

Lichtinduzierte Reaktionen des Thiophosgens mit Alkenen¹⁾

Hans Gotthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Karlstraße 23

Eingegangen am 25. Februar 1974

Thiophosgen vereinigt sich bei Belichtung ($\lambda > 4550 \text{ \AA}$), vermutlich im $^3(n, \pi^*)$ -Zustand, mit Tetramethyläthylen unter Bildung des Dichlorthietans **1**, das leicht zum β -Thiollacton **2** hydrolysiert. Die lichtinduzierte Addition des Thiophosgens an 2-Methyl-2-buten erfolgt regiospezifisch zum Thietan **4** und einer offenkettigen Verbindung **5** im 78:22-Verhältnis. Die analoge Umsetzung mit Tetramethylallen liefert eine 42:58-Mischung aus **9** und **10**. Die Dichlorthietane **4** bzw. **9** unterliegen auf der Kieselgelplatte einer raschen Hydrolyse zu **6** bzw. **11**. **10** wird unter diesen Bedingungen in das Thiolformiat **12** übergeführt. Mit Lithiumaluminiumhydrid werden **4** bzw. **5** zu **7** bzw. **8** dechloriert. Alle neuen Verbindungen werden durch spektroskopische Daten charakterisiert.

Light-induced Reactions of Thiophosgene with Alkenes¹⁾

Thiophosgene combines under the influence of light ($\lambda > 4550 \text{ \AA}$), presumably in its $^3(n, \pi^*)$ -state, with tetramethylethylene to produce the dichlorothietane **1**, which easily hydrolyzes to give the β -thiollactone **2**. The light-induced addition of thiophosgene to 2-methyl-2-butene yields the thietane **4** and the open-chain compound **5** regiospecifically in a 78:22 ratio. The analogous reaction with tetramethylallene leads to a 42:58 mixture of **9** and **10**. The dichlorothietanes **4** and **9** undergo a rapid hydrolysis on silica gel to produce **6** and **11**, respectively. Under these conditions **10** yields the thiolformate **12**. With lithium aluminium hydride **4** and **5** are dechlorated to **7** and **8**, respectively. All new compounds were characterized by spectroscopic data.

Jüngst berichteten wir über die Stereo- und Regiospezifität der Photocycloadditionen von Diaryl-thionen an CC-Doppelbindungen^{2,3)}. Diese präparativ und mechanistisch interessanten Reaktionen bieten wohl den zur Zeit besten Syntheseweg in die Thietan- und 1,4-Dithian-Reihe. Wie unlängst gezeigt wurde, reagieren auch Thioncarbonate bei $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit Alkenen unter Thietan-Bildung⁴⁾.

Obwohl die photochemische Dimerisierung des Thiophosgens und die thermische Rückspaltung des dabei gebildeten Tetrachlor-1,3-dithietans schon seit vielen Jahrzehnten bekannt sind⁵⁻⁷⁾, wurde von anderen Autoren über lichtinduzierte intermolekulare Reaktionen des Thiophosgens mit ungesättigten Systemen noch nicht berichtet. Die folgende Mitteilung beinhaltet einige erste Ergebnisse auf diesem Gebiet.

¹⁾ H. Gotthardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1221.

²⁾ H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **105**, 2008 (1972).

³⁾ H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **107**, 1856 (1974), und dort zitierte Literatur.

⁴⁾ H. Gotthardt und M. Listl, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2849.

⁵⁾ B. Rathke, *Liebigs Ann. Chem.* **167**, 195 (1873).

⁶⁾ A. Schönberg und A. Stephenson, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **66**, 567 (1933).

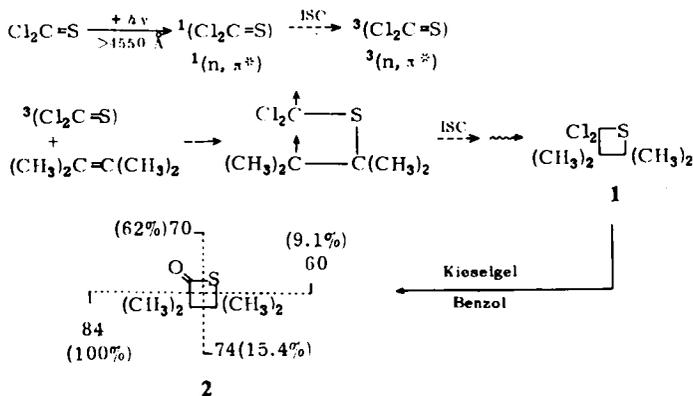
⁷⁾ J. I. Jones, W. Kynaston und J. L. Hales, *J. Chem. Soc.* **1957**, 614.

A. Photocycloaddition von Thiophosgen an 2,3-Dimethyl-2-buten

Die benzolische Lösung des Thiophosgens zeigt im Elektronenspektrum den überlappungsverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 468 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 13 \text{ Liter}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Durch Belichtung mit einem Quecksilber-Mitteldruckbrenner unter Verwendung eines Natriumchromat-Filters gelingt deshalb eine selektive Anregung des Thiophosgens in den $^1(n, \pi^*)$ -Zustand. Die internen Schweratomeffekte der Chloratome und des Schwefels lassen einen raschen Spinsystemwechsel (Intersystem crossing = ISC) vom Singulett- n, π^* - in den Triplett- n, π^* -Zustand erwarten. Letzterer Anregungszustand besitzt eine Triplettenergie von 43 kcal/mol⁸⁾.

Die internen Schweratomeffekte sind im Falle des Thiophosgens dokumentiert. Die dadurch verursachte erhöhte Spin-Bahn-Kopplung ist verantwortlich für die Lockerung des strengen Spinverbots bei der direkten Singulett-Triplett-Anregung im Thiophosgen. So entspricht beispielsweise die mit sehr kleiner Intensität in der Gasphase noch zu beobachtende Absorptionsbande bei 549.6 nm dem $n \rightarrow ^3\pi^*$ -Elektronenübergang⁹⁾.

Da elektronisch angeregte Moleküle im Triplettzustand meistens eine höhere Lebensdauer aufweisen als im zugehörigen Singulettzustand, erwarten wir für photoangeregtes Thiophosgen im Triplettzustand eine besondere Eignung für intermolekulare Reaktionen.



Setzte man die entgaste benzolische Lösung aus Thiophosgen (0.126 M) und 2,3-Dimethyl-2-buten (0.244 M) dem Licht der Wellenlänge größer als 4550 Å aus, so gelangte man nach destillativer Aufarbeitung zu 51% öligem 2,2-Dichlor-3,3,4,4-tetramethylthietan (1), einer sehr hydrolyseempfindlichen Verbindung. Schon beim Behandeln mit Benzol auf der Kieselgelplatte kam es zur hydrolytischen Spaltung der Chlor-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung des kristallinen, campherartig riechenden Tetramethyl- β -thiollactons 2. Im Protonenresonanzspektrum zeigte das Addukt 1 die vier Methylgruppen als zwei Singulett bei $\tau = 8.60$ und 8.46, 2 dagegen bei $\tau = 8.71$ und 8.36. Im Massenspektrometer spaltete der 4-Ring von 2 in den im Formelbild skizzierten Richtungen; vor allem die Peaks bei m/e 84 (100%, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 74 (15.4%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), 70 (62%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{S}$) und 60 (9.1%, COS) sind in Ein-

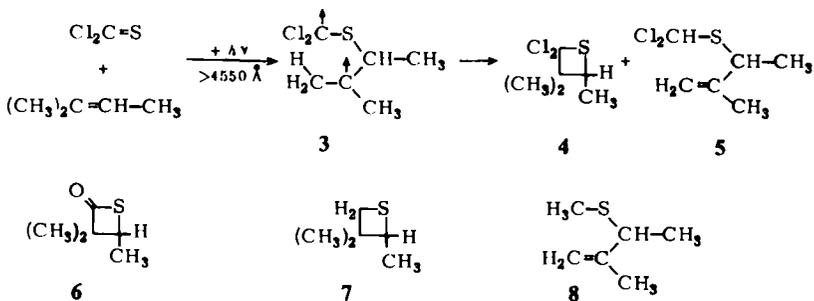
⁸⁾ L. Burnelle, J. Chem. Phys. 24, 620 (1956).

⁹⁾ K.-T. Huang und J. R. Lombardi, J. Chem. Phys. 53, 460 (1970).

klang mit der β -Thiollacton-Formel **2**. Als Besonderheit bot das Infrarotspektrum von **2** eine aufgespaltene Carbonyl-Streckschwingung bei 1757 und 1721 cm^{-1} . Für diese Kopplungsaufspaltung machen wir eine *Fermi*-Resonanz mit der ersten Oberschwingung der Grundfrequenz bei 872 cm^{-1} verantwortlich.

B. Regiospezifische Photoaddition des Thiophosgens an 2-Methyl-2-buten und an Tetramethylallen

Um eine Aussage über die Regioselektivität dieser Photoaddition machen zu können, setzten wir Thiophosgen mit einer Verbindung mit unsymmetrisch substituierter CC-Doppelbindung um. So vereinigte sich beispielsweise photoangeregtes Thiophosgen mit 2-Methyl-2-buten regiospezifisch zu einer 78:22-Mischung, bestehend aus dem Dichlor-thietan **4** und dem ringoffenen Thioäther **5**. Wie ein Dunkelversuch lehrte, wird **5** unter den Versuchsbedingungen auf thermischem Wege *nicht* gebildet. Wir nehmen deshalb an, daß sowohl das Thietan **4** als auch die ringoffene Verbindung **5** einer gemeinsamen, nämlich der energetisch günstigsten biradikalischen Triplett-Zwischenstufe vom Typ **3**, mit zwei tertiären radikalischen Zentren, entstammen. Nach Spinumkehr könnte zum Beispiel **3** durch Bindungsbildung zwischen den beiden radikalischen Kohlenstoffatomen in das Thietan **4** übergehen oder durch intramolekulare Wasserstoff-Übertragung den Thioäther **5** bilden. Das Dichlorthietan **4** zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CCl_4 eine Methylgruppe zum Dublett bei $\tau = 8.60$ und ein tertiäres Proton zum Quartett bei 6.25 aufgespalten mit einer gemeinsamen Vicinalkopplung von $J = 6.8$ Hz. Die beiden geminalen Methylgruppen erschienen bei $\tau = 8.60$ als Singulett, das auch in benzolischer Lösung scharf erhalten blieb. Wie **1** erleidet auch **4** beim Behandeln auf der Kieselgelplatte mit Benzol hydrolytische Spaltung zum β -Thiollacton **6**, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die beiden geminalen Methylgruppen jetzt als zwei separierte, scharfe Singulett bei $\tau = 8.77$ und 8.63 aufweist.

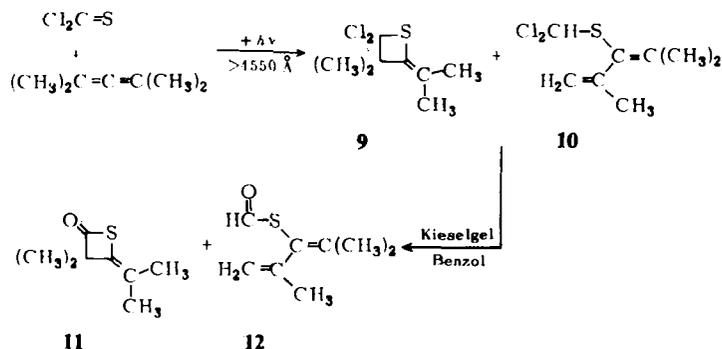


Aber erst die Überführung von **4** in **7** durch Dechlorierung mit Lithiumaluminiumhydrid erlaubte eine korrekte Aussage über die Additionsrichtung des unsymmetrisch substituierten Olefins im Thietan **4**. So erzielte man durch Behandlung der oben erhaltenen Mischung aus **4** und **5** mit 0.59 Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther eine selektive Dechlorierung von **4**. Die destillative Trennung erbrachte neben unverändertem **5** das leichtflüchtige Thietan **7**. **7** zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die beiden geminalen Methylgruppen als zwei scharfe Singulett bei $\tau = 8.83$ und 8.81, die 2-Methylgruppe als Dublett bei 8.78, den tertiären Wasserstoff am

Chiralitätszentrum als doppeltes Quartett bei 6.63 und 6.56 mit einer gemeinsamen Kopplungskonstante von $J = 7.0$ Hz sowie die beiden Geminalprotonen als AB-Spektrum bei 7.39 und 7.11 mit $J = 8.87$ Hz. Beweisend für die 3-Stellung der beiden geminalen Methylene in **7** sind nicht nur die beobachteten Kopplungsaufspaltungen der Thietan-Wasserstoffe, sondern auch die Fragment-Ionen im Massenspektrum bei m/e 60 (100%, $M^+ - C_4H_8$) und 56 (28.6%, $M^+ - C_2H_4S$).

Auch die vorgeschlagene offenkettige Thioäther-Formel **5** ist mit spektroskopischen Daten in Übereinstimmung. Schon die Anwesenheit der infraroten $C=C$ -Streckschwingung bei 1640 sowie die out-of-plane-Deformationsschwingung zweier geminaler, olefinischer Protonen bei 902 cm^{-1} sprachen für das Strukturelement einer isolierten, endständigen CC -Doppelbindung. Im Kernresonanzspektrum von **5** erschienen die Signale der Methylgruppe am gesättigten Kohlenstoff und die des benachbarten tertiären Protons als Dublett und Quartett bei $\tau = 8.61$ bzw. 6.21 mit einer Vicinalkopplung von $J = 7.0$ Hz. Das Methyl-Signal der Isopropenylgruppe war durch die Allylkopplung zum Dublett bei 8.19 und das Signal der beiden olefinischen Wasserstoffe zum zentrierten Multipllett bei 5.07 aufgespalten; das scharfe Singulett bei 3.63 wurde vom Proton der Dichlormethylgruppe verursacht. Schließlich lieferte die Behandlung der Mischung aus **4** und **5** mit 2.4 Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid neben **7** noch das Reduktionsprodukt **8**. Letzteres zeigte im Kernresonanzspektrum unter anderem die Methylthiogruppe als scharfes Singulett bei $\tau = 8.16$.

Auch die Photoaddition von Thiophosgen an die kumulierte Doppelbindung im 2,4-Dimethyl-2,3-pentadien erfolgte regiospezifisch unter Bildung von 89% eines öligen Gemisches, das die Addukte **9** und **10** im 42:58-Verhältnis enthielt.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** zeigte die vier Methylgruppen als drei Singulets bei $\tau = 8.56$, 8.39 und 8.25 mit dem Integralverhältnis 3:6:3. **10** bot im Kernresonanzspektrum zwei Methylgruppen als zwei Singulets bei $\tau = 8.13$ und 7.98, eine weitere Methylgruppe war durch die Allylkopplung zum zentrierten Multipllett bei 8.10 aufgespalten, zwei olefinische Protonen erschienen als zwei zentrierte Multiplletts bei 5.17 und 4.86 und der Wasserstoff der Dichlormethylgruppe als Singulett bei 3.57. Da die Auftrennung des öligen Gemisches an der leichten Zersetzlichkeit der Komponenten scheiterte, nahm man eine hydrolytische Spaltung auf der Kieselgelplatte in **11** und **12** vor. Jetzt erzielte man auch eine glatte gaschromatographische Trennung in die reinen Kompo-

nennten **11** und **12**. Im Vergleich zu **9** zeigte **11** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die vier Methyle als drei Singulets bei $\tau = 8.56, 8.29$ und 8.23 jetzt im 6:3:3-Flächenverhältnis. Die infrarote Carbonyl-Valenzschwingung in **11** ist aufgespalten in zwei Absorptionen bei 1820 und 1785 cm^{-1} . Diese Kopplungsaufspaltung geht vermutlich auf das Konto einer *Fermi*-Resonanz unter Beteiligung des ersten Obertons der Bande bei 908 cm^{-1} . Im Massenspektrum spricht der Peak bei $m/e = 86$ (23.6%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) für die in Formel **11** angenommene 4-Stellung der Isopropylidengruppe. Das Kernresonanzspektrum des offenkettigen Esters **12** bot als Besonderheit den Thioformiat-Wasserstoff als scharfes Singulett bei sehr tiefem Feld ($\tau = 0.03$). Im Infrarotspektrum von **12** befanden sich neben der Estercarbonylschwingung bei 1680 noch zwei $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen bei 1635 und 1623 sowie die out-of-plane-Deformationsschwingung zweier geminaler, olefinischer Protonen bei 900 cm^{-1} .

Die photochemische Bildung der beiden offenkettigen 1:1-Addukte **5** und **10** findet eine Parallele im thermischen Verhalten von Thiobenzophenon und Fluorenthion gegenüber Tetramethylallen¹⁰.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danke ich für freundliche Förderung. Mein Dank gilt Frau *M. Listl* für die Mithilfe bei den Versuchen. Für die Aufnahme der IR- und Massenspektren sowie für die Durchführung der Mikroanalysen danke ich den Herren *H. Huber, R. Seidl, H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60 (Tetramethylsilan als innerer Standard); Massenspektren: AEI MS 902-Gerät, 70 eV.

Das für die Bestrahlungen verwendete Benzol reinigte man durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) und verdrängte den gelösten Luftsauerstoff durch Reinstickstoff. Die eingesetzten Olefine sowie das käufliche Thiophosgen wurden frisch destilliert. Die Belichtungsansätze wurden im Duranrohr (60 cm, \varnothing 2.5 cm) nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.001 Torr entgast und i. Hochvak. abgeschmolzen. Als Strahlungsquelle diente ein Hanovia 450 W Quecksilber-Mitteldruckbrenner. Den störenden kurzwelligen Lichtanteil absorbierte man mit einem Solidex-Filter sowie einer Lösung aus 6.48 g Na_2CrO_4 und 10.0 g Na_2CO_3 in 1000 ml Wasser (Schichtdicke $d = 0.5$ cm).

2,2-Dichlor-3,3,4,4-tetramethylthietan (1): Die Mischung aus 1.00 ml (13.1 mmol) Thiophosgen, 3.00 ml (25.4 mmol) *2,3-Dimethyl-2-buten* und 100 ml Benzol bestrahlte man 111 h und engte die hellgelbe Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß bei 15 Torr ein. Die Vak.-Destillation des öligen Rückstandes erbrachte bis 85°C (Bad)/1 Torr 1.34 g (51%) blaßgelbes Öl, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Absorptionen des 1:1-Addukts **1** noch ein paar schwache Signale im aliphatischen Bereich aufwies. Man analysierte die erneut bei $50-60^\circ\text{C}$ (Bad)/1 Torr übergehende Fraktion. An der Luft färbt sich **1** rasch dunkel.

IR (Film): 2995 (CH), 2958 (CH), 2920 (CH), 2880 (CH), 2860 (CH), 1112 (C-S), starke Banden bei 870, 814, 744 cm^{-1} . -- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.60$ (s, 2 CH_3), 8.46 (s, 2 CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{S}$ (199.1) Ber. C 42.22 H 6.07 Gef. C 41.28 H 5.72

¹⁰ *H. Gotthardt, Chem. Ber.* **105**, 2004 (1972).

3,3,4,4-Tetramethyl-2-thietanon (2): Zur Hydrolyse trug man 0.602 g (3.03 mmol) **1** mit Benzol auf zwei Dickschichtplatten (2 mm Kieselgel PF₂₅₄ + 366, Merck) auf und entwickelte mit Benzol/5% Essigester. Elution der Hauptbande mit Äther lieferte 0.214 g (49%) leichtflüchtige, campherartig riechende, farblose Quader mit Schmp. 64–66°C. Nach dreimaliger Sublimation bei 50°C/12 Torr schmolz **2** bei 66–68.5°C.

IR (KBr): 2990 (CH), 2980 (CH), 2960 (CH), 2920 (CH), 2880 (CH), 2860 (CH), 1757 (C=O), 1721 (C=O), starke Bande bei 872 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.71 (s, 2 CH₃), 8.36 (s, 2 CH₃). – MS: *m/e* = 147 (0.2%), 146 (0.2%), 145 (0.2%), 144 (2.7%, M⁺), 116 (1.7%, M⁺–CO), 101 (2.6%), 85 (7.3%), 84 (100%, M⁺–COS), 83 (4.6%), 76 (1.5%), 75 (4.1%), 74 (15.4%, M⁺–C₄H₆O), 71 (3.2%), 70 (62%, M⁺–C₃H₆S), 69 (95%), 67 (8.6%), 62 (0.7%), 61 (3.4%), 60 (9.1%, COS), 59 (30%), 57 (10%), 56 (9.5%), 55 (16%), 53 (7.7%), 47 (2.5%), 45 (4.2%), 44 (3.4%), 43 (9.1%), 42 (37%), 41 (77%), 40 (8%), 39 (36%), 38 (3.1%), 34 (2%), 32 (33%).

C₇H₁₂OS (144.2) Ber. C 58.29 H 8.39 S 22.23 Gef. C 58.42 H 8.31 S 22.17

2,2-Dichlor-3,3,4-trimethylthietan (4) und 3-Dichlormethylthio-2-methyl-1-buten (5): 110stdg. Belichtung von 2.00 ml (26.2 mmol) Thiophosgen, 6.00 ml (55.5 mmol) 2-Methyl-2-buten und 200 ml Benzol in zwei Duranrohren ergab eine blaßorangefarbene Lösung, die unter Wasserabschluß bei 15 Torr eingengt wurde. Der ölige Rückstand lieferte bei 70–130°C (Bad)/12 Torr 2.10 g (43%) rotstichiges Öl, das die Addukte **4** und **5** im 78:22-Verhältnis enthält (¹H-NMR-Analyse). Nach einer zweiten Destillation wurde die bei 40–60°C (Bad)/1.5 Torr übergende Fraktion analysiert. Versuche zur Trennung der beiden Produkte durch GC oder PSC scheiterten an ihrer leichten Zersetzlichkeit.

C₆H₁₀Cl₂S (185.1) Ber. C 38.93 H 5.45 S 17.32 Gef. C 38.86 H 5.38 S 17.66

4: ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.60 (d, *J* = 6.8 Hz, CH₃), 8.60 (s, 2 CH₃), 6.25 (q, *J* = 6.8 Hz, CH). In Benzol: τ = 8.92 (d, *J* = 6.8 Hz, CH₃), 8.77 (s, 2 CH₃).

Dechlorierung mit Lithiumaluminiumhydrid

a) Überführung von 4 in 2,3,3-Trimethylthietan (7) und Isolierung von 5: Zur gerührten Suspension aus 0.172 g (4.54 mmol) Lithiumaluminiumhydrid und 20 ml wasserfreiem Äther ließ man unter Rückflußerhitzen langsam 1.43 g (7.73 mmol) oben erhaltener Mischung aus **4** und **5** in 10 ml Äther tropfen und erwärmte noch eine weitere h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit 10proz. Ammoniumchlorid-Lösung machte man mit verd. Natronlauge alkalisch, trennte die Ätherphase ab und schüttelte mit Äther nach. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Normaldruck über eine kleine Kolonne eingengt. Fraktionierte Vak.-Destillation des Rückstands (Kühlung der Vorlage mit flüssigem Stickstoff) erbrachte bei 50–80°C (Bad)/90–45 Torr eine farblose Flüssigkeit, die noch Äther enthält. Erneute Fraktionierung unter Normaldruck bei 50–60°C (Bad) lieferte 0.226 g (25%) **7**. Die weitere Destillation des Ätherphasenrückstands unter stärker vermindertem Druck ergab schließlich bei 35–70°C (Bad)/0.25 Torr 0.285 g (20%) öliges **5**.

5: IR (Film): 3075 (CH), 2970 (CH), 2922 (CH), 2865 (CH), 1640 (C=C), 902 (=CH₂ Wagging), 775 (CCl), 735 cm⁻¹ (CCl). – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.61 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 8.19 (d, *J* = 1 Hz, CH₃), 6.21 (q, *J* = 7.0 Hz, CH), 5.07 (mc, *J* = 1 Hz, =CH₂), 3.63 (s, CHCl₂).

7: ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.83 (s, CH₃), 8.81 (s, CH₃), 8.78 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 7.39, 7.11 (AB, *J* = 8.87 Hz, CH₂), 6.63, 6.56 (2q, *J* = 7.0 Hz, CH). – MS: *m/e* = 118 (4%), 117

(5%), 116 (63%, M⁺), 101 (15.5%, M⁺-CH₃), 71 (2%), 70 (33%, M⁺-CH₂S), 69 (14%), 68 (12%), 67 (6%), 62 (6%), 61 (26%), 60 (100%, M⁺-C₄H₈), 57 (7.5%), 56 (28.6%, M⁺-C₂H₄S), 55 (38%), 32 (34%).

b) *Überführung von 5 in 2-Methyl-3-methylthio-1-buten (8) und von 4 in 7*: 0.500 g (2.70 mmol) Gemisch aus 4 und 5 in 5 ml absol. Äther setzte man, wie unter a) beschrieben, mit 0.250 g (6.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml wasserfreiem Äther um. Die destillative Aufarbeitung unter Normaldruck erbrachte bei 95–125°C (Bad) 64.2 mg farblose, nach Thiolen riechende Flüssigkeit, die 7 und 8 im 24:76-Verhältnis enthielt (¹H-NMR-Analyse). Das leichtflüchtige 7 war also zum Teil mit dem Äther abdestilliert.

8: ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.73 (d, J = 7.5 Hz, CH₃), 8.27 (mc, J ≈ 1 Hz, CH₃), 8.16 (s, SCH₃), 6.92 (q mit m-Feinstruktur, J = 7.5 Hz, CH), 5.28 (mc, J ≈ 1 Hz, =CH₂). Einstrahlung bei τ = 5.28 ergab für das CH₃-Signal ein scharfes s bei 8.27.

3,3,4-Trimethyl-2-thietanon (6): 0.644 g (enthält 2.71 mmol 4) oben erhaltener 78:22-Mischung aus 4 und 5 unterwarf man, wie bei 2 beschrieben, der Hydrolyse. Elution der oberen Hauptbande ergab 0.249 g (71%) 6 als farbloses, aromatisch riechendes Öl, das bei 45–75°C (Bad)/14 Torr destillierte.

IR (Film): 1774 (C=O), 1740 (C=O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.77 (s, CH₃), 8.63 (s, CH₃), 8.48 (d, J = 6.8 Hz, CH₃), 6.65 (q, J = 6.8 Hz, CH). — MS: m/e = 132 (0.7%), 131 (1%), 130 (7%, M⁺), 88 (2.9%), 87 (5.6%), 74 (8%), 71 (8.2%), 70 (100%), 69 (13.6%), 61 (9%), 60 (22%), 59 (24%), 56 (3.7%), 55 (62%), 53 (9%), 47 (3%), 46 (8%), 45 (33%), 44 (15.6%), 43 (64%), 42 (43%), 41 (36%), 40 (4.2%), 39 (21%), 34 (2.3%), 32 (33%), 31 (20%).

2,2-Dichlor-4-isopropyliden-3,3-dimethylthietan (9) und 3-Dichlormethylthio-2,4-dimethyl-1,3-pentadien (10): Nach 100stdg. Belichtung von 1.00 ml (13.1 mmol) Thiophosgen, 3.00 ml (22.4 mmol) Tetramethylallen und 200 ml Benzol engte man bei 12 Torr ein. Destillation des Rückstands bei 45–90°C (Bad)/1 Torr lieferte 2.46 g (89%) rotstichiges Öl, das die Addukte 9 und 10 im 42:58-Verhältnis enthielt (¹H-NMR-Analyse). Nach erneuter Destillation wurde die bei 60–70°C (Bad)/1 Torr übergehende Fraktion analysiert.

C₈H₁₂Cl₂S (211.2) Ber. C 45.51 H 5.73 S 15.19 Gef. C 46.03 H 5.77 S 15.34

Auch hier scheiterten die Trennungsversuche an der leichten Zersetzlichkeit des öligen Gemisches.

9: ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.56 (s, CH₃), 8.39 (s, 2 CH₃), 8.25 (s, CH₃).

10: ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.13 (s, CH₃), 8.10 (mc, J ≈ 1 Hz, CH₃), 7.98 (s, CH₃), 5.17 (mc, =CH), 4.86 (mc, =CH), 3.57 (s, Cl₂CH).

Überführung von 9 in 4-Isopropyliden-3,3-dimethyl-2-thietanon (11) und von 10 in Thioameisensäure-S-(1-isopropyliden-2-methylallylester) (12): 1.00 g oben erhaltener 9 + 10-Mischung wurde zur Hydrolyse auf drei Kieselgelplatten mit Benzol/5% Essigester entwickelt und das gesamte Material oberhalb der Startlinie eluiert. Destillation bei 47–65°C (Bad)/1 Torr erbrachte 0.607 g (82%) öliges Gemisch aus 11 und 12, das man analysierte.

C₈H₁₂OS (156.3) Ber. C 61.50 H 7.74 S 20.52 Gef. C 62.23 H 7.78 S 19.98

Durch GC-Trennung mit dem Autoprep (6 m Apiezon L, H₂-Trärgas, 90°C) wurden 11 und 12 rein erhalten.

11: IR (Film): 2965 (CH), 2922 (CH), 2908 (CH), 2860 (CH), 1820 (C=O), 1785 (C=O), 1680 (C=C), 1090 (C-S?), starke Banden bei 1004, 908, 867, 848, 694 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.56$ (s, 2 CH_3), 8.29 (s, CH_3), 8.23 (s, CH_3). — MS: $m/e = 158$ (5.3%), 157 (9.5%), 156 (100%, M^+), 128 (16%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 119 (17%), 117 (20.5%), 113 (20.5%), 97 (4.2%), 96 (31.5%, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 95 (12.6%), 88 (5.1%), 87 (1.7%), 86 (23.6%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$), 85 (23.7%), 81 (72%), 79 (16.6%), 71 (16.6%), 70 (8.8%), 67 (11%), 60 (3.9%), 59 (12.6%), 55 (12.3%), 53 (16.6%), 45 (17.3%), 44 (15.8%), 43 (31.5%), 41 (27.4%), 39 (26.8%), 36 (9.8%), 34 (1.75%), 32 (36.3%), 31 (6.5%), 29 (7.1%).

12: IR (Film): 3082 (=CH), 2970 (CH), 2940 (CH), 2917 (CH), 2850 (CH), 2810 (CH), 2710 (CH), 2640 (CH), 1680 (C=O), 1635 (C=C), 1623 (C=C), 1090 (C-S), 900 (=CH₂ Wagging), starke Banden bei 778, 735 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.16$ (mc, $J \approx 1$ Hz, CH_3), 8.09 (s, CH_3), 8.04 (s, CH_3), 5.15 (mc, =CH), 4.97 (mc, =CH), 0.03 (s, CH).

[73/74]