

ÜBER THIOACYL-KETENE, I

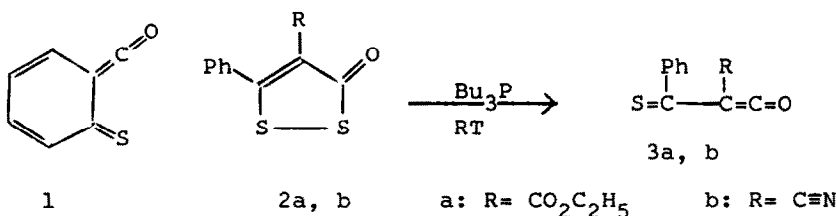
J. Goerdeler\* und K.-H. Köhler

Institut für Organische Chemie und  
Biochemie der Universität Bonn

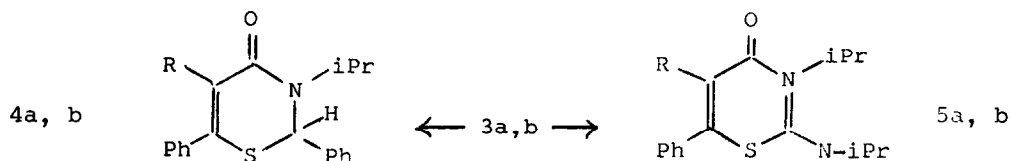
(Received in Germany 24 May 1976; received in UK for publication 5 July 1976)

Thioacyl-ketene sind bisher, von einer Ausnahme abgesehen, weder physikalisch nachgewiesen noch isoliert worden (Nachweise durch Folgeprodukte sind mit Vorsicht zu bewerten). Die Ausnahme betrifft das Benzothiacyl-keten 1, bei dem Ziegler und Sterk<sup>1)</sup> in einer Glasküvette bei 200°C eine IR-Absorption bei 2060 cm<sup>-1</sup> beobachteten, die als Keten-Bande gedeutet wurde.

Die Methode der Schwefelextrusion aus fünfgliedrigen S-Heterocyclen<sup>2)</sup> gab uns in zwei Fällen aus den bekannten 3H-1.2-Dithiol-3-onen 2a,b<sup>3)</sup> Thioacyl-ketene 3a,b, die sich in Lösung unter Normalbedingungen spektroskopisch nachweisen liessen:



Andere 1.2-Dithiol-one konnten ebenfalls entsprechend entschweifelt werden, aber die vermutlich auch hier entstandenen Thioacyl-ketene hatten eine zu geringe Stabilität für diesen physikalischen Nachweis. Auch die Verbindungen 3a, b sind nur von begrenzter Haltbarkeit, Isolierungen wurden bisher nicht versucht.- Die Selbstreaktionen sind nicht von einem Typ. Es scheint sich teils um Oligomerisationen, teils um Fragmentierungen und Weiterreaktionen der Fragmente zu handeln. - Zur weiteren Charakterisierung wurden die Thioacyl-ketene 3 mit überschüssigem Benzyliden-N-isopropylamin bzw. Diisopropylcarbodiimid als Thiazinone abgefangen.



Farblosigkeit und niedere Wellenzahl ihrer Ringcarbonyl-Bande ( $1615-1630\text{cm}^{-1}$ ) schliessen eine  $\beta$ -Lactam-Struktur von 4 und 5 aus.

Tabelle 1: Thioacyl-ketene in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung (Raumtemperatur)

Verbd.	Farbe d.Lösung	Keten-Bande ( $\text{cm}^{-1}$ )		Andere Banden
		Lage	verschwunden nach	
3a	carminrot	2115	ca. 1 Stunde	1700
3b	blass-carminrot	2140	3-4 Tagen	2205

Tabelle 2: 4H-2.3-Dihydro-1.3-thiazinone-(4)

Verbd.	Charakteristik Fp ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{cm}^{-1}$ IR ( $\text{CHCl}_3$ )	$^1\text{H-NMR}$ (ppm, $\text{CDCl}_3$ ) (ohne Phenyl)
4a	Farblose Rhomben 131 (Äthanol)	1720 ss 1620 ss 1410 s	5,83 S(1H) Methin (Ring) 4,03 Q(2H) 0,94 T(3H) Ester 5,12 Sep (1H) 1,33 D (3H) <del>iPr</del> 1,02 D(3H) (a)
4b	Fast farblose Stäbchen; 158,5 (Äthanol)	2220 w-m 1630 ss 1410 s	6,00 S(1H) Methin (Ring) 5,07 Sep (1H) 1,36 D (3H) <sub>iPr</sub> 1,07 D (3H) (a)
5a	Farblose Blättchen, 91 Petroläther	1730 s 1650 m-s 1622 s	5,33 Sep(1H) 1,50 D (6H) <sub>iPr (b)</sub> 4,10 Q (2H) 3,80 Sep(1H) 1,22 D (6H) <sub>iPr</sub> 1,03 T (3H)
5b	Farblose Prismen 130 (Äthanol)	2225 w-m 1655 s 1615 s	5,32 Sep (1H) 1,52 D (6H) <sub>iPr (b)</sub> 3,90 Sep (1H) 1,23 D (6H) <sub>iPr</sub>

a) Aufspaltung durch Chiralität

b) Vermutlich am  $\text{N}_3$

Alle Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Molmassen-Bestimmungen gesichert. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Literatur: 1) E.Ziegler und H.Sterk, Monatshefte Chem. 99, 1958 (1968)

2) J.Goerdeler, J.Haag, C.Lindner und R.Losch, Chem.Ber. 107, 502 (1974)

3) C.Trebaul und J. Teste, Bull. Soc. Chim. 1969, 2456