

ÜBER THIOACYL-KETENE, I

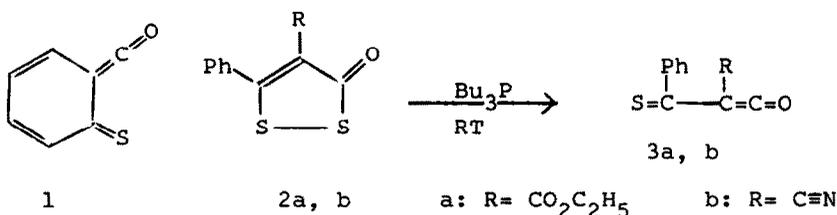
J. Goerdeler* und K.-H. Köhler

Institut für Organische Chemie und
Biochemie der Universität Bonn

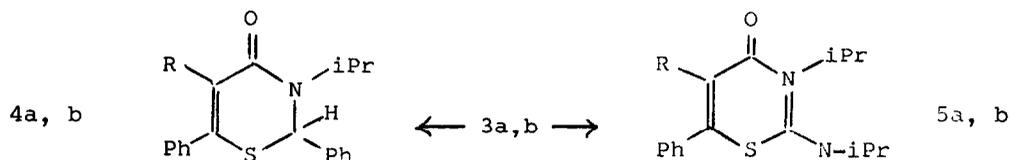
(Received in Germany 24 May 1976; received in UK for publication 5 July 1976)

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 Sterk¹⁾ in einer Glasküvette bei 200°C eine IR-Absorption bei 2060 cm⁻¹ beobachteten, die als Keten-Bande gedeutet wurde.

Die Methode der Schwefelextrusion aus fünfgliedrigen S-Heterocyclen²⁾ gab uns in zwei Fällen aus den bekannten 3H-1.2-Dithiol-3-onen **2a,b**³⁾ 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 ($1615\text{--}1630\text{cm}^{-1}$) schliessen eine β -Lactam-Struktur von 4 und 5 aus.

Tabelle 1: Thioacyl-ketene in CH_2Cl_2 -Lösung (Raumtemperatur)

Verbd.	Farbe d.Lösung	Keten-Bande (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 ($^{\circ}\text{C}$)	cm^{-1} IR (CHCl_3)	$^1\text{H-NMR}$ (ppm, 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
4b	Fast farblose Stäbchen; 158,5 (Äthanol)	2220 w-m 1630 ss 1410 s	6,00 S(1H) Methin (Ring)
5a	Farblose Blättchen, 91 Petroläther	1730 s 1650 m-s 1622 s	5,33 Sep(1H) 1,50 D (6H) iPr (b) 4,10 Q (2H)
5b	Farblose Prismen 130 (Äthanol)	2225 w-m 1655 s 1615 s	5,32 Sep (1H) 1,52 D (6H) iPr (b)

a) Aufspaltung durch Chiralität

b) Vermutlich am 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.Trebaut und J. Teste, Bull. Soc. Chim. 1969, 2456