

Blitzthermolyse organischer Verbindungen, 4¹⁾

Thioketene aus 1,2,3-Thiadiazolen und 1,3-Dithietanderivaten

Günther Seybold* und Christian Heibl

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2**)

Eingegangen am 24. Juni 1976

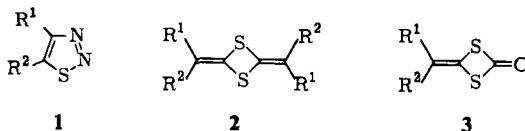
Eine allgemein anwendbare Synthese von Thioketenen (4) durch Blitzthermolyse der 1,2,3-Thiadiazole 1 und der 1,3-Dithietane 2 und 3 wird beschrieben. Die neuen Thioketene sind sehr reaktionsfähige, tiefarbbige Verbindungen, die sich nur in Lösung bei tiefen Temperaturen handhaben lassen. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften werden diskutiert.

Flash-Thermolysis of Organic Compounds, 4¹⁾

Thioketenes from 1,2,3-Thiadiazoles and 1,3-Dithietan Derivatives

A general synthesis of thioketenes (4) via flash-thermolysis of 1,2,3-thiadiazoles 1 and 1,3-dithietan derivatives 2 and 3 is described. The new thioketenes are very reactive compounds and they are deeply coloured. They can be handled in solution at low temperatures. Their spectra and their chemical behavior are discussed.

Thioketene sind wesentlich reaktiver und instabiler als die entsprechenden Ketene. Es verwundert deshalb nicht, daß die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse erst in den letzten Jahren hergestellt worden sind²⁻⁴⁾. Es handelt sich dabei um Thioketene, die durch induktiv-elektronische oder sterische Effekte stabilisiert sind⁵⁾. Thioketene ohne stabilisierende Substituenten sind nur vereinzelt bekannt^{6,7)}. Sie wurden aus



* Anfrage nach Sonderdrucken bei G. S.: BASF-AG, Farbenforschung, D-6700 Ludwigshafen/Rhein.

¹⁾ 3. Mitteil.: G. Seybold und Ch. Heibl, *Angew. Chem.* **87**, 171 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 248 (1975).

²⁾ M. S. Raasch, *Chem. Commun.* **1966**, 577; *J. Org. Chem.* **35**, 3470 (1970); **37**, 1347 (1972).

³⁾ E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett und K. C. Brannock, *J. Org. Chem.* **33**, 2738 (1968); E. Schaumann und W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3562 (1974).

⁴⁾ G. H. Birum und C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3842 (1968); J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1913; H. J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier, *Angew. Chem.* **87**, 34 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 53 (1975); M. Parmantier, J. Galloy, M. van Meerssche und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **87**, 33 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 53 (1975).

⁵⁾ R. Mayer und H. Kröber, *Z. Chem.* **15**, 91 (1975).

⁶⁾ E. I. du Pont de Nemours (Erf. E. G. Howard), US-Pat. 3035030 (15. Mai 1962) [*C. A.* **57**, 13617f (1962)].

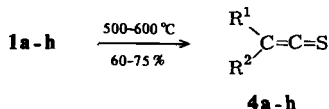
⁷⁾ G. Seybold, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 555.

tert-Butylthioacetylenen und aus Cyclobutan-1,3-dithionen durch Blitzthermolyse gewonnen. Eine allgemein anwendbare Thioketensynthese fehlte bislang.


Wir untersuchten die Blitzthermolyse der 1,2,3-Thiadiazole **1** und der 1,3-Dithietane **2** und **3**, Verbindungsklassen, die schon mehrfach als potentielle Thioketengeneratoren vorgeschlagen wurden⁸⁻¹⁰). Die Thermolyse dieser Verbindungen in der Gasphase oder in Lösung führte jedoch bisher nur zu Thioketen-Folgeprodukten. Monomere Thioketene konnten weder isoliert noch direkt nachgewiesen werden.

A. Thioketene durch Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

Die Thiadiazole **1a-h** wurden – soweit nicht schon beschrieben – in Analogie zu bekannten Syntheseverfahren hergestellt¹¹). Die Blitzthermolyse erfolgte bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C in einer Pyrolysenapparatur aus Glas¹²). Um Folgereaktionen bei der Isolierung zu vermeiden, wurde während der Thermolyse ein inertes, tiefsiedendes Lösungsmittel kontinuierlich auf die Kühlfalle kondensiert, so daß man nach dem Abtauen der Kühlfalle verdünnte Lösungen der Pyrolysate erhielt, die direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden konnten.



Tab. 1. Thioketene aus 1,2,3-Thiadiazolen

	eingesetztes Thiadiazol R ¹	R ²	Thioketenausb. (%)
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	73
1b	C ₆ H ₅	H	70
1c	C(CH ₃) ₃	H	65–75
1d	CH ₃	C ₆ H ₅	71
1e	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	70
1f	CH ₃ O ₂ C	CH ₃ O ₂ C	–
1g	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	–
1h	R ¹ + R ² = 		–

Bei den Blitzthermolysen von **1a–e, h** bildeten sich tief rotviolette bis blaue Schichten auf der Kühlfalle. Nach dem Abtauen wurden tieffarbige Lösungen erhalten, die im Temperaturbereich von –40 bis –80°C in den meisten Fällen unzersetzt gehandhabt werden konnten. Die Thioketenstruktur der Pyrolysate folgt aus den physikalischen

⁸⁾ H. Staudinger und J. Siegwart, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1918 (1916).

⁹⁾ W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. **614**, 4 (1958).

¹⁰⁾ Übersicht bei D. Borrmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 312, Thieme, Stuttgart 1968.

^{11a)} C. D. Hurd und R. I. Mori, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5359 (1955). – ^{11b)} L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **333**, 1 (1904).

¹²⁾ G. Seybold und U. Jersak, Chem. Ber. **110**, 1239 (1977), nachstehend.

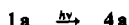
(Abschnitt D) und chemischen (Abschnitt E) Eigenschaften. Das tiefrote Pyrolysat des Benzothiadiazols **1h** war bei Temperaturen oberhalb von -120°C instabil, so daß die Thioketenstruktur des Pyrolysats nur indirekt durch Abfangreaktionen bestimmt werden konnte (Abschnitt E). Die Blitzthermolyse der Thiadiazole **1f–g** führte nicht zu Thioketenen. Es entstanden fast farblose Produktgemische, bei deren Bildung jedoch die Thioketene **4f–g** als Zwischenstufen durchlaufen werden (Abschnitt C). Die in Tab. 1 angegebenen Thioketenausbeuten wurden durch Zugabe von Dimethylamin und quantitative Bestimmung der entstehenden Thioamide bestimmt.

B. Thioketene durch Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

Die Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen wurde bereits gründlich untersucht^{9, 13)}. Es entstehen heterocyclische Verbindungen, für deren Bildung Thioketene als Zwischenstufen postuliert wurden. Nur in einem Fall, nämlich bei der Matrixphotolyse des unsubstituierten Thiadiazols gelang der spektroskopische Nachweis des sich primär bildenden Thioketens¹⁴⁾.

Wir fanden, daß sich einige der von uns hergestellten Thiadiazole **1** bei Einwirkung von Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit einer 500-W-Photolampe in kristallinem Zustand violett bis blau verfärben. **1a** z. B. wird in wenigen Stunden tiefblau. Diese an sich literaturbekannte Eigenschaft^{11a)} dieser Verbindung konnte bis jetzt nicht erklärt werden. Die Stammverbindung, das 1,2,3-Thiadiazol, färbt sich in kristallinem Zustand violettrot und **1g** nimmt eine purpurne Farbe an. Beim Auflösen der tieffarbigten Kristalle in inerten Lösungsmitteln tritt momentan Entfärbung ein.

Die an sich naheliegende Vermutung, daß die Färbungen durch die entsprechenden monomeren Thioketene verursacht werden, die eingebettet im Kristallgitter keine Möglichkeit zur Dimerisierung oder Weiterreaktion haben, konnten wir für den Fall des 4,5-Diphenylthiadiazols **1a** schlüssig beweisen:



Löst man belichtete blaue Kristalle von **1a** in Methylenchlorid bei -80°C , also unter Bedingungen, bei denen das Diphenylthioketen stabil ist, so erhält man eine schwach blaue Lösung, die die charakteristische langstwellige Bande (624 nm) des Elektronenspektrums von Diphenylthioketen zeigt (Abschnitt D). Die gleiche Absorption läßt sich im Reflexionsspektrum von belichteten Kristallen von **1a** erkennen. In der blauen Lösung kann das Diphenylthioketen auch IR-spektroskopisch an seiner charakteristischen Bande von 1725 cm^{-1} nachgewiesen werden.

Das Reflexionsspektrum der belichteten Kristalle von **1g** zeigt eine intensive Bande bei 546 nm, die vermutlich dem bisher unbekanntem Benzoylphenylthioketen (**4g**) zugeordnet werden kann. Der Nachweis dieses sehr instabilen Thioketens in Lösung gelang bisher nicht (zur Instabilität von Acylthioketenen vgl. Abschnitt C).

Der Umsetzungsgrad bei der Belichtung ist naturgemäß gering. Die Bestrahlung mit energiereicherem Licht führt nicht zur Anreicherung von Thioketenen. Es entstehen

¹³⁾ P. Krauss, K. P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron* **27**, 5953 (1971); K. P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 32 (1972).

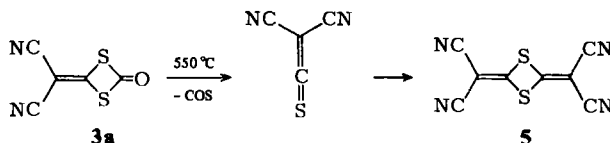
¹⁴⁾ A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6768 (1974).

vielmehr gelbbraune Verbindungen, die vermutlich identisch sind mit den bekannten Thiadiazolphotolyseprodukten.

C. Thioketene durch Blitzthermolysen von 1,3-Dithietanen

a) Blitzthermolysen von 4-Dicyanmethyl-1,3-dithietan-2-on (3a)

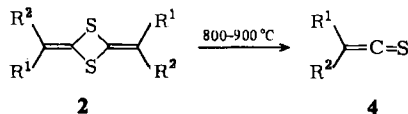
Methylendithietanone sind in der Literatur als Thioketengeneratoren bekannt¹⁵⁾. Sie spalten in Lösung unter milden Bedingungen Kohlenoxidsulfid ab, und das Thioketenfragment kann z. B. mit 1,3-Dipolen abgefangen werden. Dennoch ist nicht bekannt, ob bei dieser Reaktion tatsächlich freie Thioketene als Zwischenstufen durchlaufen werden.



Wir untersuchten die Blitzthermolysen von 3a bei 550 °C. Auf der Kühlfalle entstand ein rötlicher Belag, der sich bereits beim Aufdampfen von Lösungsmitteln zersetzte. In der Pyrolysatlösung ließ sich Kohlenoxidsulfid IR-spektroskopisch nachweisen. Neben viel polymerem Material hatte sich eine gelbe, kristalline Substanz gebildet, der auf Grund von IR- und Massenspektrum wahrscheinlich die Konstitution 5 zukommt. 5 konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Versuche, es unabhängig herzustellen, scheiterten bis jetzt. Dicyanthioketen wurde kürzlich ebenfalls als Zwischenstufe postuliert, ohne daß definierte Folgeprodukte nachgewiesen werden konnten¹⁶⁾. Dicyanoketen konnte bis jetzt noch nicht dargestellt werden, und Alkylcyanoketene sind sehr instabile Verbindungen¹⁷⁾.

b) Blitzthermolysen von Bis(methylen)-1,3-dithietanen

Die Bis(methylen)dithietane 2 stellen formal Thioketendimere dar¹⁸⁾. Jedoch war es bisher nicht gelungen diese thermisch überaus stabilen, hochschmelzenden Verbindungen in die Monomeren zu spalten. Wir untersuchten die Blitzthermolysen der Dithietane 2a, f, g und i.



	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
f	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃
g	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅
i	2,2'-Biphenylylen	

¹⁵⁾ K. Dickoré und R. Wegler, *Angew. Chem.* **78**, 1023 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 970 (1966).

¹⁶⁾ R. Neidlein und H. G. Reuter, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **308**, 189 (1975).

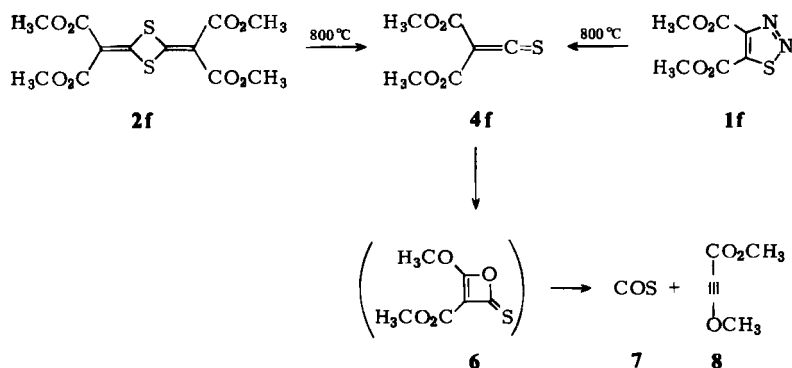
¹⁷⁾ H. W. Moore und W. Weyler, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4132 (1970).

¹⁸⁾ Literaturzusammenstellung siehe Lit. ^{5,10)}.

2a ließ sich bei 800°C glatt zum Diphenylthioketen (**4a**) spalten. Die Blitzthermolyse von **2i** bereitete infolge der extrem geringen Flüchtigkeit technische Schwierigkeiten. Das Pyrolysat schied sich zum Teil bereits an der Außenwand des Pyrolysenrohres ab, ohne die Kühlfalle zu erreichen. Die Pyrolysatlösung enthielt neben unverändertem Ausgangsprodukt eine Verbindung, die auf Grund von IR- und UV-Spektrum als 2,2'-Biphenylen-thioketen (**4i**) anzusprechen ist. Ein Konstitutionsbeweis fehlt hier noch.

Ganz anders verhalten sich Bismethylendithietane, die Carbonylgruppen tragen. Die Blitzthermolyse von **2f** zwischen 800 und 875°C führte nicht zum isolierbaren Thioketen. Als Reaktionsprodukte entstanden Kohlenoxidsulfid – IR-spektroskopisch nachgewiesen – und eine nicht in reiner Form isolierbare, zersetzliche farblose Verbindung, die bei 2200 cm⁻¹ eine intensive Bande im IR-Spektrum zeigte. Die Vermutung, daß das primär entstandene Bis(methoxycarbonyl)thioketen (**4f**) unter Abspaltung von Kohlenoxidsulfid den Alkinylether **8** liefert, konnte durch folgende Beobachtungen bestätigt werden:

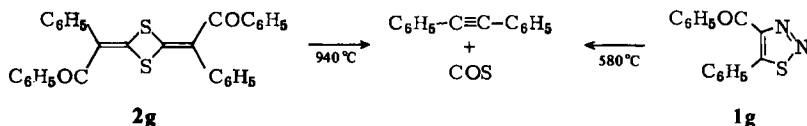
1. Unterwirft man **1f** der Blitzthermolyse unter den gleichen Bedingungen, so erhält man eine Pyrolysatlösung, deren IR-Spektrum identisch ist mit dem IR-Spektrum der Pyrolysatlösung von **2f**. Ob **6** Zwischenstufe oder nur Übergangszustand für die Eliminierung ist, sei offengelassen. Von Alkinylethern des Typs **8** ist bekannt, daß sie sehr instabil sind¹⁹⁾.



2. Die Blitzthermolyse von **2g** bei 940°C liefert neben wenig polymerem Material ausschließlich Kohlenoxidsulfid (IR-spektroskopisch nachgewiesen) und Tolan (IR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch nachgewiesen). Die gleichen Reaktionsprodukte werden bei der Blitzthermolyse von **1g** beobachtet. Damit scheint klar zu sein, daß Thioketene mit einer Carbonylgruppe als Substituent unter den Bedingungen der Blitzthermolyse instabil sind und unter Kohlenoxidsulfid-Eliminierung Acetylen-derivate liefern. Eine verwandte Reaktion wurde 1965 von *P. Dimroth* bei der Thermolyse von *N*-Phenyl-ketenimin-dicarbonsäureestern beobachtet²⁰⁾.

¹⁹⁾ *L. Brandsma, H. J. T. Bos und J. F. Arens* in: Chemistry of Acetylenes, Herausgeber: *H. G. Viehe*, S. 751, 759, M. Dekker Verlag, New York 1969.

²⁰⁾ *P. Dimroth* in: 100 Jahre BASF – Aus der Forschung, S. 131, 133, Ludwigshafen 1965. Vgl. auch *J. Goerdeler und R. Sappelt*, Chem. Ber. **100**, 2064 (1967).



D. Physikalische Eigenschaften der Thioketene

Die wichtigsten spektroskopischen Daten der von uns hergestellten Thioketene sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

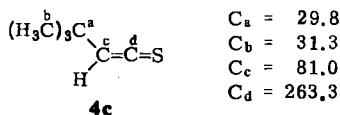
Tab. 2. Physikalische Eigenschaften der Thioketene 4

Thioketen 4	ν (cm ⁻¹)	λ_{max} nm (lg ϵ)	¹ H-NMR (τ)
a	1725 ^{a)}	624 (2.5) 275 (4.5) ^{a)}	
b	1745 ^{b)}	596 ^{a)}	
c	1758 ^{a)}	575 (1.0) ^{b)}	8.83 (s, C(CH ₃) ₃) 5.65 (s, H) ^{b)}
d	1752 ^{b)}	613 (1.9) ^{b)}	7.05 (s, CH ₃) 2.20 (m, C ₆ H ₅) ^{b)}
e	1725 ^{a)}	627 (2.3), 281 (4.4) ^{a)}	
i	1740 ^{a)}	620 ^{a)}	

^{a)} In Methylenchlorid.

^{b)} In Trichlorfluormethan.

Chemische Verschiebungen der C-Atome in **4c**
in ppm relativ zu TMS in Trichlorfluormethan



1. Schwingungsspektren

Alle bis jetzt bekannten Thioketene zeigen im IR-Spektrum eine intensive Bande zwischen 1710 und 1790 cm⁻¹ ¹⁾. Die von uns hergestellten Thioketene besitzen diese charakteristische Absorption. Erwartungsgemäß verschiebt sich die Lage dieser Bande bei Anwesenheit konjugationsfähiger Substituenten langwellig.

2. Elektronenspektren

Alle Thioketene weisen im Elektronenspektrum eine sehr intensitätsschwache längstwellige Absorption im Bereich von 580 bis 630 nm auf, die als n → π*-Übergang beschrieben werden kann. Wiederum wird die Bandenlage stark durch die Substituenten beeinflusst. Arylgruppen wirken bathochrom verschiebend, so daß arylsubstituierte Thioketene blau aussehen, während alkylsubstituierte Thioketene rotviolett sind. Ein ähnlicher Effekt wird bei den Thioketonen beobachtet ²⁾.

²⁾ E. Campaigne in: The Chemistry of the Carbonylgroup, Herausgeber: S. Patai, S. 917, Interscience Publishers, London 1966.

3. NMR-Spektren

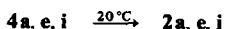
In Tab. 2 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger Thioketene angegeben. Besonders interessant ist die Lage des Protons im Aldothioketen **4c**. Es erscheint bei $\tau = 5.65$, also bei höherem Feld als ein Olefinproton. Damit besitzt die Thioketengruppierung einen Abschirmungseffekt.

Einen wichtigen Konstitutionsbeweis für die hergestellten Thioketene stellen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren dar. Da eine ausführliche Diskussion der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren an anderer Stelle²²⁾ erfolgt, sei hier nur das Spektrum von **4c** angegeben. Die im Vergleich zu Allenen, Ketenimininen und Ketenen wesentlich tiefere Lage des Signals von C_α ist besonders bemerkenswert, läßt sich aber auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen erklären²²⁾.

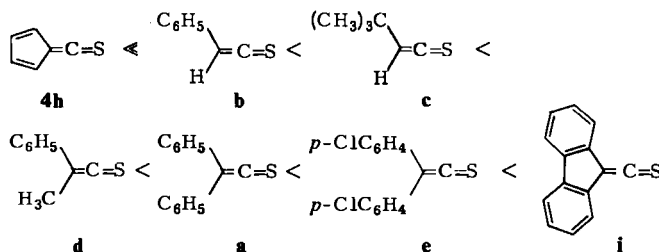
E. Chemische Eigenschaften

1. Thermische Stabilität der Thioketene

Während die Alkyl- und Alkylarylthioketene bei Raumtemperatur in Lösung undefinierte Produktgemische bilden, dimerisieren die Diarylthioketene **4a, e, i** zu den bekannten Bis(methylen)-1,3-dithietanen **2**.



In Tab. 3 sind die kinetischen Daten für die Folgereaktionen der Thioketene **4a, c, e** zusammengestellt. Schätzt man die kinetische Stabilität der übrigen Thioketene ab, so läßt sich folgende Reihe zunehmender thermischer Stabilität bilden:



Tab. 3. Kinetische Daten für die Folgereaktionen einiger Thioketene

Thioketen	Reaktions- ordnung ^{e)}	$10^5 k$ [Liter/mol · s]	$t_{1/2}$ einer 0.01 M Lösung in h	ΔH^\ddagger $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ ΔS^\ddagger [Clausius]
4a	2	0.45 ^{a)} 0.73 ^{b)}	6.13 ^{a)} 3.80 ^{b)}	$\Delta H^\ddagger = 8.4$ ^{d)} $\Delta S^\ddagger = -41$ ^{d)}
4c	2	2.9 ^{c)}	0.98 ^{c)}	
4e	2	0.46 ^{b)}	6.10 ^{b)}	

^{a)} In Methylenchlorid bei 30°C.

^{b)} In Methylenchlorid bei 40°C.

^{c)} In Trichlorfluormethan bei 22°C.

^{d)} Orientierungswert (aus Messungen bei 2 Temperaturen).

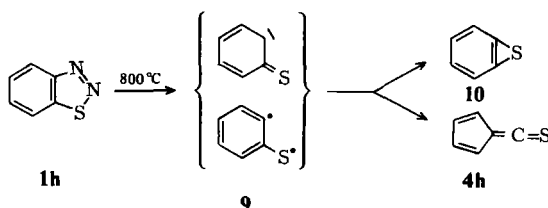
^{e)} Bis 85% Umsatz konstant.

²²⁾ J. Firl, Ch. Heibl, G. Seybold und H. U. Wagner, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Sowohl elektronische als auch sterische Effekte sind für die unterschiedlichen Stabilitäten verantwortlich. Im Thioketen **4e** bewirkt offenbar die elektronische Wechselwirkung der Chloratome mit dem Thioketensystem eine Stabilisierung relativ zu **4a**. **4i** scheint seine hohe Stabilität der Tatsache zu verdanken, daß sich hier zwei Phenylkerne koplanar einstellen können und so eine maximale stabilisierende Wechselwirkung mit der Thioketenfunktion möglich ist.

Extrem instabil ist das bei der Blitzthermolysen von **1h** entstehende Fulven-6-thion (**4h**). Die Thermolyse von **1h** in hochsiedenden Lösungsmitteln führt zu Thiantren, Phenyldisulfid und anderen Verbindungen²³⁾. Produkte, die auf eine Ringverengung hätten schließen lassen, wurden nie gefunden.

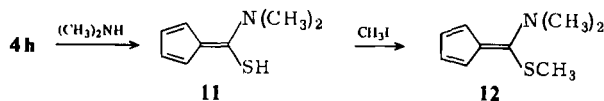
Unter den von uns angewandten Bedingungen, bei denen Reaktionen 2. Ordnung nicht möglich sind, war zu erwarten, daß sich das Primärbruchstück **9** entweder zum Thiiren **10** umsetzt²⁴⁾ oder zum Thioketen **4h** umlagert.



Wir erhielten bei der Blitzthermolysen von **1h** ein tiefrotes Produkt, das bereits oberhalb von -120°C zu undefinierten Produkten verharzte. Die Thioketenstruktur geht aus folgenden Befunden hervor:

a) Bei der Umsetzung des Pyrolysats auf der Kühlfalle mit Ethylmercaptan erhält man ein Produktgemisch, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine aromatischen Protonen zeigt. Eine Abfangreaktion mit Schwefelkohlenstoff liefert kein 1,3-Benzodithiol-2-thion²⁵⁾. Damit kann das Pyrolysat weder Konstitution **9** noch **10** besitzen.

b) Fängt man das Pyrolysat von **1h** mit Dimethylamin auf der Kühlfalle ab, so erhält man ein einheitliches Produkt, dem auf Grund seiner chemischen Eigenschaften und seiner Spektren die Fulvenstruktur **11** zugeordnet werden muß.



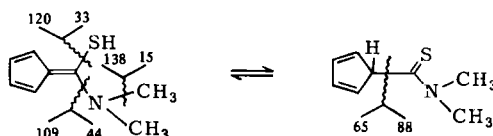
Im Massenspektrum wird das gleiche Fragmentierungsschema beobachtet wie im bekannten Fulven **12**.

MS (20 eV): $m/e = 153$ (100%, M^{\pm}), 138 (10%), 120 (10), 109 (25), 88 (15), 77.5 (3, M^{++}), 65 (4), 44 (4).

²³⁾ ^{23a)} P. Jakobsen, Liebigs Ann. Chem. 277, 209, 218 (1893). — ^{23b)} R. Huisgen und V. Weberndörfer, Experientia 17, 566 (1961). — ^{23c)} H. Meier und H. Bühl, J. Heterocycl. Chem. 12, 605 (1975).

²⁴⁾ Aus Rechnungen Dewars geht hervor, daß der Ringschluß zum Thiiren eine Stabilisierung bedeuten würde; M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 688.

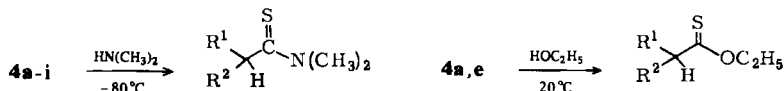
²⁵⁾ Dieses Produkt wird als das Reaktionsprodukt von **9** mit Schwefelkohlenstoff angesehen; Lit. ^{23b)}.



Nach der Alkylierung von **11** mit Methyljodid entsteht **12**, das dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden konnte.

2. Additionsreaktionen

Alle Thioketene addieren – erkennbar an der sofortigen Entfärbung – bei -80°C quantitativ und momentan Dimethylamin. Die sich dabei bildenden Thioamide dienen zur Bestimmung der Thioketenausbeute, da weder die Ausgangsverbindungen noch die Thioketendimeren und -oligomeren unter den von uns verwendeten Reaktionsbedingungen mit Dimethylamin zu Thioamiden reagieren. Die Strukturen der Thioamide wurden durch unabhängige Synthesen oder durch Vergleich mit authentischen Proben bewiesen. Die Diarylthioketene **4a, e** addieren Alkohol unter Bildung von Thionestern.



Chlorwasserstoff und Chlor addieren sich ebenfalls bereits bei -80°C an Thioketene. Die dabei entstehenden orangefelben Thiocarbonylchloride konnten in einigen Fällen isoliert und charakterisiert werden²⁶⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Gompper für sein förderndes Interesse. Herrn Dr. H. U. Wagner sei für die Aufnahmen mit dem Rapiidspektrometer, sowie für wertvolle Diskussionen gedankt.

Experimenteller Teil

(mitbearbeitet von M. Zankl, L. Nüßlein und W. Abriel)

Die Schmp. sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph 125. NMR-Spektren: Varian A-60 (TMS als interner Standard). Massenspektren: MS 902 (Hersteller AEI). UV-Spektren: UV-Spektrophotometer RPQ 20 C (Hersteller C. Zeiss) und Rapiidspektroskop T 13/3 (Hersteller Howaldtswerke-Deutsche Werft AG). Für die Tieftemperatur-IR-Spektren wurde die „Variable Temperature Cell Specac 20000“ (Hersteller Spectroscopic Accessory Co.) verwendet.

Falls nicht anders vermerkt, wurde bei allen Blitzthermolysen die in l. c.¹²⁾ beschriebene Apparatur mit einem Pyrolysenrohr von 125 mm Länge und 18 mm Durchmesser benutzt. Alle Blitzthermolyseversuche wurden aus Sicherheitsgründen hinter einem Schutzgitter durchgeführt.

Diphenylthioketen (**4a**)

a) *Herstellung einer Lösung von 4a*: 1.0 g **1a**^{11a)} wurden in das Sublimationsrohr der Blitzthermolyseapparatur¹²⁾ gebracht, 10 ml Methylenchlorid im Lösungsmittelvorratsgefäß mit flüss. N_2 eingefroren und die Apparatur auf 10^{-6} Torr evakuiert. Nach mehrmaliger Entgasung des Lösungsmittels wurde das Pyrolysenrohr auf 500°C erhitzt und die Kühlfalle mit flüss. N_2 gefüllt. Nachdem man zunächst eine dünne Schicht Methylenchlorid auf die Kühlfalle aufge-

²⁶⁾ G. Seybold, *Angew. Chem.* **87**, 710 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 703 (1975).

dampf hatte, erhitzte man das Sublimationsrohr mittels Thermostat auf ca. 100–110°C. Bei dieser Temperatur sublimierte **1a** langsam in das Pyrolysenrohr, und auf der Kühlfalle entstand ein tiefblauer Belag. Durch die Stickstoffabspaltung während der Pyrolyse sank der Druck auf 10^{-4} Torr. Die Temperatur des Lösungsmittelsvorratsgefäßes wurde so gewählt, daß während der gesamten etwa 4 h dauernden Pyrolyse Methylenchlorid kontinuierlich auf die Kühlfalle aufdampfte, so daß auf der Kühlfalle eine Matrix entstand, in der das Thioketen **4a** fein verteilt vorlag. Um eine gleichmäßige Verteilung des Pyrolysats auf der Kühlfalle zu erreichen, wurde der Kühlfinger während der Pyrolyse in regelmäßigen Zeitabständen um ca. 30° gedreht. Nach Beendigung der Pyrolyse wurde die Pyrolyseheizung abgeschaltet, das kühlabare Hahnküken auf –80°C gekühlt und die Verbindung zur Vakuumpumpe geschlossen. Man entfernte den größten Teil des flüss. N₂ aus der Kühlfalle und tropfte unter Umrühren solange Methanol in die Kühlfalle, bis die Temp. auf –95°C anstieg. Die blaue Lösung von **4a** tropfte dann durch den gekühlten Hahn in die Vorlage (Schlenckkolben).

b) *Umsetzung mit Dimethylamin*: Zu der Lösung von **4a** wurden bei –80°C 1 ml Dimethylamin gegeben (sofortige Entfärbung) und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 134°C, identisch nach Mischschmelzpunktsprobe, IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit Diphenylthioessigsäure-dimethylamid.

c) *Ausbeutebestimmung*: Die Pyrolyse wurde wie unter a) beschrieben durchgeführt, statt Methylenchlorid jedoch Dimethylamin verwendet. Das gebildete Diphenylthioessigsäure-dimethylamid wurde quantitativ isoliert und die Menge ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (Standard Desoxybenzoin). Die Ausbeute an Thioamid betrug 0.78 g entsprechend einer Thioketenausbeute von 73%. Bei einer Pyrolysentemperatur von 850°C sank die Ausbeute auf 35%.

d) *Aufnahme der Tieftemperatur-IR-Spektren*: Zur Aufnahme des Tieftemperatur-IR-Spektrums wurde eine temperierbare NaCl-Küvette verwendet, die mittels Trockeneis/Aceton auf –65°C gekühlt wurde. Die Thioketenlösung wurde mit einer 2-ml-Spritze, die über einen Kühlmantel mit einem Kryostaten auf –80°C gekühlt worden war, in die Küvette eingespritzt.

Diphenylthioessigsäure-dimethylamid: 27 g Diphenylessigsäure-dimethylamid und 22 g Phosphor-pentasulfid wurden in 100 ml Pyridin 36 h unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wurde in Wasser gegossen und das Produkt abgesaugt. Ausb. 19 g (67%), Schmp. 134–135°C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.75 (s, 3H), 6.57 (s, 3H), 4.38 (s, 1H), 2.70 (s, 10H).

C₁₆H₁₇NS (255.4) Ber. C 75.25 H 6.70 N 5.48 Gef. C 75.37 H 6.64 N 5.52

Phenylthioketen (4b): 1.0 g **1b**⁹⁾ wurden wie bei **4a** beschrieben der Blitzthermolyse unterworfen. Pyrolysentemp. 500°C; Sublimationtemp. 65°C; Lösungsmittel Methylenchlorid oder Trichlorfluormethan; **4b** polymerisiert langsam bei –80°C; Ausbeutebestimmung wie bei **4a** beschrieben. Ausb. an Phenylthioessigsäure-dimethylamid 0.77 g (70%). Schmp. 79–81°C; Lit.²⁷⁾ 81°C. Produkt nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit authentischer Probe.

4-tert-Butyl-1,2,3-thiadiazol (1c) wurde analog **1a**^{1a)} aus Pinacolin hergestellt. Ausb. 80%, farblose Kristalle, Schmp. 23°C.

C₆H₁₀N₂S (142.2) Ber. C 50.63 H 7.03 N 19.69 Gef. C 50.80 H 7.10 N 19.83

tert-Butylthioketen (4c): 1.37 g **1c** wurden wie für **4a** beschrieben bei 550°C pyrolysiert; Zeitdauer 6 h, Lösungsmittel Trichlorfluormethan, Sublimationtemp. 22°C. Man erhielt eine rotviolette Lösung, die bei –80°C stabil war. Tieftemperatur-NMR- und -IR-Spektren wurden bei

²⁷⁾ K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. 431, 187, 224 (1923).

–60°C angefertigt. Ausbeutebestimmung wie bei 4a; ausgehend von 1.0 g 1c wurden 0.73 g *tert*-Butylthioessigsäure-dimethylamid erhalten (65%); Schmp. 38.5–40°C (aus *n*-Pentan).

$C_8H_{17}NS$ (159.3) Ber. C 60.26 H 10.67 N 8.79 S 20.09
Gef. C 60.53 H 10.79 N 8.86 S 20.20

Das Thioamid ist identisch (IR, ¹H-NMR) mit einer aus *tert*-Butylessigsäure-dimethylamid und Phosphorpentasulfid in Pyridin hergestellten Probe.

4-Methyl-5-phenyl-1,2,3-thiadiazol (1d): Analog 1a aus Benzylmethylketon. Sdp. 101°C/10⁻³ Torr; $n_D^{20} = 1.6193$, Ausb. 90%.

$C_9H_8N_2S$ (176.3) Ber. C 61.26 H 4.54 N 15.88 S 18.20
Gef. C 61.43 H 4.56 N 15.62 S 18.24

Methyl(phenyl)thioketen (4d): Aus 1d wie bei 4a beschrieben. Pyrolysentemp. 550°C, Pyrolysendauer 4.5 h für 1.0 g Einwaage; Sublimationstemp. 65°C, Lösungsmittel Methylenchlorid oder Trichlorfluormethan. Mit Dimethylamin bildet sich farbloses Thioamid, Schmp. 71.5–73°C (aus *n*-Pentan).

$C_{11}H_{15}NS$ (193.3) Ber. C 68.35 H 7.82 N 7.24 S 16.55
Gef. C 68.64 H 7.87 N 7.25 S 16.19

Führte man die Ausbeutebestimmung wie bei 4a beschrieben durch, erhielt man das Methyl(phenyl)thioessigsäure-dimethylamid in einer Ausb. von 0.77 (71%) bei einer Einwaage von 0.99 g 1d.

4,5-Bis(*p*-chlorphenyl)-1,2,3-thiadiazol (1e): Analog wie 1a aus (*p*-Chlorbenzyl)(*p*-chlorphenyl)keton²⁸⁾. Schmp. 93–94°C, Ausb. 60%.

$C_{14}H_8Cl_2N_2S$ (307.2) Ber. C 54.69 H 2.60 N 9.11 Gef. C 54.78 H 2.57 N 9.28

Bis(*p*-chlorphenyl)thioketen (4e): Pyrolyse wie bei 4a beschrieben. Pyrolysentemp. 500°C, Sublimationstemp. 110–120°C, Lösungsmittel Methylenchlorid oder Chloroform; Ausbeutebestimmung wie bei 4a beschrieben; Ausb. an Bis(*p*-chlorphenyl)thioessigsäure-dimethylamid 85%, Schmp. 142–143°C (aus Methanol).

$C_{16}H_{13}Cl_2NS$ (324.3) Ber. C 59.20 H 4.63 N 4.31 Gef. C 59.15 H 4.59 N 4.01

1,2,3-Thiadiazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (1f)²⁹⁾

a) Ethoxycarbonylhydrazon des Oxalessigsäure-dimethylesters: 51.2 g Ethoxycarbonylhydrazin wurden in Methanol gelöst vorgelegt. Dazu wurden bei Raumtemp. 70.0 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester getropft (Eiskühlung). Nach 1stdg. Nachrühren wurde das Produkt abgesaugt. Ausb. 94 g (80%). Schmp. 116–119°C (aus Ethanol).

$C_9H_{14}N_2O_6$ (246.2) Ber. C 43.87 H 5.69 N 11.37 Gef. C 44.00 H 5.80 N 11.61

b) Ringschluß zu 1f: 25.0 g Hydrazon wurden mit 125 ml Thionylchlorid übergossen; nach dem Abklingen der Gasentwicklung wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 20 g (85%), Schmp. 46–49°C.

$C_6H_6N_2O_4S$ (202.2) Ber. C 35.61 H 2.97 N 13.85 Gef. C 35.65 H 2.99 N 13.86

Blitzthermolyse von 1f: 0.48 g 1f wurden wie für 2a beschrieben mit der in Abb. 1 skizzierten Apparatur bei 800°C blitzthermolysiert. Dauer 5 h, Lösungsmittel Methylenchlorid. Auf der Kühlfalle bildete sich ein gelblicher Belag. Nach dem Abtauen erhielt man eine orange-rote Lösung, von der ein Tieftemperatur-IR-Spektrum bei –60°C angefertigt wurde. – IR (CH_2Cl_2):

²⁸⁾ S. S. Jenkins und E. M. Richardson, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1618 (1933).

²⁹⁾ Auf anderem Wege hergestellt und als Öl beschrieben: D. L. Pain und R. Slack, J. Chem. Soc. **1965**, 5166.

2900, 2040, 1985, 856 (Kohlenoxidsulfid), daneben Banden bei 2215, 2120, 1785, 1700, 1365, 1100, 1025 cm^{-1} .

Blitzthermolyse von 4-Benzoyl-5-phenyl-1,2,3-thiadiazol (1g): 1.0 g **1g**³⁰⁾ wurden wie für **1a** beschrieben bei 580°C thermolysiert. Lösungsmittel Methylenchlorid, Sublimationstemp. 90°C, auf 120°C ansteigend. Nach 6 h waren 0.70 g **1g** thermolysiert. Auf der Kühlfalle entstand ein beiger Belag. Nach dem Abtauen wurde eine bei Raumtemp. stabile Lösung erhalten. — IR (CH_2Cl_2): 2900, 2040, 1985, 1880 cm^{-1} (Kohlenoxidsulfid), 1599, 1069, 1026 cm^{-1} (Tolan). In der Lösung wurde Tolan auch dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen.

Blitzthermolyse von 1,2,3-Benzthiadiazol (1h): 1.0 g **1h** wurden wie für **1a** beschrieben bei 800°C thermolysiert. Sublimationstemp. von Raumtemp. auf 35°C langsam ansteigend. Pyrolysendauer 4–5 h, verwendete Lösungsmittel Trichlorfluormethan, Methylenchlorid, Ethylmercaptan. Während der Pyrolyse entstand ein tieferer Belag auf der Kühlfalle, der sich bei Temperaturen oberhalb von –120°C auf der Kühlfalle zersetzte.

Mit Dimethylamin erhielt man eine orange-rote Lösung von der nach Entfernen des überschüssigenamins ein rotes Öl zurückblieb. Nach Versetzen mit 0.5 ml Methyljodid konnte dünn-schichtchromatographisch Methylthiodimethylaminofulven (**12**)³¹⁾ nachgewiesen werden. Eine Isolierung in reiner Form war nicht möglich.

Photolysen

Ca. 1 g Thiadiazol wurde feinpulverisiert und mehrere d dem Sonnenlicht ausgesetzt oder 3 d mit einer Osram-500-Watt-Photolampe bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde die Probe mehrmals umgerührt und geschüttelt.

Im Fall von **1a** erhielt man ein blaues Kristallpulver, das sich in Methylenchlorid bei –80°C mit blauer Farbe löste. — UV: $\lambda_{\text{max}} = 624 \text{ nm}$. — Tieftemperatur-IR-Spektrum bei –65°C (CH_2Cl_2): 1725 cm^{-1} . — Das Reflexionsspektrum wurde mit einem Rapiidspektroskop T 13/3 aufgenommen ($\lambda_{\text{max}} = 624 \text{ nm}$).

Im Fall von **1g** erhielt man ein rot-violettes Kristallpulver (Reflexionsspektrum: $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$). Beim Lösen der roten Kristalle in Methylenchlorid bei –80°C trat sofort Entfärbung ein.

Das 1,2,3-Thiadiazol wurde unter Kühlung mit Trockeneis/Aceton bei –80°C belichtet.

Thermolyse von 4-Dicyanmethyl-1,3-dithietan-2-on (3a): 1.0 g **3a**¹⁵⁾ wurden wie für **1a** beschrieben bei 550°C thermolysiert. Dauer 5 h, Lösungsmittel Methylenchlorid. Es entstand ein rötlicher Belag auf der Kühlfalle, der sich bereits beim Aufdampfen von Lösungsmittel zu zersetzen begann. Nach dem Abtauen erhielt man eine orange-rote Lösung, die bei –80°C in wenigen min gelb wurde. — Tieftemperatur-IR (CH_2Cl_2): 2900, 2040, 1985, 1885 cm^{-1} (Kohlenoxidsulfid), daneben intensive Banden bei 2230 und 1545 cm^{-1} .

Nach dem Einengen erhielt man eine gelbe krist. Substanz (zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen). — IR (KBr): 2230, 1545 cm^{-1} . — MS (70 eV): $m/e = 216$ (100%, M^+), 108, 82, 76, 62, 44.

Blitzthermolyse von Bis(methylen)-1,3-dithietanen

Da diese Verbindungsklassen sich durch hohe Schmelzpunkte, sehr geringe Flüchtigkeit und große thermische Stabilität auszeichnen, mußte die Blitzthermolyse in einer modifizierten Apparatur vorgenommen werden, die in Abb. 1 skizziert ist. Alle hier nicht näher beschriebenen Details wie z. B. Pyrolysenheizwicklung, Elektrodendurchführungen usw. sind genauso ausgeführt, wie bei der Standardapparatur¹²⁾ beschrieben.

³⁰⁾ H. Wieland und S. Bloch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1488 (1906).

³¹⁾ K. Hartke, Tetrahedron Lett. **1964**, 2737.

Blitzthermolyse von 2a: 1.0 g **2a**³²⁾ wurden in das Sublimationsrohr 4 (Abb. 1) eingewogen und 10 ml Ethanol im Lösungsmittelvorratsgefäß 8 mit flüss. N₂ gekühlt. Die Apparatur wurde evakuiert (10⁻⁶ Torr), das Lösungsmittel mehrfach entgast, die Kühlfalle mit flüss. N₂ gefüllt und das Pyrolysenrohr auf 800 °C geheizt. Nach ca. 30 min wurde das Sublimationsrohr mit Hilfe der Metallstange soweit in das Pyrolysenrohr hineingeschoben, daß ein gleichmäßiger Substanzfluß in die Heizzone erfolgte. Gleichzeitig wurde Lösungsmittel auf die Kühlfalle aufgedampft. Auf der Kühlfalle bildete sich ein tieflauer Belag. Nach 4–5 h war die Pyrolyse beendet, die Heizung wurde abgeschaltet, die Verbindung zur Vakuumpumpe geschlossen und das Pyrolysat abgetaut, wie bei **4a** beschrieben. Man erhielt eine blaue Lösung, die bei 20 °C nach einigen h farblos wurde und beim Einengen ein farbloses Öl hinterließ. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.67 (t, 3H), 5.42 (q, 2H), 4.40 (s, 1H), 2.7 (s, 10H). Laut ¹H-NMR-Spektrum war diese Verbindung identisch mit unabhängig hergestelltem Diphenylthioessigsäure-ethylester³³⁾.

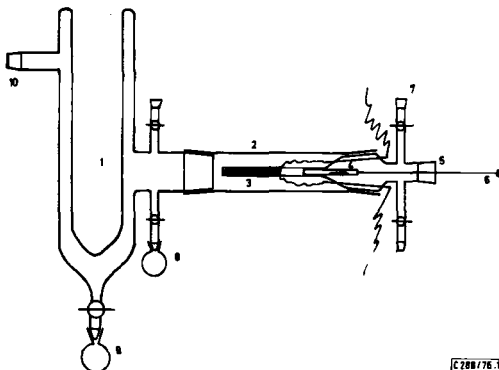


Abb. 1. Blitzthermolyseapparatur für schwerflüchtige Verbindungen

1 Kühlfalle; 2 Mantelrohr aus Quarz, mit Kühlmantel aus Siliconschlauch versehen; 3 elektrisch beheiztes Pyrolysenrohr aus Quarz (Durchmesser 15 mm, Länge 250 mm); 4 Sublimationsrohr aus Quarz, verschiebbar mittels Metallstange; 5 Kernschliff (NS 29), aus V4A-Stahl gedreht, mit vakuumdichter Gummidichtung zur Aufnahme der verschiebbaren Metallstange; 6 verschiebbare Metallstange; 7 Inertgaseinlaß mit Dosierventil D 123011 (Hersteller Edwards); 8 Lösungsmittelvorratsgefäß; 9 Vorlage; 10 Anschluß zum Hochvakuumpumpstand (NS 45)

Blitzthermolyse von 2i: 1.0 g **2i**³⁴⁾ wurden wie für **2a** beschrieben pyrolysiert. Temp. 800 °C; um die Sublimation zu beschleunigen, wurde über den Hahn 7 (Abb. 1) Stickstoff eingegast. Druck 10⁻² Torr. Lösungsmittel Methylenchlorid. Das Pyrolysat setzte sich infolge seiner geringen Flüchtigkeit teilweise an der Glaswand vor der Kühlfalle ab. So wurde nach dem Abtauen nur eine sehr verdünnte Lösung des Pyrolyсата gewonnen. – IR (CH₂Cl₂): 1740 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 620 nm.

Blitzthermolyse von 2f: 1.0 g **2f**³⁵⁾ wurden wie für **2a** beschrieben bei 860 °C pyrolysiert. Lösungsmittel Methylenchlorid. Dauer der Pyrolyse 6 h. Es entstand ein gelblicher Belag auf der Kühlfalle. – IR (CH₂Cl₂) bei –65 °C: 2900, 2040, 1985, 1880, 856 cm⁻¹ (Kohlenoxidsulfid), weitere Banden bei 2215, 2120, 1785, 1700, 1365, 1100, 1025 cm⁻¹.

Blitzthermolyse von 2g: 0.80 g **2g**³⁶⁾ wurden wie für **2a** beschrieben pyrolysiert. Temp. 940 °C; Lösungsmittel Methylenchlorid. Zur Verlängerung der Kontaktzeit wurden in das Pyrolysenrohr

³²⁾ A. Schönberg, W. Knöfel, E. Frese und K. Praefcke, Chem. Ber. 103, 1705 (1969).

³³⁾ R. Mayer und H. Kröber, Z. Chem. 13, 426 (1973).

³⁴⁾ A. Schönberg, E. Frese und K. H. Brosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962).

³⁵⁾ R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

³⁶⁾ Siehe Lit.¹⁰⁾, S. 316.

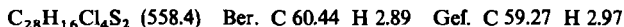
100 mg Quarzwolle gegeben. Pyrolysendauer 8 h. — IR (CH_2Cl_2) bei -65°C : 2900, 2040, 1985, 1880 cm^{-1} (Kohlenoxidsulfid), 1600, 1070, 1025 cm^{-1} (Tolan). Die Zuordnung der IR-Banden erfolgte nach IR-Vergleich mit authentischen Proben.

Reaktion von 4a mit Ethanol: 1a wird wie beschrieben der Blitzthermolysen unterworfen. Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Ethanol verwendet. Bei Raumtemp. entfärbte sich die zunächst blaue Lösung. Nach dem Einengen verblieb ein fast farbloses Öl, das nach IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich identisch ist mit einer authentischen Probe Diphenylthioessigsäure-ethylester³³).

Analog wurde 4e mit Ethanol umgesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben blaßgelbe Kristalle, Schmp. 37°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.75$ (t, 3H), 5.54 (q, 2H), 4.55 (s, 1H). Ausb., bezogen auf eingesetztes 1e, 64%. Zum Strukturbeweis wurde die Verbindung in wenig Benzol aufgenommen, mit 2 ml Dimethylamin versetzt und auf dem Wasserbad kurz erwärmt. Es bildete sich quantitativ Bis(*p*-chlorphenyl)thioessigsäure-dimethylamid, Schmp. $142-143^\circ\text{C}$ (aus Methanol).

Dimerisierung von 4a: Eine Lösung von 4a in Methylchlorid wurde einige d bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Einengen erhielt man gelbe Kristalle, Schmp. $260-265^\circ\text{C}$ (aus Chloroform), nach IR-Vergleich und Mischschmelzpunktsprobe identisch mit 2a.

Die Dimerisierung von 4e erfolgte analog. Man erhielt gelbe Kristalle, Schmp. $295-298^\circ\text{C}$. — UV (HCCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm. Die Kristalle konnten infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden, sie zeigten gegenüber Schwefelsäure das typische Verhalten von tetraarylsubstituierten Bis(methylen)dithietanen (Blaufärbung).



Kinetische Untersuchungen

Die Thioketenlösungen, deren Konzentrationen vorher durch Umsetzen mit Dimethylamin bestimmt worden waren, wurden nach entsprechender Verdünnung in die Meßküvette des Rapid-spektroskops eingespritzt und die Extinktion des Maximums der längstwelligsten Bande mit Hilfe eines Schreibers kontinuierlich gegen die Zeit aufgetragen. Aus den so erhaltenen Kurven wurden nach numerischen und graphischen Standardmethoden die kinetischen Parameter ermittelt.