

Aktivierter Thiocarbonsäure-ester; 8¹. Herstellung von 2-Oxidithiocarbonsäure-estern aus Diazoketonen

Andrzej SAWLUK, Jürgen VOSS*

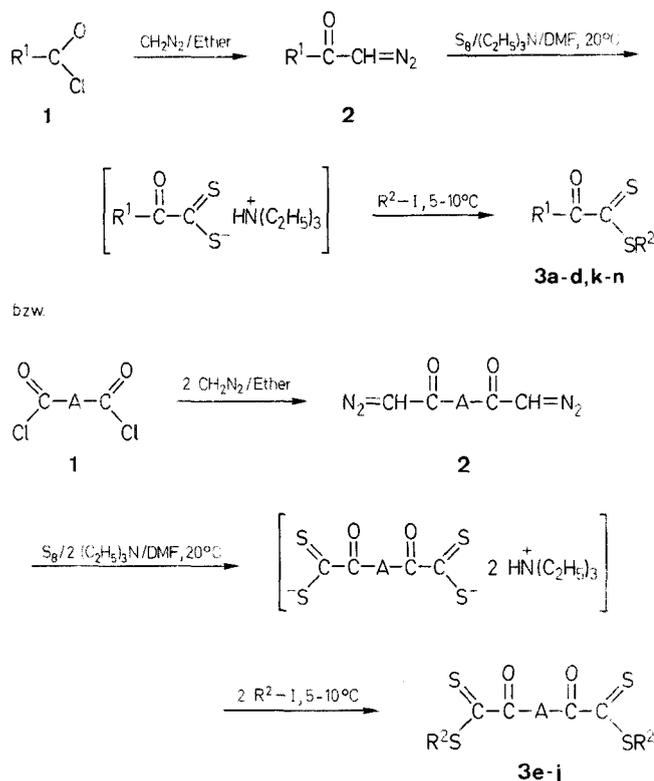
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, West Germany

Activated Thiocarboxylic Esters; 8. Preparation of 2-Oxidithiocarboxylic Esters from Diazoketones

Reaction of diazoketones, which are easily available from acid chlorides, with elemental sulfur in the presence of triethylamine, followed by alkylation yields alkyl 2-oxidithiocarboxylates.

Die erste Methode zur Herstellung von aromatischen 2-Oxidithiocarbonsäure-methylestern² (**3**, R¹ = Ar) ging von α -Haloketonen aus und ist (auch nach unseren Erfahrungen³) von großer Anwendungsbreite. Die α -Haloketone sind jedoch wegen ihrer stark tränenreizenden Wirkung teilweise unangenehm zu handhaben und insbesondere im Fall bifunktionaler Vertreter (vgl. Tabelle 1) nur aus kostspieligen⁴ Ketonen erhältlich. Der Methylester **3a** ist auch durch basen-induzierte Eliminierung von Ethen aus 2-Benzoyl-1-methyl-1,3-dithiolium-fluorosulfonat erhalten worden⁵.

Da wir für unsere ESR-spektroskopischen Untersuchungen eine größere Zahl speziell substituierter 2-Oxidithiocarbonsäure-ester benötigen, haben wir eine Methode gesucht, die von möglichst einfach zugänglichen Verbindungen ausgeht und haben gefunden, daß die aus Säurechloriden (**1**), und Diazomethan herstellbaren⁶⁻⁹ Diazomethyl-ketone (**2**) ähnlich wie α -Haloketone mit Triethylamin und Schwefel zu Triethylammonium-2-oxidithiocarboxylaten umgesetzt werden können. Die *in-situ*-Alkylierung dieser Salze liefert die Dithioester **3a-n** (Tabelle 1). Die Diazoketone **2** brauchen zu diesem Zweck nicht besonders gereinigt zu werden.



Formal wird bei unserer Methode das Cl-Atom in einem Säurechlorid unter C-C-Verknüpfung gegen die Dithiocarbonsäureester-Gruppe CS₂R ausgetauscht. Das Thiocarbonyl-C-Atom stammt dabei aus dem eingesetzten Diazomethan.

Wie Tabelle 1 zeigt, sind auch die Bis-dithioester **3e-j** mit akzeptablen Ausbeuten zugänglich. Aliphatische Diazoketone wie 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon⁸ sowie Diazoessigsäure-ethylester⁶ konnten nicht ohne weiteres in der gewünschten Weise umgesetzt werden, sondern wurden aus den Reaktionslösungen, in denen dünn-schicht-chromatographisch nur Spuren der erwarteten Dithioester nachzuweisen waren, unverändert zurückerhalten. Auch eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen (Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel, Erhöhung der Temperatur, Zusatz von Bortrifluorid-etherat oder Kupferbronze)¹⁰ führte hierbei nicht zum Erfolg. Überraschenderweise erhielten wir jedoch die gewünschten aliphatischen Vertreter **3l,m,n** leicht, als wir die Reaktion in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid durchführten¹¹. Auch die Umsetzung eines donator-substituierten Diazoketons **2k**, die unter den normalen Versuchsbedingungen sehr langsam und mit nur 14% Ausbeute abläuft, wird durch Calciumchlorid erheblich verbessert (77%).

Tabelle 1. 2-Oxidithiocarbonsäure-ester (**3**)

3	R ¹ bzw. A	R ²	Ausbeute ^a [%]	Schmp. [°C]	Farbe	Summenformel ^b bzw. Schmp. [°C] aus Lit.
a		CH ₃	63	32-33	dunkelrot	32-33 ²
b		CH ₃	42	75-76	rotbraun	C ₉ H ₇ NO ₃ S ₂ (241.3)
c		<i>i</i> -C ₃ H ₇	31	68-69	orange-gelb	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ S ₂ (269.3)
d		CH ₃	17	76-77	tiefviolett	C ₉ H ₇ NO ₃ S ₂ (241.3)
e		CH ₃	31	118-120	tiefviolett	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₄ (314.5)
f		C ₂ H ₅	30	80-81	ziegelrot	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S ₄ (342.5)
g		CH ₃	35	76-77	rot	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S ₄ (314.5)
h		C ₂ H ₅	30	59-60	rot	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S ₄ (342.5)
i		CH ₃	40	72-73	hellrot	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ S ₄ (370.6)
j		<i>i</i> -C ₃ H ₇	10	Öl	dunkelrot	C ₂₀ H ₂₆ O ₂ S ₄ (426.7)
k		CH ₃	77	28-29	ziegelrot	26-28 ²
l		CH ₃	64	Öl	rot	C ₇ H ₁₂ OS ₂ (176.3)
m		C ₂ H ₅	40	Öl	rot	C ₈ H ₁₄ OS ₂ (190.3)
n		CH ₃	41	Öl	rot	C ₅ H ₈ O ₂ S ₂ (164.2)

^a Ausbeute an analysenreinem Produkt.

^b Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C ± 0.37, H ± 0.10, N ± 0.04, S ± 0.25. Verbindung **3b** (S: -0.65) ließ sich nur schwer von anhaftenden Lösungsmittelresten befreien.

Tabelle 2. Spektrometrische Daten der Verbindungen 3

3	IR (KBr bzw. Film) ν [cm ⁻¹]	UV-Vis (CH ₃ OH) λ_{\max} [nm] (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃) ^a δ [ppm]
a	1660 (C=O); 1230 (C=S)	494 (1.56); 306 (3.73); 274 (3.74)	2.53 (s, 3H); 7.2 (m, 3H); 7.6 (m, 2H)
b	1675 (C=O); 1530, 1350(NO ₂); 1250 (C=S)	484 (1.85); 299 (3.81); 264 (3.86)	2.33 (s, 3H); 8.20 (m, 4H)
c	1680 (C=O); 1530, 1350(NO ₂); 1250 (C=S)	500 (1.69); 305 (3.67); 264 (3.70)	1.50 (d, 6H); 4.25 (sep, 1H); 8.1-8.4 (m, 4H)
d	1680 (C=O); 1530, 1350(NO ₂); 1240 (C=S)	557 (1.55); 351 (3.71); 238 (3.70)	2.75 (s, 3H); 7.5- 8.2 (m, 4H)
e	1680 (C=O); 1240 (C=S)	494 (2.03); 305 (3.87); 271 (3.87)	2.30 (s, 6H); 8.00 (m, 4H)
f	1680 (C=O); 1240 (C=S)	498 (2.12); 308 (4.05); 271 (4.06)	1.46 (t, 6H); 3.50 (q, 4H); 8.10 (s, 4H)
g	1670 (C=O); 1210 (C=S)	497 (2.00); 309 (3.81)	2.33 (s, 6H); 7.4- 8.3 (m, 4H)
h	1670 (C=O); 1210 (C=S)	499 (1.97); 311 (3.95)	1.45 (t, 6H); 3.45 (q, 4H); 7.26 (t, 1H); 8.17 (dd, 2H); 8.47 (m, 1H)
i	1670 (C=O); 1240 (C=S)	496 (1.85); 309 (4.28); 259 (4.38)	1.35 (s, 9H); 2.85 (s, 6H); 8.25 (s, 3H)
j	1670 (C=O); 1240 (C=S)	500 (2.02); 312 (3.99)	1.35 (s, 9H); 1.52 (d, 12H); 4.25 (sep, 2H); 8.20 (s, 1H); 8.25 (s, 2H)
k	1660 (C=O); 1260 (C=S); 1030 (C-O)	496 (1.67); 297 (4.55)	2.75 (s, 3H); 3.80 (s, 3H); 6.73 (d, 2H); 7.72 (d, 2H)
l	1690 (C=O); 1160 (C=S)	478 (1.47); 314 (3.48); 305 (3.70); 265 (3.58)	1.28 (s, 9H); 2.75 (s, 3H)
m	1690 (C=O); 1150 (C=S)	486 (1.42); 324 (3.55); 316 (3.56); 306 (3.58)	1.32 (s, 9H); 1.52 (t, 3H); 2.82 (q, 2H)
n	1740, 1750(C=O); 1260 (C=S)	499 (0.91); 326 (3.50)	1.43 (t, 3H); 2.73 (s, 3H); 4.44 (q, 2H)

^a Die Spektren der Verbindungen 3a, e, f, g wurden bei 60 MHz, die übrigen bei 270 MHz aufgenommen.

Alkyl 2-Oxodithiocarboxylate (3); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Dithioester 3a-j: Ein Gemisch von Diazoketon 2 (0.1 mol für 3a-d; 0.05 mol für 3e-j), Schwefel (9.6 g, 0.3 mol) und Triethylamin (30.3 g, 0.3 mol) in trockenem Dimethylformamid (160 ml) wird 16-20 h bei 20°C gerührt. Danach gibt man unter Kühlung auf 5-10°C das Alkyljodid (0.15 mol) zu, rührt noch 2 h bei 20°C und gießt das Gemisch in Eiswasser (250 ml). Das so erhaltene Gemisch wird mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und mit Chloroform (3 × 100 ml) extrahiert. Der Chloroform-Extrakt wird zur vollständigen Entfernung von Dimethylformamid sorgfältig mit Wasser (5 × 100 ml) gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird zweimal über eine Kieselsäure-Säule chromatographiert (Chloroform als Eluens, für 3e und 3j zuerst Chloroform, dann Dichlormethan). Das so erhaltene Produkt 3 wird gegebenenfalls zur weiteren Reinigung aus Dichlormethan/Hexan (bei 3b und 3c aus reinem Hexan) umkristallisiert.

Dithioester 3k-n: Ein Gemisch von Diazoketon 2 bzw. Ethyldiazoacetat (0.1 mol), Schwefel (9.6 g, 0.3 mol), Triethylamin (30.3 g, 0.3 mol) und wasserfreiem Calciumchlorid (5.6 g, 0.05 mol) in trockenem Dimethylformamid (100 ml) wird 2-10 h bei 20°C gerührt. Weitere Verarbeitung des Gemisches wie oben beschrieben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen und den Chemischen Werken Hüls AG für die Überlassung von 5-t-Butylisophthalsäure. A.S. ist der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium zu Dank verpflichtet.

Eingang: 3. Februar 1986
(geänderte Fassung: 25. April 1986)

- Mitteilung: Adiwidjaja, G., Günther, H., Voss, J. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 563.
- Mayer, R., Viola, H., Hopf, B. *Z. Chemie* **1978**, 18, 90.
- Günther, H., *Dissertation*, Universität Hamburg, **1980**.
Sawluk, A., *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, **1982**.
- Katalogpreise: 1,4-Diacetylbenzol ~300 DM/mol, Terephthalsäure-dichlorid ~20 DM/mol; 1,3-Diacetylbenzol ~800 DM/mol, Isophthalsäure-dichlorid ~30 DM/mol.
- Vedejs, E., Arnost, M.J., Dolphin, J.M., Eustach, J. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2601.
- Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Aufl., Berlin, 1976, S. 677.
- Ruggli, P., Knecht, K. *Helv. Chim. Acta* **1944**, 27, 1108.
- Newman, M.S., Beal, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1506.
Wiberg, K.B., Hutton, T.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5367.
- Blades, C.E., Wilds, A.L. *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1013.
- Weygand, F., Bestmann, H.J. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 535.
- Kirby, G.W., Lochead, A.W., Sheldrake, G.N. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 922, haben beobachtet, daß die baseninduzierte Spaltung von Bunte-Salzen, R-CH₂-S-SO₃Na, zu den (instabilen) Thioaldehyden R-CHS durch Calciumchlorid begünstigt wird. Die von den Autoren angegebene Erklärung, Ausfällung des abgespaltenen Sulfits als Calciumsalz, kann für unsere Reaktion nicht zutreffen. Wir nehmen eine Aktivierung des Diazoketons oder Schwefels an, da unter den basischen Reaktionsbedingungen eine intermediäre Bildung des Chloroketons⁶ unwahrscheinlich ist.