

PHOTOCHEMISCHE ADDITIONEN VON THIOPHOSGEN AN OLEFINE

Hans Gotthardt

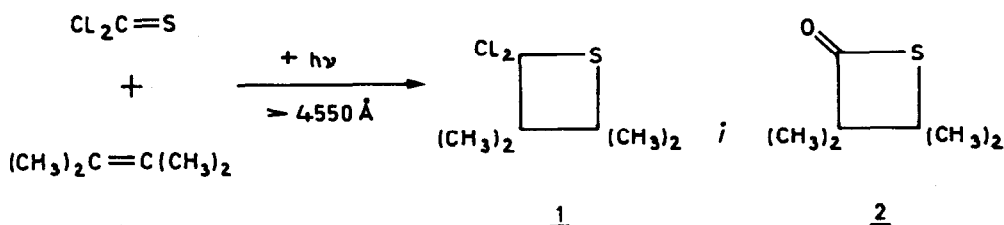
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 10 January 1973; received in UK for publication 28 February 1973)

Unlängst wurde gezeigt, daß Diaryl-thione photochemisch mit verschiedenen substituierten Alkenen, 1.2- und 1.3-Dienen unter 1.4-Dithian- bzw. Thietan-Bildung reagieren ^{1,2,3}. Obwohl die photochemische Dimerisierung des Thiophosgens und die thermische Rückspaltung des dabei gebildeten Photodimeren schon lange bekannt sind ^{4,5,6}, wurde nach Kenntnis des Autors über lichtinduzierte intermolekulare Reaktionen von Thiophosgen mit ungesättigten Systemen noch nicht berichtet.

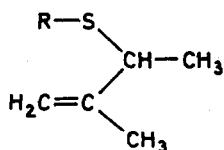
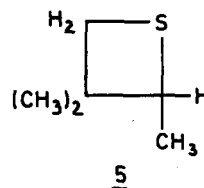
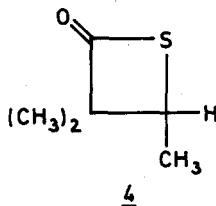
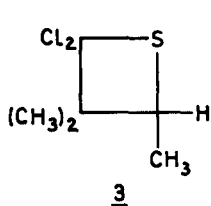
Thiophosgen weist im Elektronenspektrum bei 4680 Å ($\epsilon = 13 \text{ l/Mol cm}$, Benzol) einen Überlappungsverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang auf. Die Schweratomeffekte der beiden Chloratome sowie des Schwefels lassen nach erfolgter $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ein rasches Intersystem crossing zum $^3(n, \pi^*)$ -Zustand vermuten; letzterer Anregungszustand erscheint für intermolekulare Reaktionen besonders geeignet.

- Wie verhält sich wohl $^3(n, \pi^*)$ -Thiophosgen gegenüber der olefinischen Doppelbindung?



Belichtet man die entgaste benzolische Lösung aus Thiophosgen (0.126 m) und 2.3-Dimethyl-buten-(2) (0.245 m) mit einem 450 W Hanovia Quecksilber-Mitteldruckbrenner unter Verwendung eines Natriumchromat-Filter (0.04 m, $d=0.5 \text{ cm}$), so gelangt man zu 51% 2.2-Dichlor-3.3.4.4-tetramethyl-thietan (1, Öl). 1 zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ⁷ zwei Methylsingulets bei $\tau 8.60$ und 1221

8.46. Zum Konstitutionsbeweis hydrolysiert man 1 auf der Kieselgelplatte zu 2 (Schmp. 66-68.5°; C=O 1757, 1721; 2CH₃ s τ 8.71, 2CH₃ s 8.36). Im Massenspektrometer ⁸ spaltet das β-Thiol-lacton 2 unter anderem in die Ionen M⁺/e: 84, 74, 70, 60.



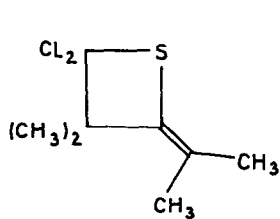
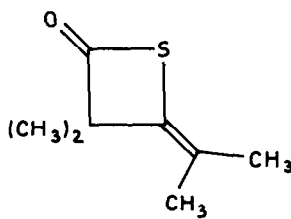
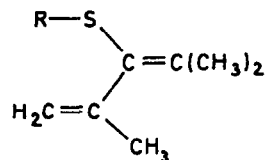
6a: R = Cl₂CH

6b: R = CH₃

Demgegenüber vereinigt sich Thiophosgen im n,π*-Zustand mit 2-Methylbuten-(2) nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt; vielmehr kommt es zur Bildung einer 78:22-Mischung bestehend aus dem Thietan 2 (CH₃ d τ 8.60, 1H q 6.25 mit J=6.8 Hz, 2CH₃ s 8.60) und der ringoffenen Verbindung 6a (=CH₂ Wagging 902/cm; CH₃ d τ 8.61, 1H q 6.21 mit J=7.0 Hz, CH₃ m 8.19, 2H m 5.07 mit J=1 Hz, 1H s 3.63). Auch 2 unterliegt auf der Kieselgelplatte einer hydrolytischen Spaltung in HCl und 4 (C=O 1774, 1740/cm; CH₃ s τ 8.77, CH₃ s 8.63, CH₃ d 8.48, 1H q 6.65 mit J=6.7 Hz). Schließlich liefert die Behandlung der Reaktionsmischung aus 2 und 6a mit 0.59 Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther neben unverändertem 6a das niedrigsiedende Thietan 5 (CH₃ s τ 8.83, CH₃ s 8.81, CH₃ d 8.78, 1H 2q 6.63, 6.56 mit J=7.0 Hz, 2H AB-System 7.39, 7.11 mit J=8.87 Hz; M⁺/e: 116, 101, 78, 61, 60, 56, 55, 46, 43). Arbeitet man dagegen mit 2.4 Moläquivalenten Lithiumaluminiumhydrid, so wird auch 6a zu 6b dechloriert (6b: CH₃ d τ 8.73, 1H q 6.92 mit J=7.5 Hz, CH₃ s mit Multiplett-Feinstruktur 8.27, S-CH₃ s 8.16, 2H m 5.28).

Analog erbringt die Bestrahlung von Thiophosgen (0.065 m) in Gegenwart

von 2,4-Dimethyl-pentadien-(2.3) (0.110 m) 89% öliges Gemisch, das 7 und 9a im 42:58-Verhältnis enthält (7: CH₃ s τ 8.56, 2CH₃ s 8.39, CH₃ s 8.25; 9a: CH₃ s τ 8.13, CH₃ m 8.10, CH₃ s 7.98, 1H m 5.17, 1H m 4.86, 1H s 3.57).

789a: R = Cl₂CH9b: R = HC=O

Zur strukturellen Sicherung wird das wenig beständige Reaktionsgemisch auf der Kieselgelplatte hydrolysiert und das erhaltene Eluat gaschromatographisch in 8 und 9b getrennt (8: C=O 1820, 1785; C=C 1680/cm; 2CH₃ s τ 8.56, CH₃ s 8.29, CH₃ s 8.23; 9b: C=O 1690/cm; CH₃ m τ 8.16, CH₃ s 8.09, CH₃ s 8.04, 1H m 5.15, 1H m 4.97 mit J=1 Hz, 1H s 0.03). Formel 8 wird auch durch das Auftreten folgender Ionen M⁺/e im Massenspektrum bestätigt: 156, 96, 86, 70 und 60.

Die photochemische Bildung der ringoffenen 1:1-Addukte 6a und 9a findet eine Parallele im thermischen Verhalten von Thiobenzophenon bzw. Fluorenthion gegenüber 2,4-Dimethyl-pentadien-(2.3) ⁹.

Alle isolierten reinen Verbindungen und Isomerengemische ergaben korrekte Elementaranalysen.

LITERATUR

1. A. Ohno, Y. Ohnishi und G. Tsuchihashi, J.Amer.chem.Soc. 91, 5038 (1969).
2. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters (London) 1971, 2345; Chem.Ber. 105, 2008 (1972) und dort zitierte Literatur.

3. H. J. T. Bos, H. Schinkel und T. C. M. Wijsman, Tetrahedron Letters (London) 1971, 3905.
4. B. Rathke, Liebigs Ann.Chem. 167, 195 (1873).
5. A. Schönberg und A. Stephenson, Ber.dtsch.chem.Ges. 66, 567 (1933).
6. J. I. Jones, W. Kynaston und J. L. Hales, J.chem.Soc. (London) 1957, 614.
7. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in CCl_4 mit internem TMS-Standard auf einem Varian A60-Gerät bei 60 MHz aufgenommen.
8. Die Massenspektren wurden bei einer Elektronenenergie von 70 eV mit dem AEI MS 902-Gerät bestimmt.
9. H. Gotthardt, Chem.Ber. 105, 2004 (1972).