

## Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXXVI<sup>1)</sup>

### Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Schwefelkohlenstoff – Synthese von Ketenmercaptalen und Dithiocarbonsäureestern<sup>2)</sup>

Hans Jürgen Bestmann\*, Richard Engler, Herbert Hartung und Kurt Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 10. März 1978

Alkylditriphenylphosphorane **1** reagieren mit CS<sub>2</sub> im Molverhältnis 2 : 1 zu Phosphoniumsalzen **5**, die sich mit Halogenverbindungen **6** zu 2-(Triphenylphosphoranyliden)alkandithiosäureester **8** und Phosphonium-halogeniden **7** umsetzen. Die Verbindungen **8** gehen keine Wittig-Reaktion ein, reagieren jedoch mit Halogeniden **6** bzw. **9** zu Phosphoniumsalzen **10**, deren alkalische Hydrolyse Ketenmercaptale **16** und Triphenylphosphinoxid liefert. Phosphor-ylide **18** (R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ≠ H) setzen sich mit CS<sub>2</sub> zu Betainen **19** um, die mit Halogenverbindungen **9** zu Phosphoniumsalzen **20** reagieren, bei deren Elektrolyse Triphenylphosphin und Dithiocarbonsäureester **21** gebildet werden.

#### Reactions with Alkylditriphenylphosphoranes, XXXVI<sup>1)</sup>

#### Reaction of Alkylditriphenylphosphoranes with Carbon Disulfide -- Synthesis of Ketene Mercaptals and Dithiocarboxylates<sup>2)</sup>

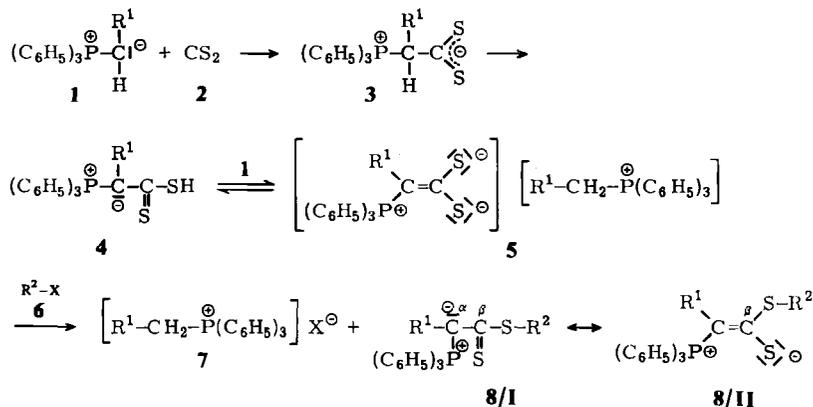
Alkylditriphenylphosphoranes **1** react with CS<sub>2</sub> in the molar ratio 2 : 1 to yield phosphonium salts **5**, which in the reaction with halo compounds give rise to the formation of 2-(triphenylphosphoranylidene)alkanedithioates **8** and phosphonium salts **7**. The compounds **8** do not undergo Wittig reactions but react with halo compounds **6** or **9** to give phosphonium halides **10**. Alkaline hydrolysis of **10** leads to ketene mercaptals **16** and triphenylphosphine oxide. – Phosphonium ylides **18** (R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> ≠ H) react with CS<sub>2</sub> to yield betaines **19** which react with halo compounds to form phosphonium salts **20**. In the electrolysis of **20** triphenylphosphine and dithiocarboxylates are formed.

#### A) 2-(Triphenylphosphoranyliden)alkandithiosäureester **8**

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf (Diphenylmethyl)triphenylphosphoran erhielten Staudinger et al.<sup>3)</sup> polymeres Diphenylthioketen. Die analoge Reaktion mit den entsprechenden Fluorenyliden-Yliden lieferte dimere Thioketene<sup>4)</sup>. Gleichzeitig mit unserer vorläufigen Mitteilung erschien eine Arbeit von Pappas und Gancher<sup>5)</sup>, in der berichtet wird, daß Alkoxycarbonyl- und Acyl-Ylide **1** (R<sup>1</sup> = CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup> und COR<sup>3</sup>) nicht mit CS<sub>2</sub> reagieren, während aus der Cyanverbindung **1** (R<sup>1</sup> = CN) mit CS<sub>2</sub> das Dithiocarbonsäurederivat **4** (R<sup>1</sup> = CN) gebildet wird.

Tropft man zu einer lithiumsalzfreien Lösung der Alkylditriphenylphosphorane **1** in Benzol, die man am günstigsten nach der Natriumamid-<sup>6)</sup> oder der Silylamid-

Methode<sup>7)</sup> darstellt, Schwefelkohlenstoff, so fallen die Alkyltriphenylphosphoniumsalze **5** der 2-(Triphenylphosphoranyliden)alkandithiosäureester aus (vgl. Tab. 1). Die Reaktion verläuft im Molverhältnis 2 : 1 nach dem Schema  $2 \mathbf{1} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{5}$ . Wir nehmen an, daß zunächst die Addukte **3** gebildet werden, die sich in **4** umlagern und dann mit einem zweiten Mol **1** zu **5** reagieren können.



|   | R <sup>1</sup>  |
|---|---|
| A | H   |
| B | CH <sub>3</sub>   |
| C | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 |
| D | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> |
| E | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                              |

|   | R <sup>2</sup>                                  |
|---|---|
| a | CH <sub>3</sub>                                 |
| b | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   |
| c | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>   |
| d | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>               |
| e | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> |

In den <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektren von **5** erscheint für das Phosphoratom des Kationenteiles ein Signal bei  $\delta = -21$  bis  $-27$  (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard), während das P-Atom des anionischen Teiles bei  $\delta = +6$  bis  $+10$  absorbiert. Wir führen die Hochfeldverschiebung auf die Wechselwirkung des Z-ständigen Schwefelatoms mit dem P-Atom in der angegebenen Grenzform, der von allen möglichen das meiste Gewicht beizumessen ist, zurück.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **5** erscheinen im kationischen Teil die Signale der zum P-Atom  $\alpha$ -ständigen Protonen gar nicht (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. CH<sub>3</sub>) oder nur schwach (R<sup>1</sup> = H). Dies deutet auf einen schnellen Protonenaustausch durch ein Gleichgewicht  $\mathbf{4} + \mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{5}$  hin. In Übereinstimmung mit dieser Annahme entsteht bei der Zugabe von *p*-Nitrobenzaldehyd zu einer Lösung von **5** C in Chloroform durch Wittig-Reaktion des im Gleichgewicht befindlichen Benzylidetriphenylphosphorans (**1** C) *p*-Nitrostilben, *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Bei mehrstündigem Erhitzen in wäßriger halbkonzentrierter Salzsäure zerfallen die Verbindungen **5** in die Phosphonium-chloride **7** (X = Cl), H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub>.

Gibt man zu einer Suspension von **5** in Benzol bei 50°C ein Moläquivalent einer Halogenverbindung **6**, so bilden sich die unlöslichen Phosphonium-halogenide **7**, aus denen man die Ausgangs-Ylide **1** regenerieren kann, und die 2-(Triphenylphosphoran-

yliden)alkandithiosäureester **8**, die in Lösung gehen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die von uns dargestellten Verbindungen **5** und **8**.

Tab. 1. Phosphoniumsalze **5** und 2-(Triphenylphosphoranyliden)alkandithiosäureester **8** aus Alkyldentriphenylphosphoranen **1**, CS<sub>2</sub> und Halogenverbindungen **6**

| R <sup>1</sup>  | Schmp. von <b>5</b><br>(°C, Zers.) | Ausb. an <b>5</b><br>(%) | R <sup>2</sup><br>(X in <b>6</b> )                                | Schmp. von <b>8</b><br>(°C) | Ausb. an <b>8</b><br>(%) |
|---|------------------------------------|--------------------------|---|-----------------------------|--------------------------|
| H   | 200–202                            | 96                       | CH <sub>3</sub> (I)   | 178–180                     | 96                       |
|   |                                    |                          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (I)                                 | 172–174                     | 93                       |
| CH <sub>3</sub>   | 145–147                            | 94                       | CH <sub>3</sub> (I)   | 219–221                     | 94                       |
|   |                                    |                          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (I)                                 | 198–200                     | 96                       |
|   |                                    |                          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)                | 154–156                     | 89                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>8)</sup>                   | 133–135                            | 95                       | CH <sub>3</sub> (I)   | 243–245                     | 94                       |
|   |                                    |                          | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (I)                                 | 232–234                     | 92                       |
|   |                                    |                          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)                | 215–217                     | 94                       |
|   |                                    |                          | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> (Cl)                            | 223–225                     | 91                       |
|   |                                    |                          | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> (B <sup>-</sup> ) | 221–223                     | 83                       |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 155–157                            | 85                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (I)                                 | 195–197                     | 76                       |
| c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                              | 125–127                            | 81                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (I)                                 | 201–203                     | 90                       |

Die Verbindungen **8** lassen sich durch die Mesomerie **8/I** ↔ **8/II** beschreiben, wobei der Form **8/II** das weitaus größere Gewicht beizumessen ist. Für die Sauerstoffanalogen von **8** konnten wir im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verschiedene Rotamere nachweisen<sup>9)</sup>. Dagegen verändern sich die gleichen Spektren von **8** zwischen +100 und –100°C nicht. Wir nehmen an, daß die C<sub>α</sub>–C<sub>β</sub>-Bindung in **8** soviel Doppelbindungscharakter hat, daß eine Rotation nicht mehr möglich ist. Die in **8/II** angeführte Geometrie an der Doppelbindung postulieren wir aufgrund der Lage der Signale der Thioesterprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2) sowie aufgrund der Tatsache, daß bei der noch zu besprechenden Alkylierung die Alkylgruppe immer in Z-Stellung zur Triphenylphosphoniogruppe eintritt<sup>10)</sup>.

Während bei den Sauerstoffanalogen von **8** in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ein Signal zwischen δ = –18 und –24 erscheint<sup>11)</sup>, findet man bei den Verbindungen **8** ein Singulett bei δ = –4 bis –9. Wir nehmen auch hier an, daß diese Hochfeldverschiebung auf eine Wechselwirkung zwischen dem Phosphor und dem Z-ständigen negativen Schwefel zurückzuführen ist.

## B) Ketenmercaptale

Während die Verbindungen **8** in Übereinstimmung mit der Betainstruktur **8/II** keine Wittig-Reaktion eingehen, greifen sie Halogenverbindungen **9** nucleophil an. Dabei entstehen die (2,2-Dialkylthiovinyl)triphenylphosphoniumsalze **10**, die der Ketenmercaptalreihe angehören.

Bei der Umsetzung zwischen **8** und **9** bildet sich, wie die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, immer nur dasjenige geometrische Isomere von **10**, bei dem die neu eintretende Alkylgruppe in Z-Stellung zur Triphenylphosphoniogruppe steht. Der Konstitutionsbeweis



Tab. 2. (2,2-Dialkylthiovinyl)triphenylphosphonium-halogenide **10** aus (2-Triphenylphosphoranyliden)alkanedithiosäureestern **8** und Halogenverbindungen **9**;  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **8** und **10**

| Nr. | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup><br>(X in <b>9</b> )              | Ausb.<br>an <b>10</b><br>(%) | Schmp.<br><b>10</b><br>(°C) | $^1\text{H-NMR}$ (CDCl <sub>3</sub> ): SCH <sub>3</sub> bzw. SCH <sub>2</sub> (τ) |
|-----|----------------|---|---|------------------------------|-----------------------------|---|
|     |                |   |   |                              |                             | R <sup>2</sup> in <b>8</b> R <sup>3</sup> in <b>10</b>                            |
| 1   | 8Aa            | H   | CH <sub>3</sub>                                 | 92                           | 168–170                     | 7.50    7.08  |
| 2   | 8Ab            | H   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 84                           | 117–119                     | 6.79    6.64  |
| 3   | 8Ab            | H   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 95                           | 160–162                     | 6.79    6.40  |
| 4   | 8Ba            | CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                                 | 99                           | 192–194                     | 7.47    7.32  |
| 5   | 8Bb            | CH <sub>3</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 93                           | 170–172                     | 6.80    6.88  |
| 6   | 8Bb            | CH <sub>3</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 99                           | 185–187                     | 6.80    6.92  |
| 7   | 8Bc            | CH <sub>3</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>   | 86                           | 178–180                     | 5.48    5.80  |
| 8   | 8Ca            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | CH <sub>3</sub>                                 | 96                           | 225–226                     | 7.48    7.58  |
| 9   | 8Ca            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | CH <sub>3</sub>                                 | 92                           | 222–224                     | 7.48    7.56  |
| 10  | 8Cb            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 93                           | 221–222                     | 6.87    7.09  |
| 11  | 8Cb            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 95                           | 222–224                     | 6.87    7.16  |
| 12  | 8Cc            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>   | 95                           | 190–192                     | 5.20    5.96  |
| 13  | 8Cc            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>   | 90                           | 187–189                     | 5.20    6.00  |
| 14  | 8Cd            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>               | 98                           | 190–192                     | 5.82    6.06  |
| 15  | 8Ce            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> | 95                           | 156–158                     | 5.21    5.62  |
| 16  | 8Db            | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 85                           | 215–216                     | 6.73    6.81  |
| 17  | 8Eb            | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                   | 95                           | 220–222                     | 6.83    6.87  |

Aus den Verbindungen **10** mit  $R^1 \neq R^2$  bilden sich, wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, Gemische der beiden geometrischen Isomeren **16/I** und **16/II**. Bei der alkalischen Hydrolyse von **10** wird ein pentavalentes Phosphoniumhydroxid mit trigonalpyramidaler Struktur **13** durchlaufen<sup>14)</sup>, das unter Einwirkung eines Hydroxyl-Anions in **14** und ein Carbanion **15** zerfällt. Wir nehmen an, daß **15/I**, bevor es mit Wasser reagiert, teilweise einer Inversion zu **15/II** unterliegt. Man erhält daher ein Gemisch von **16/I** und **16/II**. Ein genaues Studium der Abhängigkeit des Mengenverhältnisses von **16/I** und **16/II** von den Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  sowie die Klärung der Frage, ob eine *Z/E*-Isomerisierung von **16** durch wäßrige Basen möglich ist, steht noch aus.

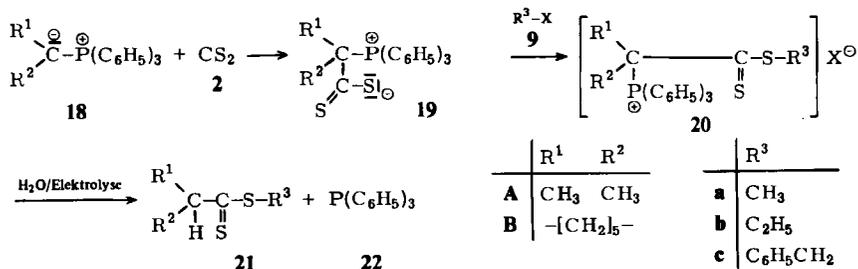
Tab. 3. Ketenmercaptale **16** bzw. **17** durch alkalische Spaltung von Phosphoniumsalzen **10** bzw. **12**

| Eingesetzte Verbindung <b>10</b> bzw. <b>12</b> | $R^1$  | $R^2$   | $R^3$                             | Ausb. an <b>16</b> bzw. <b>17</b> (%) | Sdp. von <b>16</b> bzw. <b>17</b> ( $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ ) |
|---|--|---|-----------------------------------|---------------------------------------|--|
| <b>10Ab</b> $\beta$                             | H  | $\text{C}_2\text{H}_5$                        | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 45                                    | 86–88/11 <sup>a)</sup>   |
| <b>10Ba</b> $\beta$                             | $\text{CH}_3$                                | $\text{CH}_3$                                 | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 86                                    | 69–71/9 <sup>b)</sup>  |
| <b>10Bb</b> $\beta$                             | $\text{CH}_3$                                | $\text{C}_2\text{H}_5$                        | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 71                                    | 87–89/11 <sup>c)</sup>   |
| <b>10Bc</b> $\beta$                             | $\text{CH}_3$                                | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$             | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 71                                    | 128–130/0.2 <sup>d)</sup>  |
| <b>10Ca</b> $\alpha$                            | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{CH}_3$                                 | $\text{CH}_3$                     | 78                                    | 105–107/0.05 <sup>e)</sup>   |
| <b>10Ca</b> $\beta$                             | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{CH}_3$                                 | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 85                                    | 106–109/0.05 <sup>f)</sup>   |
| <b>10Cc</b> $\beta$                             | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$             | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 90                                    | 154–157/0.2 <sup>d)</sup>  |
| <b>10Cc</b> $\gamma$                            | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$             | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 87                                    | Schmp. 44 <sup>g)</sup>  |
| <b>10Db</b> $\beta$                             | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5$                        | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 79                                    | 130–133/0.2  |
| <b>10Eb</b> $\beta$                             | $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$                  | $\text{C}_2\text{H}_5$                        | $\text{C}_2\text{H}_5$            | 68                                    | 87–91/0.05   |
| <b>12</b> , $n = 0$                             | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$                   |                                   | 62                                    | 154/157/0.3<br>Schmp. 45 <sup>g,h)</sup>                             |
| <b>12</b> , $n = 1$                             | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$     |                                   | 86                                    | 156–159/0.2 <sup>h)</sup>  |
| <b>12</b> , $n = 2$                             | $\text{C}_6\text{H}_5$                       | $\text{CH}_2 - [\text{CH}_2]_2 - \text{CH}_2$ |                                   | 71                                    | 150–153/0.2<br>Schmp. 38–40 <sup>h)</sup>                            |

<sup>a)</sup> Lit. <sup>15)</sup> Sdp.  $85^{\circ}\text{C}/10$  Torr. — <sup>b)</sup> Isomerengemisch, entsteht auch aus **10Bb** $\alpha$ . — <sup>c)</sup> Lit. <sup>15)</sup> Sdp.  $82^{\circ}\text{C}/10$  Torr. — <sup>d)</sup> Isomerengemisch. — <sup>e)</sup> Lit. <sup>16)</sup> Sdp.  $94 - 96^{\circ}\text{C}/0.25$  Torr. — <sup>f)</sup> Isomerengemisch, entsteht auch aus **10Cb** $\alpha$ . — <sup>g)</sup> Aus Ethanol. — <sup>h)</sup> Lit. <sup>17)</sup> Schmp.  $44^{\circ}\text{C}$ . — <sup>i)</sup> Lit. <sup>18)</sup> Sdp.  $148^{\circ}\text{C}/0.2$  Torr.

### C) Dithiocarbonsäureester

Alkylditriphenylphosphorane vom Typ **18** ( $R^1$  und  $R^2 \neq \text{H}$ ) reagieren mit  $\text{CS}_2$  bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu den Betainen **19**, die sich mit Halogenverbindungen **9** zu den Phosphoniumsalzen **20** umsetzen lassen.



Elektrolysiert man die wäßrige oder die wäßrig-methanolische Lösung der Salze **20** nach *Horner* und *Mentrup*<sup>19)</sup> unter Verwendung einer Quecksilberkathode, so entstehen neben Triphenylphosphin (**22**) die Dithiocarbonsäureester **21**. Tab. 4 gibt einen Überblick über die von uns untersuchten Beispiele.

Tab. 4. Betaine **19**, Phosphoniumsalze **20** und Dithiocarbonsäureester **21** aus Yliden **18**, CS<sub>2</sub>, Halogenverbindungen **9** und anschließende Elektrolyse

| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | Ausb. an <b>19</b> (%) | Schmp. von <b>19</b> (°C) | R <sup>3</sup> (X)                                       | Ausb. an <b>20</b> (%) | Schmp. von <b>20</b> (°C) | Ausb. an <b>21</b> (%) | Sdp. von <b>21</b> (°C/Torr) |
|---|-----------------|------------------------|---------------------------|--|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | 91                     | 124–126 <sup>a)</sup>     | CH <sub>3</sub> (I)<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (I) | 94<br>96               | 131<br>122–124            | 74                     | 67–68/12                     |
| CH <sub>2</sub> –[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> –CH <sub>2</sub> |                 | 88                     | 72–75                     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (Cl)       | 71                     | 126–138                   | 71                     | 152–154/0.1                  |

<sup>a)</sup> Aus Acetonitril.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit und der *Stiftung Volkswagenwerk* für die Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung eines 100-MHz-Kernresonanzgerätes.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60 H, Firma Jeol, CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als innerer Standard. — <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Spektrometer PFT 100, Fa. Jeol. Puls-Fourier-Transform-Spektren, CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als äußerer Standard.

*Alkyltriphenylphosphoniumsalze 5 der 2-(Triphenylphosphoranyliden)alkandithionsäuren*: Der für die Umsetzungen verwendete Schwefelkohlenstoff wird einige Stunden mit Phosphorpentoxid getrocknet, filtriert und über frischem Phosphorpentoxid destilliert. Zu 50 mmol einer nach der Natriumamid-<sup>6)</sup> oder der Natrium-bis(trimethylsilyl)amid-Methode<sup>7)</sup> dargestellten, filtrierten Ylidlösung eines Alkyldentriphenylphosphorans **1** in 150 ml wasserfreiem Benzol tropft man bei 0–5°C sehr langsam unter gutem Rühren eine Lösung von 25 mmol Schwefelkohlenstoff in 60 ml wasserfreiem Ether. Bis zur Beendigung der Schwefelkohlenstoffzugabe müssen alle Reaktionen unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Der ausgefallene, meist gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit wasserfreiem Benzol und Ether gewaschen und über Phosphorpentoxid bei 25–35°C i. Vak. getrocknet. Die Verbindungen **5** lassen sich aus Acetonitril umkristallisieren, können aber im allgemeinen ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden. In manchen Fällen kann man die folgenden Umsetzungen direkt nach Beendigung der Schwefelkohlenstoffzugabe ohne weitere Isolierung der Salze **5** durchführen

Folgende Verbindungen wurden nach diesem Verfahren hergestellt: (Ausb., Schmp. vgl. Tab. 1):

*Methyltriphenylphosphonium-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioacetat (5A)*: <sup>31</sup>P-NMR: δ = –21.24, +6.50. — <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.05–3.05 (m, arom. H), 6.79 (d, J<sub>PH</sub> = 13 Hz, CH<sub>3</sub>).

C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (628.8) Ber. C 74.49 H 5.46 Gef. C 74.96 H 5.66

*Ethyltriphenylphosphonium-2-(triphenylphosphoranyliden)dithiopropionat (5B)*: <sup>31</sup>P-NMR: δ = –26.88, +8.84. — <sup>1</sup>H-NMR: τ = 1.90–2.90 (m, arom. H); 7.94 (d, J<sub>PH</sub> = 15 Hz, CH<sub>3</sub>); 8.75 (d, J<sub>PH</sub> = 20 Hz, CH<sub>3</sub>).

C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (656.8) Ber. C 74.97 H 5.83 Gef. C 75.18 H 5.74

*Benzyltriphenylphosphonium-2-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioacetat* (**5C**):  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -23.22; +10.76$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.10-3.35$  (m, arom. H).

$\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{S}_2$  (781.0) Ber. C 78.43 H 5.43 S 8.22 Gef. C 77.96 H 5.62 S 9.74

*Triphenyl(3-phenylpropyl)phosphonium-4-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithiobutyrat* (**5D**):  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -24.48, +8.91$ .

$\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{S}_2$  (837.5) Ber. C 78.89 H 6.02 Gef. C 78.21 H 5.99

*(Cyclohexylmethyl)triphenylphosphonium-2-cyclohexyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioacetat* (**5E**)

$\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{S}_2$  (793.0) Ber. C 77.15 H 6.86 Gef. C 77.59 H 7.09

*2-(Triphenylphosphoranyliden)alkandithiosäureester* **8**: Zu einer Suspension der Verbindungen **5** in der 20–30fachen Gewichtsmenge wasserfreiem Benzol tropft man unter gutem Rühren bei 50°C die äquivalente Menge einer Halogenverbindung **6**, gelöst in der 20fachen Gewichtsmenge Benzol. Die entstehenden Phosphorane **8** gehen in Lösung (Gelbfärbung), während die sich bildenden Alkyltriphenylphosphonium-halogenide **7** ungelöst bleiben und nach Beendigung der Zugabe von **6** und halbstündigem weiteren Rühren von der noch warmen Lösung abgesaugt werden (Ausb. 90–98%). Beim Eindampfen des Filtrates fallen die Verbindungen **8** aus. Sie können, wenn nicht anders angegeben, aus Essigester umkristallisiert werden. Die im folgenden angeführten Verbindungen wurden hergestellt (Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 1).

*2-(Triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-methylester* (**8Aa**): Aus **5A** und Methyljodid. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -7.92$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{PS}_2$  (366.5) Ber. C 68.82 H 5.23 Gef. C 69.13 H 5.19

*2-(Triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-ethylester* (**8Ab**): Aus **5A** und Ethyliodid.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{PS}_2$  (380.5) Ber. C 69.44 H 5.57 Gef. C 69.52 H 5.41

*2-(Triphenylphosphoranyliden)dithiopropionsäure-methylester* (**8Ba**): Aus **5B** und Methyljodid. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -6.99$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.17-2.80$  (m, 15 arom. H), 7.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 8.18 (d,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{PS}_2$  (380.5) Ber. C 69.44 H 5.57 Gef. C 69.52 H 6.01

*2-(Triphenylphosphoranyliden)dithiopropionsäure-ethylester* (**8Bb**): Aus **5B** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -6.73$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.8$  (mc, 15 arom. H), 6.80 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 8.13 (d,  $J_{\text{PH}} = 26$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 8.75 (t,  $\text{CH}_2$ , 2H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{PS}_2$  (394.5) Ber. C 70.02 H 5.87 Gef. C 69.85 H 6.06

*2-(Triphenylphosphoranyliden)dithiopropionsäure-benzylester* (**8Bc**): Aus **5B** und Benzylchlorid. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -7.86$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.16-2.95$  (m, 15 arom. H), 5.48 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.22 (d,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{PS}_2$  (456.6) Ber. C 73.66 H 5.52 Gef. C 73.36 H 5.58

*2-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-methylester* (**8Ca**): Aus **5C** und Methyljodid. —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.3$  (mc, 15 arom. H), 2.82 (mc, 5 arom. H), 7.48 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H).

*2-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-ethylester* (**8Cb**): Aus **5C** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -6.84$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.42$  (mc, 15 arom. H), 2.96 (mc, 5 arom. H), 6.87 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 8.84 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{PS}_2$  (456.6) Ber. C 73.65 H 5.52 Gef. C 73.69 H 5.62

*2-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-benzylester* (**8Cc**): Aus **5C** und Benzylchlorid. —  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = -7.58$ . —  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau = 2.43$  (mc, 15 arom. H), 2.94 (mc, 10 arom. H), 5.55 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{PS}_2$  (518.7) Ber. C 76.41 H 5.28 Gef. C 76.43 H 5.38

*2-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-(2-oxopropylester)* (**8Cd**): Aus **5C** und Chloraceton. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.35$  (mc, 15 arom. H), 2.95 (mc, 5 arom. H), 5.82 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.78 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{OPS}_2$  (484.6) Ber. C 71.87 H 5.21 Gef. C 71.85 H 5.41

*2-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-(2-oxo-2-phenylethylester)* (**8Ce**): Aus **5C** und  $\omega$ -Bromacetophenon. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -8.90$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 1.9-2.66$ , (mc, 20 arom. H), 3.01 (mc, 5 arom. H), 5.21 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{OPS}_2$  (546.7) Ber. C 74.70 H 4.94 Gef. C 74.45 H 5.07

*4-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithiobuttersäure-ethylester* (**8Db**): Aus **5D** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -6.82$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.10-3.30$  (mc, 20 arom. H), 6.73 (q, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 7.10–8.00 (m, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 8.70 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{PS}_2$  (484.7) Ber. C 74.40 H 6.04 Gef. C 74.45 H 6.19

*2-Cyclohexyl-2-(triphenylphosphoranyliden)dithioessigsäure-ethylester* (**8Eb**): Aus **5E** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -4.11$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{PS}_2$  (462.6) Ber. C 72.70 H 6.76 Gef. C 72.90 H 6.77

*(2,2-Dialkylthiovinyl)triphenylphosphonium-halogenide 10*: Zu einer benzolischen Lösung von 50 mmol **8** tropft man bei 70°C unter Rühren eine Lösung von 55 mmol einer Halogenverbindung **9**. Anschließend wird 10 min unter Rückfluß gekocht. Die Salze **10** fallen dabei oft ölig aus. Man destilliert das Lösungsmittel weitgehend ab und bringt den Rückstand durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation. Nach Abfiltrieren wird mit Benzol gewaschen. Zur Reinigung kann man die Phosphoniumsalze durch Lösen in Methylenchlorid oder Chloroform und Ausfällen mit Essigester oder Ether reinigen. Zur Gewinnung von Ketenmercaptalen werden die Rohprodukte verwendet. Folgende Verbindungen wurden nach diesem Verfahren dargestellt (Ausb. und Schmp. vgl. Tab. 2).

*(Z)-(2-Ethylthio-2-methylthiovinyl)triphenylphosphonium-iodid (10Aa $\beta$ )*: Aus **8Aa** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -11.70$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.16$  (mc, 15 arom. H), 3.92 (d,  $J_{\text{PH}} = 18$  Hz, CH, 1H), 7.08 (s,  $\text{SCH}_3$ , 3H), 7.09 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 9.0 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{IPS}_2$  (522.4) Ber. C 52.87 H 4.64 Gef. C 53.31 H 4.60

*(E)-(2-Ethylthio-2-methylthiovinyl)triphenylphosphonium-iodid (10Ab $\alpha$ )*: Aus **8Ab** und Methyliodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.37$  (mc, 15 arom. H), 4.14 (d,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz, CH, 1H), 6.64 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.69 (s,  $\text{SCH}_3$ , 3H), 8.59 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{IPS}_2$  (522.4) Ber. C 52.87 H 4.64 Gef. C 52.99 H 4.81

*[2,2-Bis(ethylthio)vinyl]triphenylphosphonium-iodid (10Ab $\beta$ )*: Aus **8Ab** und Ethyliodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 1.96$  (mc, 15 arom. H), 3.76 (d,  $J_{\text{PH}} = 20$  Hz, 1H, CH), 6.40 (q,  $E\text{-CH}_2$ , 2H), 6.98 (q,  $Z\text{-CH}_2$ , 2H), 8.46 (t,  $E\text{-CH}_3$ , 3H), 8.99 (t,  $Z\text{-CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{IPS}_2$  (536.5) Ber. C 53.75 H 4.89 Gef. C 54.07 H 4.94

*(Z)-(2-Ethylthio-1-methyl-2-methylthiovinyl)triphenylphosphonium-iodid (10Ba $\beta$ )*: Aus **8Ba** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -19.77$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.25$  (mc, 15 arom. H), 7.67 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.32 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 7.82 (d,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 9.34 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{IPS}_2$  (536.5) Ber. C 53.73 H 4.88 Gef. C 53.51 H 4.98

*(E)-(2-Ethylthio-1-methyl-2-methylthiovinyl)triphenylphosphonium-iodid (10Bb $\alpha$ )*: Aus **8Bb** und Methyliodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.23$  (mc, 15 arom. H), 6.88 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.28 (d,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 8.21 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 8.58 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{IPS}_2$  (536.5) Ber. C 53.75 H 4.88 Gef. C 53.95 H 4.61

(*E*)-[2-Benzylthio-2-ethylthio-1-methylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Bcβ**): Aus **8Bc** und Ethyliodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.26$  (mc, 15 arom. H), 2.60 (mc, 5 arom. H), 5.80 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.61 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.99 (d,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 9.48 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{IPS}_2$  (612.6) Ber. C 58.86 H 4.94 Gef. C 59.08 H 5.29

[2,2-Bis(methylthio)-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Caα**): Aus **8Ca** und Methyl-iodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.45$  (mc, 15 arom. H), 2.94 (mc, 5 arom. H), 7.58 (s, *E*- $\text{CH}_3$ , 3H), 8.12 (s, *Z*- $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{IPS}_2$  (584.5) Ber. C 57.62 H 4.49 Gef. C 57.38 H 4.46

(*Z*)-[2-Ethylthio-2-methylthio-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Caβ**): Aus **8Ca** und Ethyliodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.38$  (mc, 15 arom. H), 2.85 (mc, 5 arom. H), 7.49 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.56 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 9.26 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{IPS}_2$  (598.5) Ber. C 58.19 H 4.72 Gef. C 58.00 H 4.66

(*E*)-[2-Ethylthio-2-methylthio-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Cbα**): Aus **8Cb** und Methyl-iodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.32$  (mc, 15 arom. H), 2.85 (mc, 5 arom. H), 7.09 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 8.03 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 8.70 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{IPS}_2$  (598.5) Ber. C 58.19 H 4.72 Gef. C 58.61 H 4.60

[2,2-Bis(ethylthio)-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Cbβ**): Aus **8Cb** und Ethyl-iodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -19.39$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.05-2.65$  (m, 15 arom. H), 2.70–3.15 (m, 5 arom. H), 7.16 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.45 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.74 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 9.25 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{IPS}_2$  (612.6) Ber. C 58.82 H 4.94 Gef. C 59.27 H 4.94

(*E*)-[2-Benzylthio-2-ethylthio-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Ccβ**): Aus **8Cc** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -19.34$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.15-2.50$  (m, 15 arom. H), 2.60 (mc, 5 arom. H), 2.80–3.05 (m, 3 arom. H), 3.20–3.50 (m, 2 arom. H), 5.96 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.31 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 9.23 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{IPS}_2$  (674.6) Ber. C 63.31 H 4.79 Gef. C 62.56 H 5.16

[2,2-Bis(benzylthio)-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-chlorid (**10Ccγ**): Aus **8Cc** und Benzyl- chlorid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 6.0$  (s, *E*- $\text{CH}_2$ , 2H), 6.24 (s, *Z*- $\text{CH}_2$ , 2H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CIPS}_2$  (645.2) Ber. C 74.46 H 5.31 Gef. C 74.53 H 5.40

(*E*)-[2-Methylthio-2-(2-oxopropylthio)-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Cdα**): Aus **8Cd** und Methyl-iodid. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 2.34$  (mc, 15 arom. H), 2.88 (mc, 5 arom. H), 6.06 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.68 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 8.07 (s,  $\text{SCH}_3$ , 3H). — IR (KBr):  $1710\text{ cm}^{-1}$  (CO).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{IOPS}_2$  (626.5) Ber. C 57.51 H 4.51 Gef. C 57.59 H 4.84

(*E*)-[2-Methylthio-2-(2-oxo-2-phenylethylthio)-1-phenylvinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Cea**): Aus **8Ce** und Methyl-iodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -19.60$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 1.95-2.74$  (m, 20 arom. H), 2.99 (mc, 5 arom. H), 5.62 (s,  $\text{CH}_2$ , 2H), 8.10 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H).

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{IOPS}_2$  (688.6) Ber. C 61.04 H 4.49 Gef. C 61.42 H 4.93

[2,2-Bis(ethylthio)-1-(2-phenylethyl)vinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Dbβ**): Aus **8Db** und Ethyliodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -19.83$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 1.90-2.50$  (m, 15 arom. H), 2.70–3.40 (m, 5 arom. H), 6.81 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.81–7.80 (m, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.58 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.54 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 9.34 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{IPS}_2$  (640.6) Ber. C 60.00 H 5.35 Gef. C 60.22 H 5.48

[1-Cyclohexyl-2,2-bis(ethylthio)vinyl]triphenylphosphonium-iodid (**10Ebβ**): Aus **8Eb** und Ethyl-iodid. —  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -24.33$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 1.95-2.55$  (15 arom. H), 6.87 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ),

7.76 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 8.54 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 9.38 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.50–8.00, 8.17–8.60, 8.90–9.40 (breite m, CH<sub>2</sub>-Ring).

C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>IPS<sub>2</sub> (618.6) Ber. C 58.24 H 5.87 Gef. C 58.37 H 6.06

**Ketenmercaptive 16:** Man kocht die Phosphoniumsalze **10** mit der zehnfachen Gewichtsmenge 10proz. Kalilauge 1 h unter Rückfluß und trennt dann die gebildete ölige Phase, die die Ketenmercaptive **16** und Triphenylphosphinoxid enthält, ab. Die wäßrige Phase wird 2mal mit n-Pentan extrahiert. Zu dem Pentanauszug gibt man die ölige Phase. Das Triphenylphosphinoxid kristallisiert aus, wird nach 1stündigem Stehenlassen abgetrennt und das Filtrat über Natriumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Lösungsmittels lassen sich diejenigen Ketenmercaptive, die bis 110°C/0.05 Torr sieden, durch direkte Destillation von dem noch vorhandenen Triphenylphosphinoxid trennen. In allen anderen Fällen löst man den Rückstand in wenig Benzol und chromatographiert an einer Säule mit Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II. Als Laufmittel dient Benzol. Die Verbindungen **16** laufen als gelbe Zone und werden nach Vertreiben des Laufmittels destilliert. Folgende Verbindungen wurden nach diesem Verfahren hergestellt (Ausb. und Sdp. bzw. Schmp. vgl. Tab. 3).

**1,1-Bis(ethylthio)ethen (16 Abβ):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 4.64 (s, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.33 (q, CH<sub>2</sub>, 4H), 8.78 (t, CH<sub>3</sub>, 6H).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (148.3) Ber. C 48.59 H 8.17 Gef. C 48.89 H 8.30

**(Z,E)-1-Ethylthio-1-methylthio-1-propen (16 Baβ und 16 Bba):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.88, 3.93 (2q, CH), 7.28, 7.30 (2q, CH<sub>2</sub>), 7.75, 7.77 (2t, CH<sub>3</sub>), 8.07, 8.11 (2d, CH<sub>3</sub>), 8.75, 8.79 (2t, CH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (148.3) Ber. C 48.59 H 8.17 Gef. C 48.76 H 8.56

**1,1-Bis(ethylthio)-1-propen (16 Bbβ):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 3.88 (q, CH), 7.39 (q, CH<sub>2</sub>), 7.45 (q, CH<sub>2</sub>), 8.20 (d, CH<sub>3</sub>), 8.85, 8.87 (2t, CH<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (162.3) Ber. C 51.80 H 8.69 Gef. C 52.62 H 8.71

**(Z,E)-1-Benzylthio-1-ethylthio-1-propen (16 Bcβ und 16 Bby):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.76 (mc, arom. H), 6.13, 6.16 (2s, CH<sub>2</sub>), 7.31, 7.36 (2q, CH<sub>2</sub>), 8.21, 8.37 (2d, CH<sub>3</sub>), 8.86, 8.91 (2t, CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (224.4) Ber. C 64.22 H 7.19 Gef. C 63.89 H 7.52

**[2,2-Bis(methylthio)vinyl]benzol (16 Caα):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.66 (mc, arom. H), 3.30 (s, CH), 7.82 (s, CH<sub>3</sub>), 7.84 (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (196.4) Ber. C 61.17 H 6.16 Gef. C 61.14 H 6.09

**(Z,E)-(2-Ethylthio-2-methylthiovinyl)benzol (16 Caβ und 16 Cbz):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.35–2.89 (m, arom. H), 3.08, 3.22 (2s, CH), 7.27, 7.34 (2q, CH<sub>2</sub>), 8.75 (t, CH<sub>3</sub>), 8.81 (1s und 1t, SCH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (210.4) Ber. C 62.81 H 6.71 Gef. C 63.01 H 6.82

**(Z,E)-(2-Benzylthio-2-ethylthiovinyl)benzol (16 Cby und 16 Ccβ):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.46–3.08 (mc, arom. H), 6.08, 6.14 (2s, CH<sub>2</sub>), 7.30, 7.34 (2q, CH<sub>2</sub>), 8.81, 8.85 (2t, CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (286.4) Ber. C 71.28 H 6.33 Gef. C 71.25 H 6.63

**[2,2-Bis(benzylthio)vinyl]benzol (16 Ccγ):** <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.75 (mc, arom. H), 3.12 (s, CH), 6.02 (s, CH<sub>2</sub>), 6.05 (s, CH<sub>2</sub>).

**[4,4-Bis(ethylthio)-3-butenyl]benzol (16 Dbβ):** MS: m/e = 252 (M<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (252.4) Ber. C 66.61 H 7.98 Gef. C 66.78 H 8.16

**1,1-Bis(ethylthio)-2-cyclohexylethen (16 Ebβ):** MS: m/e = 230 (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> (230.4) Ber. C 62.54 H 9.21 Gef. C 63.39 H 9.32

**Ketenmercaptale 17:** Zu einer Suspension von 25 mmol eines Phosphoniumsalzes **5** gibt man 30 ml. eines  $\omega,\omega'$ -Dihalogenalkans **11** und kocht 30 min unter Rückfluß. Nach Abfiltrieren des gebildeten Salzgemisches erfolgt die alkalische Spaltung und Aufarbeitung wie oben für **16** beschrieben. Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausb. und Sdp. bzw. Schmp. vgl. Tab. 3):

**2-Benzyliden-1,3-dithiolan (17, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 0):** Aus **5C** und 1,2-Diodethan. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.80$  (mc, 5 arom. H), 3.47 (s, CH, 1 H), 6.80 (mc, 2CH<sub>2</sub>, 4H).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (194.3) Ber. C 61.81 H 5.19 Gef. C 62.02 H 5.25

**2-Benzyliden-1,3-dithian (17, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 1):** Aus **5C** und 1,3-Diodpropan. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.67$  (mc, 5 arom. H), 3.21 (s, CH, 1 H), 7.05 (mc, 2SCH<sub>2</sub>, 4H), 7.79 (mc, CH<sub>2</sub>, 2H).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (208.3) Ber. C 63.41 H 5.82 Gef. C 63.80 H 5.92

**2-Benzyliden-1,3-dithiepan (17, R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, n = 2):** <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.70$  (mc, 5 arom. H), 3.18 (s, CH, 1 H), 6.99 (mc, SCH<sub>2</sub>, 4H), 8.04 (mc, 2CH<sub>2</sub>, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> (222.4) Ber. C 64.82 H 6.34 Gef. C 65.10 H 6.49

**2-(Triphenylphosphino)dithiocarboxylate 19:** Zu einer lithiumsalfreien Lösung<sup>6,7)</sup> von 25 mmol eines Alkyldentriphenylphosphorans **18** in 150 ml wasserfreiem Benzol tropft man bei 0–5°C unter Stickstoffschutz und starkem Rühren 25 mmol Schwefelkohlenstoff in 50 ml wasserfreiem Ether. Es fallen rote bis rotbraune Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ether gewaschen werden (dabei kann der Stickstoffschutz entfallen). Die Verbindungen **19** sind nur begrenzt haltbar und lassen sich nur schwer ohne Zersetzung umkristallisieren. Sie können ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen verwendet werden. Folgende Verbindungen wurden hergestellt (Ausb. und Schmp. vgl. Tab. 4):

**2-Methyl-2-(triphenylphosphonio)dithiopropionat (19A):** <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta = -27.06$ . — <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.30$  (mc, 15 arom. H), 8.03 (d,  $J_{PH} = 20$  Hz, 2CH<sub>3</sub>, 6H).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>PS<sub>2</sub> (380.5) Ber. C 69.44 H 5.56 Gef. C 69.41 H 5.59

**1-(Triphenylphosphonio)-1-cyclohexandithiocarboxylat (19B):** Die Verbindung läßt sich nicht ohne nennenswerte Zersetzung umkristallisieren.

C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>PS<sub>2</sub> (420.6) Ber. C 71.48 H 5.98 Gef. C 71.89 H 5.11

**1-Methyl-1-[(methylthio)thiocarbonyl]ethyl}triphenylphosphonium-iodid (20Aa):** Zu einer Aufschlammung von 3.25 g **19A** in 20 ml Ethanol gibt man 1.70 g Methyljodid, erhitzt 10 min zum Sieden und gießt die Lösung in 120 ml Essigester. Man erhält orangefarbene Kristalle vom Schmp. 131°C, Ausb. 4.20 g (95%). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.14$  (mc, 15 arom. H), 7.33 (s, SCH<sub>3</sub>, 3H), 7.79 (d,  $J_{PH} = 20$  Hz, 2CH<sub>3</sub>, 6H).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>IPS<sub>2</sub> (522.4) Ber. C 52.47 H 4.63 Gef. C 52.88 H 4.64

**1-[(Ethylthio)thiocarbonyl]-1-methylethyl}triphenylphosphonium-iodid (20Ab):** Wie vorstehend aus **19A** und Ethyljodid. Rote Blättchen vom Schmp. 122–124°C, Ausb. 96%. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 2.16$  (mc, 15 arom. H), 6.78 (q, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.82 (d,  $J_{PH} = 20$  Hz, 2CH<sub>3</sub>, 6H), 8.74 (t, CH<sub>3</sub>, 3H).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>IPS<sub>2</sub> (536.5) Ber. C 53.72 H 4.89 Gef. C 53.91 H 4.96

**1-[(Benzylthio)thiocarbonyl]cyclohexyl}triphenylphosphonium-chlorid (20Bc):** Zu 15 ml Benzylchlorid gibt man bei –15°C unter Rühren 5.00 g **19B**. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 10 min auf 100°C erwärmt. Das überschüssige Benzylchlorid destilliert man i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Methylchlorid auf und fällt das Phosphoniumsalz mit Essigester

wieder aus. Hellrote Kristalle vom Schmp. 136–138°C, Ausb. 4.60 g (71%). — <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.20 (mc, 15 arom. H), 2.75 (mc, 5 arom. H), 5.70 (s, CH<sub>2</sub>, 2H), 6.38–8.35 (m, CH<sub>2</sub>, 10H).

C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>CIPS<sub>2</sub> (547.2) Ber. C 70.24 H 5.91 Gef. C 70.14 H 6.31

**Dithioisobuttersäure-ethylester (21Ab):** Zu einer siedenden Lösung von 7.60 g **20Ab** in 100 ml Ethanol gibt man 100 ml 60–80°C warmes Wasser, füllt diese Mischung in ein Elektrolysegefäß nach *Horner und Mentrup*<sup>19)</sup> und beginnt sofort zu elektrolysieren. Als Kathode dient Quecksilber, als Anode ein Graphitstab (Spannung 24 V, Maximalstromstärke 2 A). Nach ca. 1 h ist die Elektrolyse beendet, sichtbar an der Abnahme der Stromstärke. Die elektrolysierte Lösung wird aus dem Anodenraum abgelassen und mit 250 ml Wasser versetzt. Den Anodenraum wäscht man mit Ether, den man anschließend zum Extrahieren der ethanolisch/wäßrigen Phase verwendet. Nach Trocknen der Ether-Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Gemisch von Triphenylphosphin und Dithioester durch Destillation getrennt. Sdp. 67–69°C/2 Torr, Ausb. 1.55 g (74%). — <sup>1</sup>H-NMR: τ = 6.56 (mc, CH, 1H), 6.82 (q, CH<sub>2</sub>, 2H), 8.71 (t, CH<sub>3</sub>), 8.73 (d, CH<sub>3</sub>). — MS: m/e = 148 (M<sup>+</sup>).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (148.3) Ber. C 48.59 H 8.17 Gef. C 48.71 H 8.10

Destillationsrückstand 3.50 g *Triphenylphosphin* (94%), Schmp. 79°C.

**Cyclohexandithiocarbonsäure-benzylester (21Bc):** Eine Lösung von 3.00 g **20Bc** in 200 ml Wasser von 50–60°C elektrolysiert man wie im vorigen Versuch (Spannung 24 V, Stromstärke 2.5 A). Die elektrolysierte Lösung wird ausgeethert (vorheriges Waschen des Anodenraumes mit dem Ether), die Ether-Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung mit 3 ml Methyljodid versetzt. Nach 12stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Methyltriphenylphosphonium-iodid (Ausb. 2.00 g, 96%) abgesaugt, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 151–153°C/0.1 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR: τ = 2.75 (mc, 5 arom. H), 5.59 (s, SCH<sub>2</sub>, 2H), 6.63–8.54 (m, CH<sub>2</sub>, 11H). — MS: m/e = 250 (M<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (250.4) Ber. C 67.15 H 7.25 Gef. C 67.37 H 7.10

## Literatur

- <sup>1)</sup> XXXV. Mittel.: *H. J. Bestmann und N. Schöpf*, J. Chem. Res. 1977, 0543.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> Teilweise vorläufige Mittel.: *H. J. Bestmann, R. Engler und H. Hartung*, Angew. Chem. 78, 1100 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 1040 (1966). — <sup>2b)</sup> Vgl. auch *H. J. Bestmann* und *R. Zimmermann*, Fortschr. Chem. Forsch. 20, 85 (1971).
- <sup>3)</sup> *H. Staudinger, G. Rathsam und F. Kjelsberg*, Helv. Chim. Acta 3, 853 (1920).
- <sup>4)</sup> *A. Schönberg, E. Frese und K. H. Brosowski*, Chem. Ber. 95, 3077 (1962).
- <sup>5)</sup> *J. J. Pappas und E. Gancher*, J. Org. Chem. 31, 3877 (1966).
- <sup>6)</sup> *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 583 (1965).
- <sup>7)</sup> *H. J. Bestmann, O. Vostrowsky und W. Stransky*, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- <sup>8)</sup> *G. Purrello und P. Fiandaca*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976; 692, beschreiben die Reaktion dieses Ylids mit CS<sub>2</sub>, ohne unsere Arbeiten<sup>2)</sup> zu zitieren. Die Autoren stellten Benzylidientriphenylphosphoran mit Phenyllithium dar. Sie haben offensichtlich die Bildung des Phosphoniumsalzes **5 C** nicht richtig realisiert.
- <sup>9)</sup> *H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi und H. Weitkamp*, Tetrahedron Lett. 1966, 3355; *H. I. Zeliger, J. P. Snyder und H. J. Bestmann*, ebenda 1969, 2199.
- <sup>10)</sup> Vgl. dazu auch die Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung **8** (R<sup>1</sup> = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) von *G. Bombieri, E. Forsellini, U. Chiacchio, P. Fiandaca, G. Purrello, E. Foresti und R. Graziani*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1976, 1404.
- <sup>11)</sup> *A. J. Speziale und K. W. Ratts*, J. Am. Chem. Soc. 85, 2790 (1963); *H. J. Bestmann und H. G. Liberda*, unveröffentl.; *H. G. Liberda*, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1968.

- <sup>12)</sup> *H. I. Zeliger, J. P. Snyder und H. J. Bestmann, Tetrahedron Lett.* **1970**, 3313; *J. P. Snyder und H. J. Bestmann, ebenda* **1970**, 3317; *H. J. Bestmann, R. Saalfrank und J. P. Snyder, Angew. Chem.* **81**, 227 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 216 (1969); *Chem. Ber.* **106**, 2601 (1973); *H. J. Bestmann und M. Ettliger, unveröffentlicht; M. Ettliger, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg* 1974.
- <sup>13)</sup> Über den Zerfall von Phosphonium-hydroxiden und deren präparative Anwendung vgl. Lit.<sup>2b,6)</sup>; *H. J. Bestmann, Angew. Chem.* **77**, 651, 850 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 645, 830 (1965).
- <sup>14)</sup> Vgl. die Zusammenfassung von *D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie, Angew. Chem.* **85**, 99 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 91 (1973).
- <sup>15)</sup> *P. J. W. Schuijl, L. Brandsma und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 1263 (1966).
- <sup>16)</sup> *G. A. Russell und L. A. Ochrymowycz, J. Org. Chem.* **35**, 764 (1970).
- <sup>17)</sup> *Societe Nationale des Petroles d'Aquitaine (Erf. A. Donche, C. Thibault, E. Arretz und A. Pfister), DOS 1931 286 (8. Jan. 1970) [Chem. Abstr. 72, 79008 b (1970)].*
- <sup>18)</sup> *D. Seebach, B. Th. Gröbel, A. K. Bock, M. Braun und K. H. Geiß, Angew. Chem.* **84**, 476 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 443 (1972).
- <sup>19)</sup> *L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem.* **646**, 65 (1961).

[90/78]