1,3-Verschiebung einer Phenylgruppe). Ein Beweis für diesen neuartigen Reaktionstyp liegt vor^[7].

Zusammenfassend: Das Diacylketen **4** scheint nicht zu einem Oxeton (**2**, X=O) zu cyclisieren, sondern es dimerisiert. Das Acyl(thioacyl)keten **10** ist im Gegenteil thermodynamisch instabiler als das Thieton **11**, zu dem es leicht cyclisiert; in der Gasphase existiert ein Gleichgewicht (**1**↔**2**, X=S).

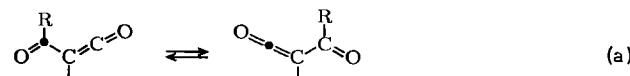
Eingegangen am 13. Juni 1984 [Z 882]

- [1] C. Wentrup, G. Gross, *Angew. Chem.* **95** (1983) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 543.
- [2] E. Ziegler, G. Kollenz, H. Igel, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 1769.
- [3] **6** ($F_p = 183-184^\circ\text{C}$) kristallisiert aus Toluol (3 Monate); Raumgruppe: Pccn. Kristallographische Daten werden zusammen mit Dr. W. Massa, Marburg, in einer vollständigen Veröffentlichung publiziert.
- [4] W. Stadlbauer, T. Kappe, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 739.
- [5] **11**: m/z 266; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, -40°C): $\delta = 8.20$ (d, $J = 7.9$ Hz, 2H; 7-H und 11-H), 7.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H; 13-H und 17-H), 7.2-7.8 (m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, -40°C): $\delta = 183.4$ (C-4), 182.3 (C-5), 166.4 (C-2), 136.8 (C-6), 136.4 (C-15), 133.5 (C-9), 133.4 (C-13, C-17), 129.7 (C-12), 129.3 (C-8, C-10), 128.9 (C-7, C-11), 128.3 (C-14, C-16), 125.0 (C-3) (zur Numerierung siehe Formel **11**. Die Signale wurden anhand der 1J - und 3J -Werte zugeordnet).
- [6] Die Befunde der massenspektrometrischen Untersuchung (Stoßaktivierung) von **13** und **14** sowie Phenyl(phenylethynyl)keton und OCS werden später zusammen mit Prof. A. Maquestiau und Dr. R. Flammang, Universität Mons, Belgien, mitgeteilt.
- [7] C. Wentrup, K.-P. Netsch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 10.

Die Ketoketen-Ketoketen-Umlagerung**

Von Curt Wentrup* und Klaus-Peter Netsch

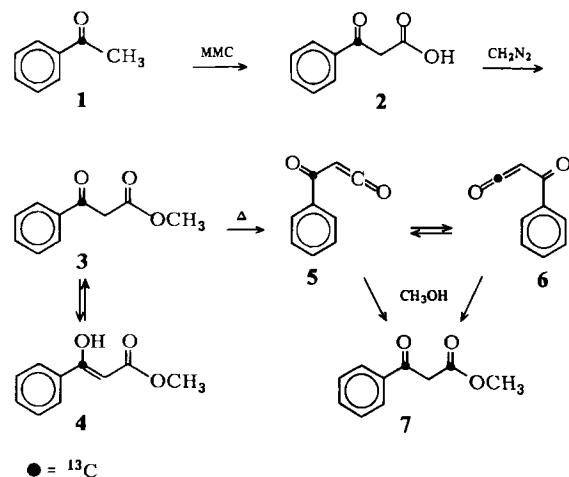
In der vorstehenden Zuschrift^[1] berichteten wir über Experimente, denen zufolge in Acylketenen ein eine 1,3-Verschiebung einer Phenylgruppe postuliert wurde [Gl. (a), R=Ph].



Ketene sind in zahlreichen Reaktionen wichtige Zwischenstufen, und viele Markierungsexperimente sind in Zusammenhang mit der Wolff-Umlagerung^[2] durchgeführt worden. Um zu prüfen, ob die Ketoketen-Ketoketen-Umlagerung [Gl. (a)] real und allgemein ist, haben wir ^{13}C -markiertes Benzoylketen untersucht.

Aus [Carbonyl- ^{13}C]Acetophenon **1**^[3] (90 Atom-% ^{13}C) synthetisierten wir durch Umsetzung mit Methoxy(methoxycarbonyloxy)magnesium (MMC)^[4] (Dimethylformamid, 115°C , 1 h) [$3\text{-}^{13}\text{C}$]Benzoylessigsäure **2** (52% Ausbeute), die mit Diazomethan zu **3** (90%) verestert wurde (Diethylether, 0°C). Der β -Ketoester **3** liegt in Lösung als Gemisch von Keto- und Enolform **3** bzw. **4** vor (^1H -, $^{13}\text{C-NMR}$). Folgende Befunde beweisen den spezifischen und vollständigen (90 Atom-%) Einbau von ^{13}C in Position C-3 von **3**: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt die $^2J_{\text{H-C}}$ -Kopplung der H-Atome der CH_2 -Gruppe ($\delta = 4.0$) 6.2 Hz; ein zwischen den beiden Signalen des Dubletts liegender Peak, der von der CH_2 -Gruppe von unmarkiertem Material herrührt, er-

bringt ca. 10% der Gesamt- CH_2 -Signalfäche. In gleicher Weise ist das Signal des Vinyl-H-Atoms in **4** ($\delta = 5.66$) zu einem Dublett aufgespalten ($^2J_{\text{H-C}} = 3.7$ Hz). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des C-Atoms der markierten CO-Gruppe bei $\delta = 192.2$, das der CH_2 -Gruppe bei $\delta = 45.5$ ($J_{\text{H-C-C}} = 40.5$ Hz). Das Enol-C-Atom in **4** ergibt ein Signal bei $\delta = 171.5$. Das IR-Spektrum von unmarkiertem **3** zeigt zwei Carbonylbanden bei 1685 (C=O) und 1740 cm^{-1} (COOCH₃); im ^{13}C -markierten **3** ist die erste Bande nach 1650 cm^{-1} verschoben, die zweite ist unverändert^[5].



Unmarkiertes Benzoylketen **5** ließ sich durch Pyrolyse von unmarkiertem **3** (5 cm Quarzrohr, 700°C , 10^{-4} Torr) erzeugen. Das Pyrolysat konnte auf einer KBr-Platte bei 82 K eingefroren und IR-spektroskopisch untersucht werden; das Keten gibt sich durch eine scharfe Bande bei 2133 cm^{-1} zu erkennen, die beim Erwärmen der Probe auf 185 K verschwindet, da bei dieser Temperatur das Coprodukt Methanol mit dem Keten wieder zum Edukt reagiert, was durch Isolierung bestätigt wurde.

Bei Pyrolyse von markiertem **3** zeigt das Pyrolysat im IR-Spektrum *zwei* Ketenbanden (Intensitätsverhältnis ca. 55:45) bei 2133 und 2080 cm^{-1} ; demnach enthält die Ketencarbonylgruppe ungefähr 50% der ^{13}C -Markierung^[6]. Bei Erwärmen des Pyrolysats in Gegenwart von Methanol bildet sich der Ester **7**, in dem *beide* Carbonylgruppen markiert sind, wie z. B. an *vier* Carbonylbanden im IR- ($1650, 1685, 1710, 1740 \text{ cm}^{-1}$) und an *vier* Signalen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu erkennen ist; im letztgenannten röhren *zwei* Signale von der Keto- und *zwei* von der Enolform von **7** her^[7].

Unsere Befunde sprechen eindeutig für die thermische 1,3-Verschiebung der Phenylgruppe in einem Ketoketen (**5**↔**6**). Die Umlagerung erfordert eine beträchtliche Aktivierungsenergie, wie die Pyrolyse von **3** bei verschiedenen Temperaturen ergab. Bei $400^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr tritt noch *kein* ^{13}C -Scrambling auf, das Keten **5** ist das einzige Produkt. Bei 550°C hat etwa 50% Umlagerung stattgefunden (Verhältnis der IR-Banden bei 2133 und 2080 cm^{-1} ca. 2:1).

Zwar sind suprafaciale 1,3-Verschiebungen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch „verboten“^[8], doch sind sie in Ketenen wegen des Vorhandenseins orthogonaler p-Orbitale möglich. Es bleibt zu klären, welchen Einfluß die wandernde Gruppe R auf die Umlagerung [Gl. (a)] hat.

Eingegangen am 13. Juni 1984 [Z 883]

- [1] C. Wentrup, H.-W. Winter, G. Gross, K.-P. Netsch, G. Kollenz, W. Ott, A. G. Biedermann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 10.

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, K.-P. Netsch
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.