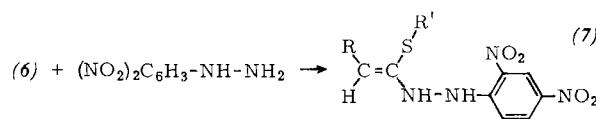


Eine neue Synthese von Ketenmercaptalen

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. R. Engler und Dr. H. Hartung

Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

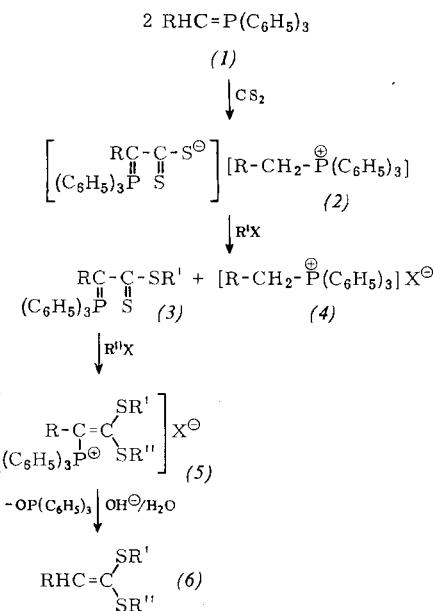
Die stabilen Ylide Diphenylmethyliden- und Fluorenylidenphosphoran reagieren mit Schwefelkohlenstoff zu polymeren oder dimeren Thioketenen^[1].



Die Elementaranalyse ergibt für alle Verbindungen die richtigen Werte. Die IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

R	(2) Ausb. (%)	(3) R'	Fp (°C)	Ausb. (%)	(5) R'X	Fp (°C)	Ausb. (%)	(6) Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
C ₆ H ₅	95	CH ₃	244	93	CH ₃ J	225	96	105–107/0,05	78
		C ₆ H ₅ —CH ₂	216	94	C ₆ H ₅ —CH ₂ Cl	187	90	Fp = 49 °C	82
					CH ₃ J	191	95	154–156/0,2	90
H	96	C ₂ H ₅	196	96	C ₂ H ₅ J	163	95	76–78/12	46
CH ₃	94	C ₂ H ₅	196	96	C ₂ H ₅ J	186	80	87–89/11	70
		C ₆ H ₅ —CH ₂	155	89	C ₂ H ₅ J	179	85	128–130/0,2	71
C ₆ H ₅ —CH ₂ —CH ₂	85	C ₂ H ₅	196	76	C ₂ H ₅ J	212	85	131–133/0,2	79
c-C ₆ H ₁₁	81	C ₂ H ₅	202	90	C ₂ H ₅ J	220	78	90/0,2	46

Setzt man salzfreie Lösungen basischer Alkylidensphosphorane (1)^[2] in Benzol bei Raumtemperatur mit Schwefelkohlenstoff um (Molverh. 2:1), so fallen die unscharf schmelzenden Phosphoniumsalze (2) der α -(Triphenylphosphoranylid)-dithiocarbonsäuren als gelbe stabile Verbindungen aus. Die Salze (2) reagieren in Benzol bei 50 °C mit einem Molekül Alkylhalogenid zu α -(Triphenylphosphoranylid)-dithiocarbonsäureestern (3) und Triphenylalkylphosphonium-Salzen (4), die ungelöst bleiben, während die Verbindungen (3) in Lösung gehen.



Die neuen Ylide (3) werden mit Alkylhalogeniden zu den Phosphoniumsalzen (5) am Schwefel alkaliert. Die Phosphoniumsalze (5) gehen bei alkalischer Hydrolyse in siedender 20-proz. Kalilauge in die Ketenmercaptale (6) über. Die Ketenmercaptale (6) lassen sich durch Behandeln mit HgCl_2 in wäßrigem Medium in Carbonsäuren $\text{RCH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ überführen. Bei der Umsetzung von (6) ($\text{R}' = \text{R}''$) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in phosphorsaurer Lösung werden 2-(1-Alkylthio-alk-1-enyl)-1-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine (7) erhalten^[3].

Eingegangen am 11. August 1966 [Z 348]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] H. Staudinger, G. Rathsam u. F. Kjelsberg, Helv. chim. Acta 3, 853 (1920); A. Schönberg, E. Frese u. K.-H. Brosowski, Chem. Ber. 95, 3077 (1962).

[2] Vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

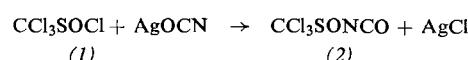
[3] Über den Austausch einer Alkylthiogruppe gegen eine substituierte Aminogruppe berichten erstmals R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2871 (1962).

Trichlormethansulfinyl-isocyanat

Von fil. lic. A. Senning

Chemisches Institut der Universität Aarhus (Dänemark)

Im Gegensatz zu anderen aliphatischen Sulfinsäurechloriden lässt sich Trichlormethansulfinsäurechlorid (1)^[1] mit Silbercyanat in siedendem Benzol in Trichlormethansulfinylisocyanat (2), das erste Sulfinsäureisocyanat, überführen. Nach



Filtration der Lösung wird das Benzol abdestilliert und der Destillationsrückstand sofort weiter umgesetzt. Er besteht zu etwa gleichen Teilen aus (1) und (2) sowie Nebenprodukten. Wegen der sehr ähnlichen Siedepunkte von (1) und (2) [36–38 °C/1 Torr für (1) und 42 °C/0,7 Torr für das Azeotrop aus (1) und (2)] lässt sich (2) nicht rein gewinnen.

Mit Wasser entwickelt eine ätherische Lösung des (2) enthaltenden Rohproduktes Kohlendioxid und flüchtige Zerfallsprodukte des nicht isolierbaren Trichlormethansulfinsäureamids, mit Ammoniak erhält man Trichlormethansulfinyl-harnstoff $\text{CCl}_3\text{SONHCONH}_2$ ($\text{Fp} = 162–165$ °C, Zers.), mit Äthanol das Urethanderivat $\text{CCl}_3\text{SONHCOOC}_2\text{H}_5$ ($\text{Fp} = 80–83$ °C).

Da die direkte Reaktion von Amiden mit (1) Schwierigkeiten bereitet, ist (2) ein wertvolles Zwischenprodukt zur Darstellung N-trichlormethansulfinyl-substituierter Verbindungen. Im folgenden sind einige charakteristische IR-Banden^[2] angegeben.