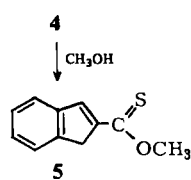
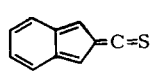
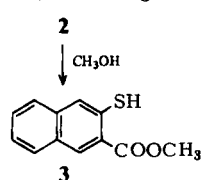
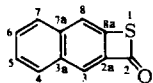
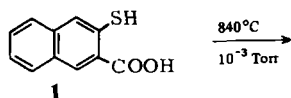


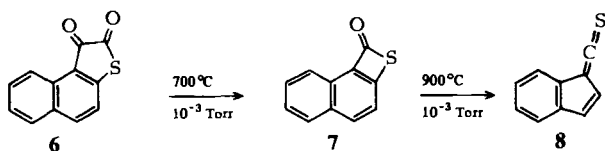
Thietone, Oxetone und Azetone**

Von Curt Wentrup* und Gerhard Gross

Nur wenige ungesättigte viergliedrige Heterocyclen sind bekannt; Thietone, Oxetone und Azetone waren präparativ bisher überhaupt nicht zugänglich. Wir beschreiben hier die Isolierung von Naphtho[2,3-*b*]thiet-2-on **2**, des ersten stabilen Thietons. Es wurde in 25% Ausbeute (gelbe Kristalle, $F_p = 85^\circ\text{C}$) durch Blitzvakuumpyrolyse ($840^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) von 3-Mercapto-2-naphthoesäure **1** erhalten. Zusammensetzung und Struktur sind durch elementaranalytische und spektroskopische Daten gesichert^[1]. Kristallin ist **2** völlig stabil, in Lösung bildet es jedoch bei Raumtemperatur Dimere und Trimere, die langsam ausfallen. Mit Methanol setzt sich **2** quantitativ zum Ester **3** um. Die Pyrolyse von **2** ($900^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) führt unter Eliminierung von CO zu 2-Thiocarbonyl-2*H*-inden **4**, das bei -196°C auf einem KBr-Fenster IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann; das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1742 cm^{-1} , die oberhalb -100°C verschwindet. Mit Methanol reagiert **4** bei -120°C zum Methylester **5**.

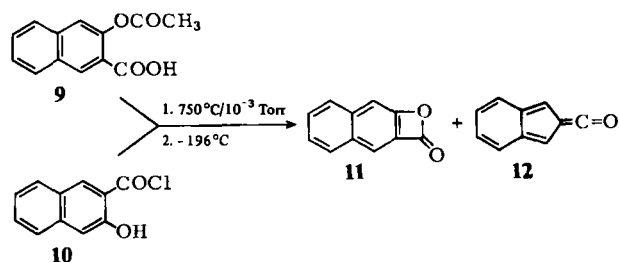


Das isomere Naphtho[2,1-*b*]thiet-2-on **7**^[2] wurde in quantitativer Ausbeute durch Pyrolyse ($700^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) des Dions **6** erhalten. **7** ist instabiler als **2**; es dimerisiert bei Raumtemperatur innerhalb 30 min. In CH_2Cl_2 reagiert **7** bei -40°C mit Methanol quantitativ zum Methylester der 2-Mercapto-1-naphthoesäure. Pyrolyse von **6** ($900^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) führt zum Thioketen **8** (IR: 1739 cm^{-1}), das unterhalb -40°C stabil ist und sich mit Methanol zum 3-Indenthio-carbonsäure-*O*-methylester umsetzt.

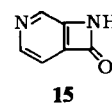
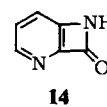
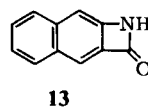


Die Naphthothietone sind beträchtlich stabiler als Benzothieton, das IR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur in einer Matrix^[3a] und photoelektronenspektroskopisch in der Gasphase^[3b] nachgewiesen wurde. Auch Benzoxeton ist instabil^[4]; Naphtho[2,3-*b*]oxeton soll hingegen eine stabile kristalline Verbindung sein^[5], doch ist die beschrie-

bene Spezies sicherlich nicht monomer. Das Monomer **11**, das durch Pyrolyse von **9** oder **10** ($750^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) erhalten wird, zeigt im IR-Spektrum Banden bei 1893 und 1874 cm^{-1} ; **11** ist bis -40°C stabil und reagiert bei dieser Temperatur mit Methanol zum 3-Hydroxy-2-naphthoesäure-methylester (20% Ausbeute). Bei der Pyrolyse von **9** und **10** entsteht als Nebenprodukt das Keten **12** (IR: 2127 cm^{-1}), dessen Anteil mit der Temperatur steigt. **12** wird auch bei der Pyrolyse von 2-Indencarbonsäure-methylester erhalten, in das es sich unterhalb -100°C in Gegenwart von Methanol auch wieder umwandelt.



Naphtho[2,3-*b*]azet-2(1*H*)-on **13** (IR: 1778 cm^{-1} ; stabil bis 0°C), Azeto[3,2-*b*]pyridin-2(1*H*)-on **14** (IR: 1807 cm^{-1} ; stabil bis -40°C) und Azeto[2,3-*c*]pyridin-2(1*H*)-on **15** (IR: 1809 cm^{-1} ; stabil bis 0°C) wurden analog durch Pyrolyse ($750^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) aus den entsprechenden Amino-carbonsäuren oder deren Estern hergestellt.



Auf die gleiche Weise wurde auch ein monocyclisches Thieton, das bis -40°C stabil ist, synthetisiert^[6].

Eingegangen am 25. Februar 1983 [Z 287]

- [1] **2**: IR: 1800 cm^{-1} ; MS: m/z 186 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.40$ (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.43 (s), 7.46 (s), 7.55 (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.67 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.78 (d, $J = 8\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, Multiplizität einschließlich Fernkopplungen): $\delta = 177.7$ (s; C-2), 146.1 (s; C-2a), 138.3 (s; C-7a), 135.7 (s; C-3a), 131.4 (s; C-8a), 130.8 (dt), 129.6 (dd), 127.1 (dt), 125.9 (dd), 120.8 (dd), 118.9 (dd).
 [2] **7**: IR: 1793 cm^{-1} ; MS: m/z 186 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, -40°C): $\delta = 7.38$ (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.42 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.56 (t, $J = 8\text{ Hz}$), 7.76 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.80 (d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.90 (d, $J = 8\text{ Hz}$).
 [3] a) O. L. Chapman, C. L. McIntosh, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7001; b) R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1979, 59.
 [4] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. V. Calder, G. Orr, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4061.
 [5] J. W. Airan, S. V. Shah, *J. Indian Chem. Soc.* 19 (1942) 333.
 [6] C. Wentrup, unveröffentlicht.

Asymmetrie der Löschung der Donoremission und der Produktbildung in einer asymmetrisch sensibilisierten Photoreaktion**

Von Hermann Rau* und Richard Ratz

Es gibt zwei Indikatoren für die Asymmetrie einer Photoreaktion chiraler Moleküle, die durch ein Enantiomer ei-

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, G. Gross
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Prof. Dr. H. Rau, R. Ratz
FG Physikalische Chemie, Institut für Chemie, Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. W. Himmele (BASF) danken wir für (3*S*/3*R*)-Formylpinan.