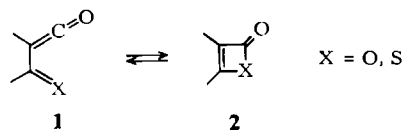


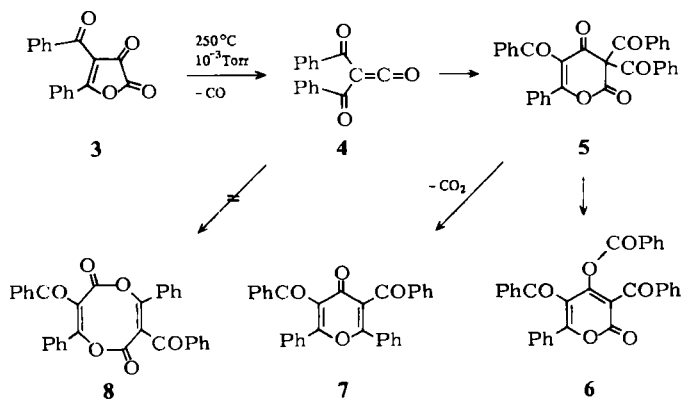
Acyl- und Thioacylketene: Synthese von 3-Benzoyl-4-phenylthiet-2-on**

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

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

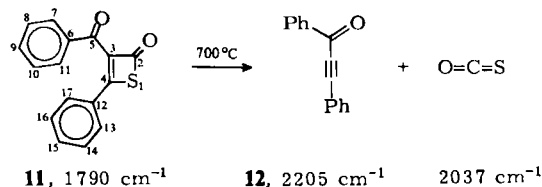
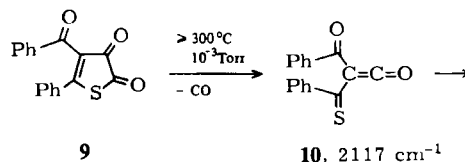


Wir haben jetzt die Gasphasenpyrolyse des Furandions 3 und des Thiophendions 9 untersucht. Die Pyrolyse von 3 (250°C/10⁻³ Torr) führte unter CO-Abspaltung zum Dibenzoylketen 4, das bei -196°C im IR-Spektrum eine starke Bande bei 2140 cm⁻¹ zeigt, die beim Erwärmen auf -75°C verschwindet. Bei Versuchen, 4 im präparativen Maßstab zu gewinnen, wurde nur das Dimer 6 und das γ -Pyrone 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 ($\geq 120^\circ\text{C}$) unter 1,3-Benzoyl-Verschiebung in 6 umwandelt. Thermische 1,3-Benzoylverschiebungen sind bekannt^[4].



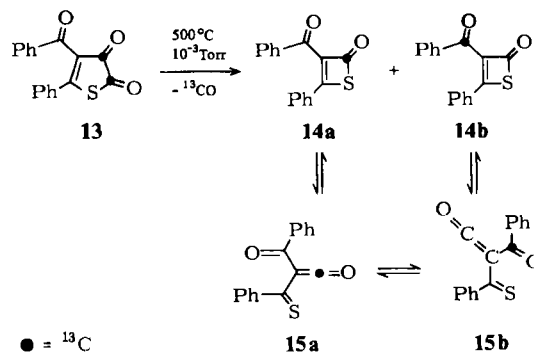
Das Thiophendion 9 ist thermisch stabiler als 3; es zersetzt sich erst ab 300°C/10⁻³ Torr, wobei eine Spezies entsteht, die im IR-Spektrum (-196°C) eine Bande bei 1790 cm⁻¹ aufweist. Bei 500°C/10⁻³ Torr ist die Zersetzung vollständig. Das Hauptprodukt zeigt im IR-Spektrum Banden bei 1790, 1630 und 1515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

bei 2117 cm⁻¹ ist dem Ketten 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(phenylethynyl)keten 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 Ketten 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 14a 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.



[*] 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.

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

Gasphase reversibel in das Keten **15** 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** \rightleftharpoons **2**, X=S).

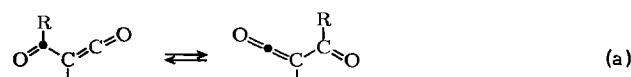
Eingegangen am 13. Juni 1984 [Z 882]

- [1] C. Wenstrup, 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** (Fp=183–184°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; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, –40°C): δ =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); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, –40°C): δ =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 ¹*J*- und ³*J*-Werte zugeordnet).
 [6] Die Befunde der massenspektrometrischen Untersuchung (Stoßaktivierung) von **13** und **14** sowie Phenyl(phenylethynyl)keten und OCS werden später zusammen mit Prof. A. Maquestiau und Dr. R. Flammang, Universität Mons, Belgien, mitgeteilt.
 [7] C. Wenstrup, K.-P. Netsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.

Die Ketoketen-Ketoketen-Umlagerung**

Von Curt Wenstrup* und Klaus-Peter Netsch

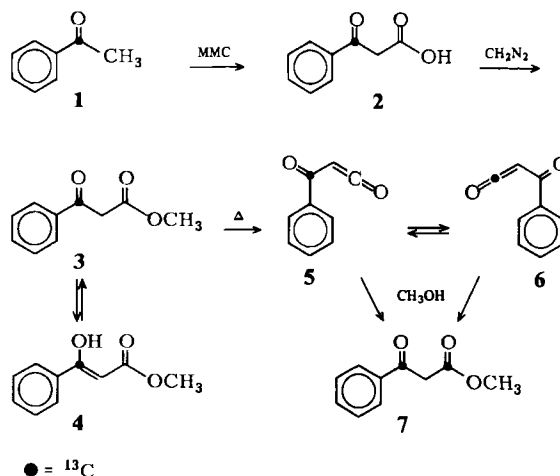
In der vorstehenden Zuschrift^[1] berichteten wir über Experimente, denen zufolge in Acylketenen ein eine 1,3-Verschiebung einer Phenylgruppe postuliert wurde [Gl. (a), R=Ph].



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 ¹³C-markiertes Benzoylketen untersucht.

Aus [Carbonyl-¹³C]Acetophenon **1**^[3] (90 Atom-% ¹³C) synthetisierten wir durch Umsetzung mit Methoxy(methoxycarbonyloxy)magnesium (MMC)^[4] (Dimethylformamid, 115°C, 1 h) [3-¹³C]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-, ¹³C-NMR). Folgende Befunde beweisen den spezifischen und vollständigen (90 Atom-%) Einbau von ¹³C in Position C-3 von **3**: Im ¹H-NMR-Spektrum beträgt die ²*J*_{C-H}-Kopplung der H-Atome der CH₂-Gruppe (δ =4.0) 6.2 Hz; ein zwischen den beiden Signalen des Dubletts liegender Peak, der von der CH₂-Gruppe von unmarkiertem Material herrührt, er-

bringt ca. 10% der Gesamt-CH₂-Signalfäche. In gleicher Weise ist das Signal des Vinyl-H-Atoms in **4** (δ =5.66) zu einem Dublett aufgespalten (²*J*_{C-H}=3.7 Hz). Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint das Signal des C-Atoms der markierten CO-Gruppe bei δ =192.2, das der CH₂-Gruppe bei δ =45.5 (*J*_{C-¹³C}=40.5 Hz). Das Enol-C-Atom in **4** ergibt ein Signal bei δ =171.5. Das IR-Spektrum von unmarkiertem **3** zeigt zwei Carbonylbanden bei 1685 (C=O) und 1740 cm⁻¹ (COOCH₃); im ¹³C-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 ¹³C-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 cm⁻¹) und an vier Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum zu erkennen ist; im letztgenannten rühren 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** \rightleftharpoons **6**). Die Umlagerung erfordert eine beträchtliche Aktivierungsenergie, wie die Pyrolyse von **3** bei verschiedenen Temperaturen ergab. Bei 400°C/10⁻⁴ Torr tritt noch kein ¹³C-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]

[*] Prof. Dr. C. Wenstrup, 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.

[1] C. Wenstrup, 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.