

Wir untersuchen zur Zeit die Verwendung von Reagentien des Typs (2) zur nucleophilen Carboxylierung (z. B. erhielten wir bei der Hydrolyse des Orthotriithiomandelsäureesters,  $\text{R}^1 = \text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ , mit Quecksilber(II)-chlorid in wäßrigem Aceton bei  $20^\circ\text{C}$  in 2 Tagen Mandelsäure in 60 % Ausbeute).

Eingegangen am 5. April 1967 [Z 489a]

[\*] Dr. D. Seebach

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] A. Fröling u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 1009 (1962); J. Hine et al., J. Amer. chem. Soc. 84, 1751 (1962). – (2a) und (2),  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , wurden unabhängig von G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma u. J. F. Arens (Mh. Chem., in Vorbereitung) untersucht; ich danke Herrn Prof. Arens für diese Mitteilung.

[2] E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1075 (1965); J. org. Chemistry 31, 4097 (1966).

[3] (1a) bis (1c) und (1f) wurden unter  $\text{HCl}$ -Katalyse aus Orthoameisensäureestern und Mercaptanen in  $\text{CHCl}_3$  erhalten. – Für (1e) siehe W. v. E. Doering u. L. K. Levi, J. Amer. chem. Soc. 77, 509 (1955).

[4] (2a) bildet sich unter denselben Bedingungen auch mit Triethylolithium; mit Methylsulfinylnatrium erhält man das (2a) entsprechende Na-Derivat.

[5] L. Brandsma, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 83, 307 (1964).

[6] Aus Lithiumdithian [2a] und Dimethyldisulfid, Ausb. 70%.

[7] D. Seebach, Angew. Chem. 79, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Maihaft 1967.

[8] D. S. Tarbell u. A. H. Herz, J. Amer. chem. Soc. 75, 1668 (1953).

[9] F. Arndt, Liebigs Ann. Chem. 396, 1 (1913).

2. Mit Lithium-*p*-thiokresolat entsteht ein Gemisch (1) + (1a) + (1b) + (1c), d.h. über (2) werden *p*-Tolylthio-Gruppen in das Carbenoid eingebaut (nach 20 Std. bei  $-10^\circ\text{C}$  haben wir mit  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert und durch NMR-Analyse die Hydrolysate untersucht<sup>[31]</sup>).

3. Unter denselben Bedingungen erhält man nach Mischen (1:1) von (1) und (1c) die vier Produkte ungefähr im Verhältnis 1:2:2:1.

4. Ein Elektrophil (siehe Tab. 1), welches mit dem sperrigen Carbenoid (1) nur schwer, mit dem sterisch unbehinderten Lithium-thiophenolat aber leicht reagieren kann, fängt das  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SLi}$  aus dem Gleichgewicht ab und beschleunigt die Bildung des Äthylen (4): In Gegenwart von 2 mol Propylenoxid erhielten wir – unter sonst gleichen Bedingungen – dreimal so viel (4) wie ohne Zusatz, mit 1 mol Cyclohexenoxid sogar fünfmal so viel (Tab. 1). [Daneben wurden im ersten Fall 26 %  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{C-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ <sup>[1]</sup> sowie 31 %  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  ( $K_p = 75^\circ\text{C}/0,06$  Torr;  $n_D^{20} = 1,5698$ <sup>[4]</sup>;  $86^\circ\text{C}/0,35$  Torr; 1,5705) isoliert. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Alkylierung (Tabelle 1).]

Tabelle 1. Ausbeute an Tetrakis(phenylthio)äthylen (4), gebildet aus (1) in Gegenwart elektrophiler Agentien (0,2 M Lösung in Tetrahydrofuran-n-Hexan 10:1; 10 mmol-Ansätze; 24 Std. bei  $20^\circ\text{C}$ ).

Zusatz	–	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SLi}$	Propen-oxid	Cyclohexen-oxid	$\text{CH}_3\text{J}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$
(mol/mol (1))	1	2	1	2	2	
(4), Ausb. (%)	15	5	44	74 [a]	0	45 [b]

[a] Unter gleichen Bedingungen entstanden aus (1) in Gegenwart von 1 mol Lithium-(2-phenylthio)cyclohexanol-1-at 25 % (4).

[b] Der Zerfall von (1) in Gegenwart von 1 mol LiJ ergab 10 % (4).

5. Nucleophile fangen das nur schwach elektrophile Carben<sup>[5]</sup> aus dem Gleichgewicht ab. So entstehen (bei  $20^\circ\text{C}$  nach mehreren Tagen) mit 1,1-Bis(methylthio)- oder 1,1-Dimethoxyäthylen Cyclopropandion-Derivate (5) (Tab. 2).

Ausgangsverbindung $K_p$ ( $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ) $n_D^{20}$	2-Methylen-1,3-dithian 80/10 1,6064	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{C=CH}_2$ 138/0,75 1,6484	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C=CH}_2$
Produkte			
Ausb. (%)	66	78	15
$F_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	110,2–110,9	90,0–90,7	8,51 [a]
Dreiring- $\text{CH}_2$ im NMR-Spektrum $\tau$ ( $\text{CCl}_4$ )	8,26	8,12	

[a] Öl, auch nach zweimaliger Chromatographie über Silicagel.

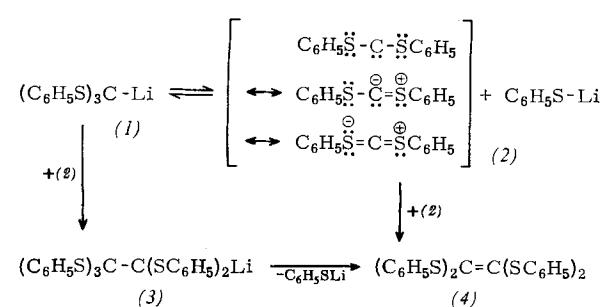
Die Zugabe von 1 mol Phosphin führt in über 80 % Ausbeute (bei  $20^\circ\text{C}$  nach 5 Std.) zu den reaktionsträgen, isolierbaren Ylidien (6). Im NMR-Spektrum zeigt (6a) ( $F_p = 79–81^\circ\text{C}$ ; Mol.-gew. kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ : 432) aromatische und aliphatische Protonen im Verhältnis 10:27, (6b) ( $\text{C}_6\text{H}_5$  anstelle  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  in (6a);  $F_p = 170–172^\circ\text{C}$ , Mol.-gew. kryoskop. in  $\text{C}_6\text{H}_6$ : 502) nur aromatische Protonen. UV-Spektrum von

## Bis(phenylthio)carben

Von D. Seebach<sup>[\*]</sup>

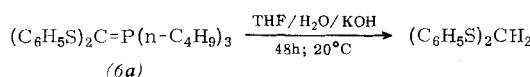
Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Rudolf Criegee, zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir fanden erstmals Hinweise auf das Vorliegen eines „echten“ Gleichgewichts zwischen einem Carbenoid (Tris(phenylthio)methylolithium (1)<sup>[1]</sup>) und einem Carben (Bisphenylthiocarben (2)) in Lösung. Aus dem Gleichgewichtsgemisch bildet sich Tetrakis(phenylthio)äthylen (4) durch direkte Dimerisierung des Carbens (2) oder über das Zwischenprodukt (3)<sup>[1]</sup> selbst bei Zimmertemperatur nur langsam (Tab. 1), so daß wir das vermutete Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) bequem untersuchen konnten<sup>[2]</sup>:



1. Durch Zugabe von Lithium-thiophenolat wird das Gleichgewicht gegen (1) verschoben; die Bildungsgeschwindigkeit des Äthylen (4) geht zurück (Tab. 1).

(6a):  $\lambda_{\text{max}}$  (Dioxan) = 256,5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 31000), von (6b):  $\lambda_{\text{max}}$  (Dioxan) = 253,5 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 23000),  $\epsilon_{300} = 7000$ ,  $\epsilon_{340} = 2500$ ,  $\epsilon_{380} = 950$ . Bei der alkalischen Hydrolyse entsteht aus (6a) Bis(phenylthio)methan, das durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>[1]</sup> identifiziert wurde.



Wenn man auch in einigen Fällen eine Reaktion am sperrigen, undissoziierten Carbenoid (1) diskutieren kann<sup>[6]</sup>, so lassen sich die Befunde 1.–5. doch besser mit einem im Gleichgewicht vorhandenen Carben (2) vereinbaren.

Eingegangen am 5. April 1967 [Z 489b]

[\*] Dr. D. Seebach

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Maiheft 1967; dort Lit. [1, 2].

[2] Die Reaktion (1)  $\rightarrow$  (4) ist irreversibel, denn aus (4) und überschüssigem Lithium-thiophenolat bilden sich keine durch Hydrolyse und NMR-Analyse des Hydrolysates nachweisbaren Mengen von (3) oder (1).

[3] Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß Lithium-*p*-thiokresolat unter den angegebenen Bedingungen nicht mit  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{CH}$  austauscht und daß bei der Aufarbeitung kein Austausch eintritt.

[4] R. C. Fuson u. J. H. Koehneke, J. org. Chemistry 14, 706 (1949).

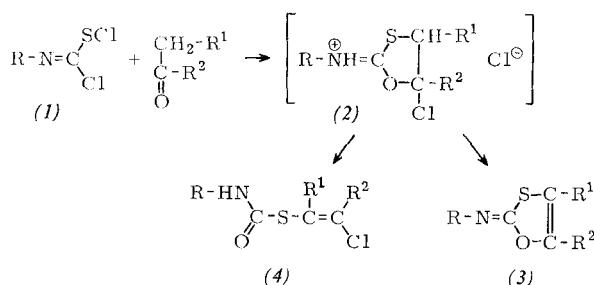
[5] Bei der Pyrolyse der Na-Salze von Tosylhydrazonen  $\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{S-Alkyl})_2$  wurden Bis(alkylthio)carbene auf ähnliche Weise abgefangen; siehe U. Schöllkopf u. E. Wiskott, Liebigs Ann. Chem. 694, 44 (1966), und D. M. Lenal u. E. H. Banitt, Tetrahedron Letters 1964, 245.

[6] Vgl. G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

## 2-Imino-1,3-oxathiole<sup>[1]</sup>

Von G. Ottmann und H. Hooks jr. [\*]

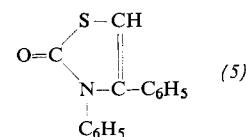
*N*-Substituierte *S*-Chlor-isothiocarbamoylchloride (1), die durch vorsichtige Chlorierung von Isothiocyanaten erhalten werden<sup>[3]</sup>, reagieren mit Arylalkylketonen unter Bildung von Derivaten der bisher unbekannten 2-Imino-1,3-oxathiole (3). Die Reaktion mit *N*-Aryl-*S*-chlor-isothiocarbamoylchloriden führt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung direkt zu den Hydrochloriden von (3), ohne daß sich ein Zwischenprodukt isolieren ließe<sup>[4]</sup>. In einigen Fällen ist die Reaktion von der Bildung beträchtlicher Mengen an *S*-(2-Chlorvinyl)thiocarbamat (4) begleitet, z.B. *S*-[2-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)vinyl]-*N*-phenylthiocarbamat aus (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und



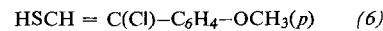
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(3), Fp (°C)	(3), Ausb. [5] (%)	(3), Hydrochlorid Fp (°C)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	137–138	52	210–212
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	143–144	48	188–189
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	p-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	159–160	59	193–194
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	169,5–170,5	40	192–194
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60,5–61	64	143,5–144,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	31,5–32	34	153–154

4-Methoxyacetophenon. Die gleichzeitige Bildung von (3) und (4) läßt sich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem hypothetischen Zwischenprodukt (2) erklären. Bei der Bildung von (3) erfolgt eine einfache  $\beta$ -Eliminierung unter Spaltung der C(4)-O-Bindung, während Aufspaltung der C(4)-Cl-Bindung unter HCl-Entwicklung zur Verbindung (4) führt.

Die Hydrochloride von (3) lassen sich mit Triäthylamin unter Ausschluß von Wasser, oder einfacher nur mit Wasser, leicht in die freien Basen überführen. Dagegen ergibt die Behandlung der Hydrochloride von (3) mit Alkoholen unter Umlagerung und Bildung von schwefelfreien Nebenprodukten 1,3-Thiazolin-2-one, z.B. 3,4-Diphenyl-1,3-thiazolin-2-on (5), Fp = 121,5–123 °C, aus 5-Phenyl-2-phenylimino-1,3-oxathioli hydrochlorid und Methanol.



Die Strukturen der Verbindungen (3) sind durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und Massenspektren gesichert. Die Struktur der Verbindung (4) wurde durch hydrolytischen Abbau zum 2-Chlor-2-(4-methoxyphenyl)vinyldimercaptan (6), Fp = 87,5 bis 88 °C, bewiesen.



### Arbeitsvorschrift:

Einer Lösung von 75 g Acetophenon in 150 ml Äther werden unter Rühren 103 g *S*-Chlor-*N*-phenyl-isothiocarbamoylchlorid bei 40–45 °C tropfenweise zugesetzt. Die Reaktion ist von starker Chlorwasserstoff-Entwicklung begleitet. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und danach der Niederschlag abgetrennt, mit Äther/Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 80 g (55 %) 5-Phenyl-2-phenylimino-1,3-oxathioli hydrochlorid.

a) Zu einer gerührten Aufschämmung von 47 g des Hydrochlorids in 1000 ml Äther wird während 45 min eine Lösung von 17 g Triäthylamin in 75 ml Äther getropft. Nach 4 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und in einem Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. 5-Phenyl-2-phenylimino-1,3-oxathioli wird aus den beiden Ätherlösungen gewonnen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 37 g (90 %).

b) 11 g des Hydrochlorids werden bei ca. 60 °C unter kräftigem Rühren in mehreren Portionen in 100 ml Wasser gegeben. Der Niederschlag (5-Phenyl-2-phenylimino-1,3-oxathioli) wird durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

c) Eine Mischung von 22 g Hydrochlorid und 50 ml Methanol werden langsam erhitzt. Bei ca. 50 °C setzt eine stark exotherme Reaktion ein, und der Festkörper geht in Lösung. Methanol wird verdampft und der ölige Anteil durch Extraktion mit Äther vom Anilinhydrochlorid abgetrennt. Das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl kristallisiert im Verlauf einiger Tage. Die Kristalle (8,5 g) werden vom anhaftenden Öl befreit und aus Methanol und schließlich aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 3,2 g des reinen 3,4-Diphenyl-1,3-thiazolin-2-ons (5).

Eingegangen am 21. März 1967 [Z 476]

[\*] Dr. G. Ottmann und H. Hooks jr.

Olin Mathieson Chemical Corporation Research Center  
275 Winchester Avenue  
New Haven, Conn. 06504 (USA)

[1] Chlorierung von Isothiocyanaten, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: [2].

[2] G. Ottmann u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem., im Druck.

[3] G. Ottmann u. H. Hooks jr., J. org. Chemistry 31, 838 (1966).

[4] Bei der Reaktion des *N*-Butyl-*S*-chlor-isothiocarbamoylchlorids mit Propiophenon wurde dagegen ein Zwischenprodukt der Zusammensetzung  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{Cl})\text{S}+\text{Cl}^-]$  isoliert und stufenweise in (3), R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, übergeführt.

[5] Die Ausbeuten sind auf (1) bezogenen.