

DARSTELLUNG VON DIMETHYLTHIOKETEN^(**)

Von Günther Seybold^(*)

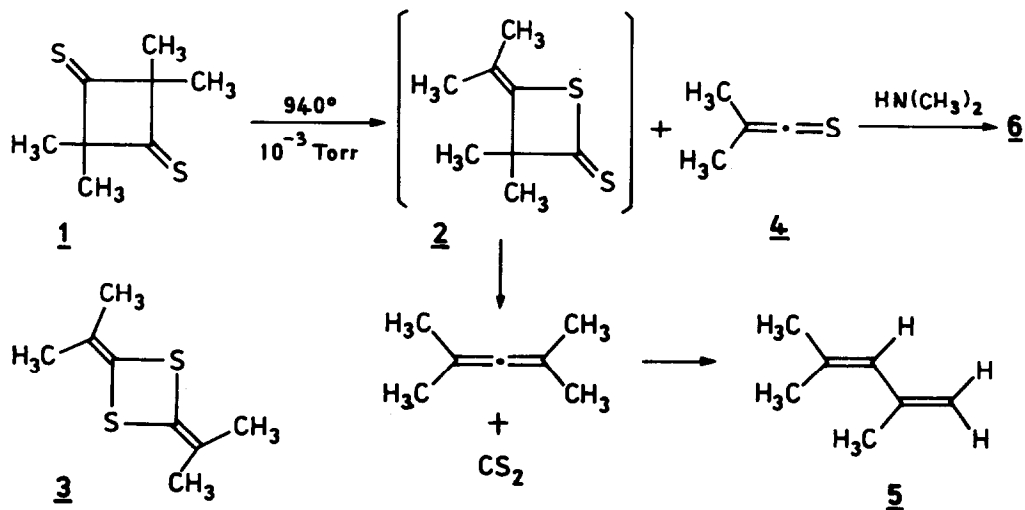
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 20 December 1973; received in UK for publication 8 January 1974)

Trotz mehrfacher Versuche⁽²⁻⁴⁾ war es bisher nicht gelungen, monomeres Dimethylthioketen herzustellen oder nachzuweisen. Die Thermolyse von Tetramethyl-1,3-cyclobutandithion⁽⁵⁾ 1 in der Gasphase bei 480° führte lediglich zu einem Gemisch der Isomeren 2 und 2⁽⁴⁾. Für diese Umlagerung wurde Dimethylthioketen als Zwischenstufe zwar postuliert, jedoch nicht nachgewiesen.

Wenn Dimethylthioketen tatsächlich das Primärprodukt des thermischen Zerfalls von 1 ist, dann müßte es unter den Bedingungen der Blitzthermolyse⁽⁶⁾, bei der Folgereaktionen 2. Ordnung wie Dimerisierung oder Polymerisation weitgehend ausgeschlossen sind, nachzuweisen sein. Wir untersuchten deshalb die Blitzthermolyse von 1 bei 10⁻³ Torr und Temperaturen zwischen 800 und 940°C.

Die verwendete Apparatur bestand aus einem elektrisch beheizten Quarz-



sam abnahm und nach 3 Stunden fast vollständig verschwunden war. An seiner Stelle erschien ein komplexes Multiplett, das sich über den Bereich $\delta = 2,2 - 1,6$ erstreckte.

2. Nebenprodukte:

Die Blitzthermolyse von 1 führt nicht ausschließlich zu 4. Neben dem Thioketen entstehen auch Schwefelkohlenstoff, Tetramethylallen und 2,4-Dimethylpentadien(2,4) 5. Die Nebenprodukte konnten gaschromatographisch und durch die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen und quantitativ erfaßt werden. Wir nehmen an, daß diese Verbindungen vom thermischen Zerfall des intermediär gebildeten Dithiolactons 2 herrühren, das das Hauptprodukt der Gasphasenpyrolyse von 1 bei 488° war ⁴⁾. Für diese Annahme spricht, daß bei der Blitzthermolyse von 2 unter gleichen Bedingungen die Produkte Schwefelkohlenstoff, Tetramethylallen und dessen Isomerisierungsprodukt 5 entstehen und zwar im gleichen Verhältnis wie bei der Blitzthermolyse von 1. 2 ist keine Zwischenstufe auf dem Weg von 1 nach 4, da bei der Pyrolyse von 2 das Thioketen 4 nicht gebildet wird.

Das Verhältnis 4: (Tetramethylallen + 5) beträgt bei einer Pyrolysentemperatur von 940° 3:1 (NMR-spektroskopisch bestimmt). Bei niedrigeren Reaktions-temperaturen steigt der Anteil der Nebenprodukte. Mit zunehmender Kontaktzeit nimmt die Ausbeute an 5 auf Kosten von Tetramethylallen zu.

3. Chemisches Verhalten:

Lösungen des Thioketens 4 sind thermisch sehr instabil und werden bei Raumtemperatur momentan entfärbt. Dabei entsteht ein komplexes Gemisch von Oligomeren, das nicht aufgetrennt werden konnte. Die möglichen Dimerisierungsprodukte von 4, nämlich 1, 2 und 3 konnten in diesem Gemisch NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Mit Dimethylamin vereinigt sich 4 zum N,N-Dimethyl-isobuttersäurethioamid 6. Fängt man 4 bereits auf der Kühlfalle mit HNMe_2 ab, dann erhält man 6 in einer Ausbeute von 62%, bezogen auf eingesetztes 1. Setzt man dagegen eine Lösung von 4 in Trichlorfluormethan bei -100° mit Dimethylamin um, so bildet sich das Thioamid 6 in einer Ausbeute von 40%, bezogen auf 1. Daneben entsteht auch Dimethylammonium N,N-dimethyl-

rohr (25 cm Länge, 1,5 cm Durchmesser), das mit einer Kühlfalle verbunden war, so daß das Pyrolysat unmittelbar nach Austritt aus der Heizzone auf -196° abgeschreckt wurde. Die Kontaktzeit betrug etwa 10^{-3} sec⁽⁷⁾. Um zu verhindern, daß das Dimethylthioketen sich beim Auftauen in der Kühlfalle dimerisiert oder polymerisiert, wurde während der Pyrolyse ein tiefschmelzendes, inertes Lösungsmittel wie z.B. Trichlorfluormethan (Frigen 11) eindestilliert. Auf diese Weise erhielt man beim vorsichtigen Erwärmen der Kühlfalle auf -100° tiefrote Lösungen, die sich bei -80° innerhalb weniger Stunden und bei höheren Temperaturen sehr rasch entfärbten. Daß es sich dabei um Lösungen des roten Dimethylthioketens 4 handelte, zeigen folgende Befunde:

1. Spektren:

Massenspektren, die bei einer Temperatur von -20° des Direkteinlaßstabes angefertigt wurden, zeigen das Molekülion von 4 mit $m/e = 86$ in großer Intensität. Mit steigender Temperatur wird die Massenlinie $m/e = 86$ schwächer, und die Massenlinien $m/e = 173$, 258 und 344, die protoniertem dimerem, trimerem und tetramerem Dimethylthioketen entsprechen, treten immer stärker hervor. Während bei -20° das Intensitätsverhältnis der Massenlinien $m/e = 86$ und $m/e = 173$ 100:20 ist, beträgt es bei $+45^{\circ}$ 8:100.

Die Infrarotspektren der Lösungen, die bei -70° in einer Tieftemperaturküvette aufgenommen wurden, zeigen eine sehr intensive Bande bei 1789 cm^{-1} , die von zwei schwächeren Absorptionen bei 1813 cm^{-1} und 1743 cm^{-1} begleitet wird. Die bis jetzt bekannten isolierbaren Thioketene absorbieren im gleichen Bereich: Bistrifluormethylthioketen bei 1783 cm^{-1} ⁽⁸⁾, Bistert.butylthioketen bei 1745 cm^{-1} ⁽⁹⁾, und der Grundkörper bei 1755 cm^{-1} ⁽¹⁰⁾. In dem Maß wie die rote Farbe der Lösung verschwindet, nimmt die Intensität der drei genannten Banden ab. Dabei stellte es sich heraus, daß die Stabilität von 4 stark lösungsmittelabhängig ist. Die Halbwertszeiten von etwa 0,3-molaren Lösungen von 4 betrugen bei -70° in Trichlorfluormethan 60 min, in Methylenchlorid 30 min und in n-Pentan weniger als 3 min.

Das ¹H-NMR-Spektrum, bei -65° in Trichlorfluormethan aufgenommen, zeigte für die beiden Methylgruppen von 4 ein scharfes Singulett bei $\delta = 1,86$, das lang-

dithiocarbaminat, das Reaktionsprodukt aus Schwefelkohlenstoff und Dimethylamin⁽¹¹⁾. Aus dem Ausbeuteverhältnis Thioamid/Dithiocarbaminat läßt sich errechnen, daß 4 und Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 3:1 gebildet werden.

LITERATUR

- (*) Institut für Organische Chemie der Universität München, 8 München 2, Karlstr. 23.
- (**) Blitzthermolysen organischer Verbindungen, 2. Mitteilung; 1. Mitteilung⁽¹⁾.
- (1) G.Seybold, U.Jersak und R.Gompper, Angew.Chem. 85, 918 (1973); Angew.Chem. Internat.Edit. 12, 847 (1973).
- (2) A.K.Bose und G.L.Mina, Abstr.Pap.Amer.Chem.Soc., 151.Meeting, S.122 (1966); G.L.Mina, Dissertation Abstracts B27, 3862 (1967).
- (3) R.Oda, A.Miyasu und M.Okano, Nippon Kagaku Zasshi 88, 96 (1967); Chem.Abstr. 67, 73576k (1967).
- (4) E.U.Elam und H.E.Davis, J.org.Chem. 32, 1562 (1967).
- (5) 1 wurde hergestellt nach: R.D.Lipscomb, US-Pat. 3297765, E.I.du Pont de Nemours; Chem.Abstr. 66, 65180r (1967).
- (6) E.Hedaya, Accounts Chem.Res. 2, 367 (1969).
- (7) Zur Berechnung der Kontaktzeiten vergl.: D.M.Golden, G.N.Spokes und S.W.Benson, Angew.Chem. 85, 602 (1973); Angew.Chem.Internat.Edit. 12, 534 (1973).
- (8) M.S.Raasch, J.org.Chem. 35, 3470 (1970).
- (9) E.U.Elam, F.H.Rasch, J.T.Dougherty, V.V.Goodlett und K.C.Brannock, J.org.Chem. 33, 2738 (1968).
- (10) E.G.Howard, US-Pat. 3035030, E.I.du Pont de Nemours; Chem.Abstr. 57, 13617f (1962).
- (11) K.Bodendorf, Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges. 268, 264 (1930).