

Wolfgang Rundel

Notiz über die Darstellung tert.-butylierter Thiophenole, Diphenyldisulfide und Thianthrene

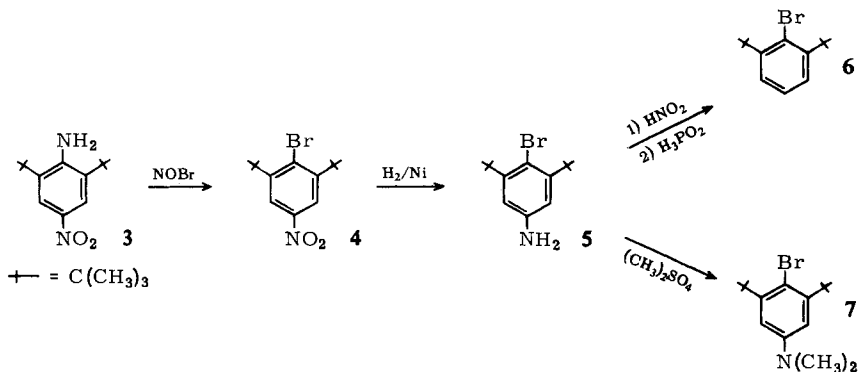
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 8. Januar 1968)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Dehydrierbarkeit von Thiophenolen zu „stabilen“ Arylschwefelradikalen¹⁾ und zu NMR-Untersuchungen über behinderte Rotation²⁾ wurde eine Anzahl tert.-butylierter Thiophenole **1** bzw. Diphenyldisulfide **2** synthetisiert (Tab. 1 und 2).

Da gute Verfahren zur direkten Umwandlung von Phenolen in die entsprechenden Thiophenole erst in neuerer Zeit bekannt geworden sind³⁾, wurden hier entweder entsprechende Aniline diazotiert und mit Natriumpolysulfid-Lösung umgesetzt^{4a)} (Weg A) oder es wurden wegen der schlechten Diazotierbarkeit, vor allem mehrfach tert.-butylierter Aniline, diese mit Nitrosylbromid in die entsprechenden Brombenzole übergeführt und diese, oder die auf anderem Wege gewonnenen Brombenzole, über die Grignard-Verbindungen zu den Thiophenolen umgesetzt^{4b)} (Weg B).

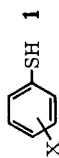
Das zur Synthese der 2,6-Di-tert.-butyl-Verbindungen **1f** und **2f** benötigte 1-Brom-2,6-di-tert.-butyl-benzol (**6**) wurde aus 4-Nitro-2,6-di-tert.-butyl-anilin (**3**) auf dem unten skizzierten Weg gewonnen, der gleichzeitig die für **1i** benötigte Dimethylamino-Verbindung **7** liefert. 2,6-Di-tert.-butyl-anilin selbst ergibt bei der Reaktion mit Nitrosylbromid neben **6** eine ganze Anzahl weiterer Produkte, u. a. 1,4-Dibrom-2,6-di-tert.-butyl-benzol (Schmp. 93°).



4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-thiophenol (**1h**) wurde nach Newman und Karnes³⁾ aus 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol erhalten (Weg C).

- 1) W. Rundel und K. Scheffler, *Angew. Chem.* **77**, 220 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 243 (1965), und vorangehende Mitteilungen.
- 2) H. Kessler und W. Rundel, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3) Z. B. M. S. Newman und H. A. Karnes, *J. org. Chemistry* **31**, 3980 (1966).
- 4) 4a) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 67, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955; 4b) ebenda, S. 19.

Tab. 1. tert.-Butylierte Thiophenole



1

| X-thiophenol X = | Schmp. [korr.] | Methode | Schmp. ^{a)} [korr.] | 2,4-Dinitrophenyl-thioäther Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse N S |
|--|-------------------------------------|----------------|---------------------------------|--|--|
| 1a 2-tert.-Butyl- | (Sdp. ₁₀ 99°) | A | 93—94° | C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ S (332.4) | Ber. 8.43 9.67 Gef. 8.26 9.69 |
| b 3-tert.-Butyl- | (Sdp. ₁₀ 101—102°) | B ₁ | 94,5—95,5° | C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄ S (332.4) | Ber. — 9.67 Gef. — 9.56 |
| c 2,4-Di-tert.-butyl- | 14° | B ₂ | 136—137° | C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ S (388.5) | Ber. — 8.24 Gef. — 8.50 |
| d 2,5-Di-tert.-butyl- | 38° (Sdp. _{0,1} 84—86°) | B ₂ | 123—124° | C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ S (388.5) | Ber. 7.21 8.24 Gef. 6.80 8.05 |
| e 3,5-Di-tert.-butyl- | 54—55° | B ₂ | — | — | — |
| f 2,6-Di-tert.-butyl- | 11—12° (Sdp. _{0,1} 77°) | B ₂ | 175° | C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ S (388.5) | Ber. — 8.24 Gef. — 8.30 |
| g 2,4,6-Tri-tert.-butyl- | 180—181 ^{a,b,c} | B ₂ | 138—138,5° | C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₄ S (444.6) | Ber. 6.30 7.21 Gef. 6.18 7.11 |
| h 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl- | 95.5—96 ^c | C | — | — | — |
| i 4-Dimethylamino-2,6-di-tert.-butyl- | 90.5—91.5 ^{a)} | B ₂ | — | C ₁₆ H ₂₇ NS ^{d)} (265.4) | Ber. ^{d)} — 12.08 Gef. ^{d)} — 11.84 |

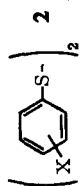
a) Aus Äthanol.

b) Aus Isopropylalkohol.

c) Aus Aceton.

d) Werte des Thiophenols.

Tab. 2. tert.-Butylierte Diphenyldisulfide



| Bis-[X-phenyl]-disulfid X = | Farbe | % Ausb. | Schmp. [korr.] | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse C | H | S |
|--|-------------------------|------------|--------------------------------------|--|--|----------------|----------------|
| 2a 2-tert.-butyl- | farblos | 30—35 | 45.5—46.5 ^{a)} | C ₂₀ H ₂₆ S ₂ (330.6) | Ber. 72.68 Gef. 72.49 | 7.92 7.84 | 19.40 19.12 |
| b 3-tert.-butyl- | gelblich | 62 | Sdp. _{1.5} 195° | C ₂₀ H ₂₆ S ₂ (330.6) | Ber. 72.68 Gef. 72.65 | 7.92 8.02 | 19.40 19.42 |
| c 2,4-di-tert.-butyl- | farblos | 45 | 97—98 ^{a)} | C ₂₈ H ₄₂ S ₂ (442.8) | Ber. 75.95 Gef. 75.95 | 9.56 9.38 | 14.49 14.39 |
| d 2,5-di-tert.-butyl- | schwach gelb farblos | 58 | 107—109° 118—119° ^{a+b)} | C ₂₈ H ₄₂ S ₂ (442.8) | Ber. 75.95 Gef. 75.92 | 9.56 9.64 | 14.49 14.42 |
| e 3,5-di-tert.-butyl- | cremefarben | 25 | 68—68.5 ^{a)} | C ₂₈ H ₄₂ S ₂ (442.8) | Ber. — Gef. — | — | — |
| f 2,6-di-tert.-butyl- | hellgelb | 36 | 120 ^{a)} | C ₂₈ H ₄₂ S ₂ (442.8) | Ber. — Gef. — | — | 14.49 14.12 |
| g 2,4,6-tri-tert.-butyl- | gelb | 50—65 | 233—234 ^{b)} | C ₃₆ H ₅₈ S ₂ (555.0) ^{c)} | Ber. 77.91 Gef. 77.77 | 10.54 10.35 | 11.56 11.40 |
| h 4-methyl-2,6-di-tert.-butyl- | gelb | 58 | 176—177 ^{b)} | C ₁₅ H ₂₄ S ₂ ^{d)} (236.4) | Ber. ^{d)} 76.21 Gef. ^{d)} 76.01 | 10.23 10.48 | 13.56 13.76 |
| i 4-dimethylamino-2,6-di-tert.-butyl- | orange | 42 | 211—212 ^{b)} | C ₃₂ H ₅₂ N ₂ S ₂ (528.9) | Ber. — Gef. — | — | 12.08 11.52 |

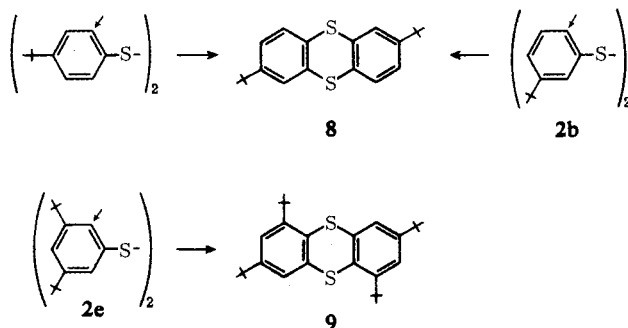
a) Aus Äthanol.

b) Aus Äthylacetat.

c) Mol.-Gew. gef. 527 (Beckmann in Benzol).

d) Werte des Thiophenols.

Diphenyldisulfide mit *meta*- (auch *para*-) ständigen tert.-Butylresten lassen sich mit konz. Schwefelsäure in Nitromethan mit mäßigen Ausbeuten zu tert.-butylierten Thianthrenen kondensieren, die zur Erzeugung entsprechender Radikal-Ionen eingesetzt wurden⁵⁾. So wurden dargestellt 2,7-Di-tert.-butyl-thianthren (**8**) und 1,3,6,8-Tetra-tert.-butyl-thianthren (**9**):



Die Pfeile \leftarrow bezeichnen die Kondensationsstelle.

$\text{---} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Zur Charakterisierung der vielfach flüssigen oder tiefschmelzenden Thiophenole wurden deren 2,4-Dinitrophenyl-thioäther⁶⁾ dargestellt. Bis-[3-tert.-butyl-phenyl]-disulfid (**2b**) konnte als einziges Disulfid nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Dem Direktor des Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. *Eugen Müller*, gilt mein Dank für die Ermöglichung der Versuche, ebenso der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Thiophenole und Disulfide

1. *2-tert.-Butyl-thiophenol* (**1a**) und *Bis-[2-tert.-butyl-phenyl]-disulfid* (**2a**) (Methode A)⁷⁾: 9 g *2-tert.-Butyl-anilin*⁸⁾ (60 mMol) in 60 ccm Wasser und 12 ccm konz. Salzsäure werden bei -5° bis -3° mit der konz. Lösung von 4,3 g *Natriumnitrit* diazotiert. Die Diazoniumsalz-Lösung läßt man alsbald in eine auf $45-50^\circ$ vorgewärmte⁹⁾ *Natriumpolysulfid*-Lösung (16 g krist. Natriumsulfid und 2,1 g Schwefel in 20 ccm Wasser in der Wärme lösen und mit der Lösung von 2,5 g Natriumhydroxid in 15 ccm Wasser vereinigen) unter Rühren einfließen. Nach beendeter Reaktion wird ausgeäthert, die gelbbraune Ätherphase nach Waschen mit 2n HCl und Wasser getrocknet, konzentriert und bis zur weitgehenden Entfärbung mit

⁵⁾ *W. Rundel* und *K. Scheffler*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 993.

⁶⁾ *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 587, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

⁷⁾ Nach dieser Methode wurde auch 2,4,6-Triisopropyl-thiophenol vom Sdp.₁₀ 136–138° in ähnlicher Ausbeute gewonnen.

⁸⁾ *H. J. B. Biekart*, *H. B. Dessens*, *P. E. Verkade* und *B. M. Wepster*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 321 (1952); *J. B. Shoemith* und *A. Mackie*, *J. chem. Soc.* [London] **1928**, 2334.

⁹⁾ Läßt man die Diazoniumsalz-Lösung in gekühlte Polysulfid-Lösung einfließen, wie vielfach empfohlen wird (vgl. l. c.^{4a)}), so kommt es nach kurzer Zeit zu heftigen Verpuffungen.

Lithiumalanat reduziert. Nach Zersetzen mit verd. Salzsäure wird **1a** über das Thiophenolat (mit $2n$ NaOH) abgetrennt und destilliert: 3.5–4 g (35–40%) als farblose übelriechende Flüssigkeit (Lit.¹⁰: Sdp.₁₀ 84–86°).

Oxydation von **1a** in wäßrig-äthanol. hydrogencarbonatgepufferter Lösung mit äthanol. Jod-Lösung, solange diese schnell entfärbt wird, liefert **2a**. Nach Ausfällen mit Wasser, Aufnehmen in Petroläther, Filtrieren durch eine Säule aus basischem Aluminiumoxid und Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert der ölige Rückstand.

2. *3-tert.-Butyl-thiophenol (1b) und Bis-[3-tert.-butyl-phenyl]-disulfid (2b)* (Methode B₁): Zu dem aus 26 g *1-Brom-3-tert.-butyl-benzol*¹¹⁾ (120 mMol) in 150 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Reagens^{11a)} gibt man 3.9 g (120 mMol) feinpulvrigen *Schwefel* in kleinen Portionen, kocht anschließend 1 Stde. unter Rückfluß und reduziert mit *Lithiumalanat* unter Rückflußkochen bis zum Verschwinden der Gelbfärbung. Aufarbeitung wie unter 1. liefert 16.5 g (83%) rohes **1b** als farbloses übelriechendes Öl bzw. **2b** als geruchloses, gelbliches zähes Öl.

3. *2.4.6-Tri-tert.-butyl-thiophenol (1g) und Bis-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-disulfid (2g)*¹²⁾ (Methode B₂): Durch Zutropfen der Lösung von 9.8 g (30 mMol) *1-Brom-2.4.6-tri-tert.-butyl-benzol*¹³⁾ in 50 ccm frisch über Benzophenon-natrium dest. Tetrahydrofuran zu einem geringen Überschuß zuvor mit Jod aktivierten *Magnesiums* (0.9 g) in ca. 10 ccm Tetrahydrofuran unter äußerem Erwärmen (die Reaktion verläuft nicht mehr spontan) und anschließendem Kochen (ca. 1/2 Stde.) unter Rückfluß bereitet man die Grignard-Verbindung. In diese Lösung trägt man in mehreren Anteilen 1.0 g (30 mMol) feinpulvrigen *Schwefel* ein und kocht nach dessen Auflösung erneut ca. 1/2 Stde. unter Rückfluß.

Anschließend fügt man der siedenden Lösung so lange kleine Mengen *Lithiumalanat* zu, bis der Ansatz farblos ist, zersetzt nach dem Abkühlen mit verd. Säure und bläst das Tetrahydrofuran mit Wasserdampf ab. Das zurückbleibende rohe **1g** nimmt man entweder mit Äther auf, chromatographiert an neutralem Aluminiumoxid und kristallisiert, oder man oxydiert durch Schütteln mit alkal. *Kaliumhexacyanoferrat(III)*-Lösung unter Zusatz einer Spur *2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol* (als Indikator, Endpunkt der Oxydation an der blauen Radikalfärbung zu erkennen) zum *Disulfid 2g*, das nach 2maliger Kristallisation rein ist; Durch ca. 15 min. Kochen mit etwas mehr als der berechneten Menge *Lithiumalanat* in absol. Dimethoxyäthan¹⁴⁾ (bis farblos) wird **2g** wieder leicht und in praktisch quantitat. Ausbeute zu **1g** reduziert. Man zersetzt unter Zusatz von *peroxidfreiem* Äther mit $2n$ HCl und kristallisiert oder sublimiert i. Vak. (bei ca. 100°/0.1 Torr).

¹⁰⁾ V. Baliah und T. Rangarajan, J. Indian chem. Soc. **38**, 33 (1961); C. **1963**, 13 117: über das Xanthogenat.

¹¹⁾ ^{11a)} C. C. Price und D. C. Lincoln, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5836 (1951); ^{11b)} C. S. Marvel, R. E. Allen und C. G. Overberger, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1088 (1946).

¹²⁾ W. Rundel, Z. Naturforsch. **15b**, 546 (1960), ohne experimentelle Angaben. Analog, mit 2 Äquivv. *Selen* (vgl. l. c.⁴⁾, S. 1092) erhält man direkt *Bis-[2.4.6-tri-tert.-butyl-phenyl]-diselenid*, orangerote Kristalle vom Schmp. 247–248° (Benzol oder Äthylacetat, 60% Ausb.) und daraus das äußerst leicht oxydable *2.4.6-Tri-tert.-butyl-selenophenol*, farblose Nadeln, Schmp. 176.5–177.5° (unter Rotfärbung).

¹³⁾ E. E. Betts und L. C. R. Barclay, Canad. J. Chem. **33**, 1768 (1955).

¹⁴⁾ Bei der Reduktion in *Tetrahydrofuran* entsteht, vermutlich unter der spaltenden Wirkung von LiAlH₄ (vgl. W. J. Bailey und F. Marktscheffel, J. org. Chemistry **25**, 1797 (1960)) neben **1g** eine Verbindung der vermutlichen Struktur (t-C₄H₉)₃C₆H₂-S-[CH₂]₃-CH₂OH (in Petroläther schwer lösliche feine Nadelchen, Schmp. 108°), die sich zwar chromatographisch leicht abtrennen läßt, aber die Ausbeute an **1g** entsprechend vermindert.

Analog werden dargestellt **1f**, **2f** aus *1-Brom-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**6**) und **1i**, **2i** aus *1-Brom-4-dimethylamino-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**7**), ferner **1c**, **1d**¹⁵⁾ und **1e**, die nach dem Abblasen des Tetrahydrofurans langsam mit Wasserdampf übergehen und am besten über die Disulfide **2c**—**e** gereinigt werden, aus *1-Brom-2.4-di-tert.-butyl-benzol*¹⁶⁾, *1-Brom-2.5-di-tert.-butyl-benzol*¹⁷⁾ bzw. *1-Brom-3.5-di-tert.-butyl-benzol*¹⁸⁾.

Von **2d** existiert neben der farblosen Modifikation vom Schmp. 118—119° eine hellgelbe, unscharf bei 107—109° schmelzende (Wiederschmelzen nach dem Erstarren: ca. 113—115°), deren IR-Spektren in KBR sich im Γ -Schwingungsgebiet geringfügig unterscheiden, während IR- und NMR-Spektren in Lösung identisch sind.

Bei der Aufarbeitung zur Gewinnung von **1i** muß zum Ausäthern mit Ammoniak eben alkalisch gemacht werden, da sonst das Hydrochlorid entsteht, auch muß die ganze Aufarbeitung möglichst schnell und unter weitgehendem Luftausschluß erfolgen, um Reoxydation zu **2i** zu vermeiden. Auch das feste kristalline **1i** hält sich nur unter Stickstoff unverändert.

4. *1-Brom-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**6**) und *1-Brom-4-dimethylamino-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**7**)

a) *1-Brom-4-nitro-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**4**): Zur Lösung von 3.0 g *4-Nitro-2.6-di-tert.-butylanilin*¹⁹⁾ (**3**) in 250 ccm trockenem Methylenchlorid tropft man bei —5 bis 0° unter Rühren 1.5 g *Nitrosylbromid* (Molverh. ca. 1 : 1.1) in ca. 75 ccm Methylenchlorid, läßt über Nacht auf Raumtemp. kommen, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad, schüttelt dann gut mit Wasser aus und chromatographiert den öligen Rückstand der organischen Phase mit Äther/Benzol (1 : 2) an saurem Aluminiumoxid. Durch 2maliges Umkristallisieren der eluierten Substanz aus wenig Äthanol erhält man ca. 1.5 g (40%) reines **4** als grünlichgelbe Kristalle vom Schmp. 91.5 bis 92° (äthanolhaltig bisweilen 80—81°).

b) *1-Brom-4-amino-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**5**): Durch katalytische Reduktion von **4** mit Raney-Nickel in Methanol bei Normaldruck in 95% Ausb. Farblose Plättchen (aus Methanol), Schmp. 99—100°.

Acetylderivat: Farblose Nadelchen (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 199—200°.

c) *1-Brom-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**6**): 3.0 g **5** werden mit der Mischung aus 7 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser gut verrieben. Dann wird mit ca. 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter gutem Rühren mit 1.0 g *Natriumnitrit* in 5 ccm Wasser diazotiert. Anschließend gibt man die Lösung von 17 g *Natriumhypophosphit* in 30 ccm halbkonz. Schwefelsäure zu, bewahrt 48 Stdn. im Kühlschrank auf und erwärmt dann allmählich, zuletzt im siedenden Wasserbad. Das abgeschiedene Öl nimmt man mit Petroläther auf, und durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid isoliert man 1.5 g farblores **6** (53%) vom Sdp._{0.1} 76—77°, das dünnschicht- und gaschromatographisch einheitlich ist.

NMR: τ 8.4 (tert.-Butyl) und arom. A₂B-System ($\delta = 13$ Hz; $J_{AB} \sim 8.5$ Hz).

IR: 1025/cm (st) und 790; 725/cm (st) (vic. Trisubstitution).

d) *1-Brom-4-dimethylamino-2.6-di-tert.-butyl-benzol* (**7**): Man mischt 5.0 g **5** und 6 g Natriumhydrogencarbonat mit 10 ccm Wasser, gibt 6 ccm *Dimethylsulfat* zu und rührt, anfangs

15) A. M. Kuliev, A. B. Kuliev und F. N. Mamedov, Azerb. Khim. Zh. **1964**, 3, C. A. **62**, 11718 f (1965), beschreiben ein Di-tert.-butyl-thiophenol, vermutlich die 2.5-Verbindung, vom Sdp._{0.6} 92—96°.

16) Sdp.₈ 125—127°, aus dem Anilin mit Nitrosylbromid in 39proz. Ausb.

17) J. M. A. Baas und B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **85**, 457 (1966); oder aus dem Anilin mit Nitrosylbromid: Schmp. 22°, 30% Ausb.

18) P. D. Bartlett, M. Roha und R. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2349 (1954).

19) J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1327 (1956).

unter gelegentlicher Kühlung, ca. 2 Stdn. Man läßt über Nacht stehen, setzt ca. 150 ccm 25proz. Natronlauge zu und destilliert mit Wasserdampf, wobei das Laugen-Volumen nicht zunehmen soll. Das überdestillierte, kristallin erstarrende **7** wird aus ca. 15 ccm Methanol kristallisiert. Ausb. 3.5 g (64%), Schmp. 74° (nach 2maliger Krist.).

$C_{16}H_{26}BrN$ (312.4) Ber. Br 25.61 N 4.48 Gef. Br 25.07 N 4.65

NMR: τ 2.3 (aromat.), 7.1 (N—CH₃) und 8.4 (tert.-Butyl) im Verhältnis 2 : 6 : 18.

5. 4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-thiophenol (**1h**) und Bis-[4-methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-disulfid (**2h**) (Methode C): Nach Newman und Karnes³⁾ über das *N,N*-Dimethyl-*S*-[4-methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenyl]-thiocarbamat. Die Spaltung zu **1h** gelingt hier nicht nach den angegebenen allgemeinen Vorschriften. Sie wurde in Analogie zur Spaltung des [2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenyl]-benzoats²⁰⁾ mit Natrium in flüss. Ammoniak ausgeführt. Oxydation des rohen **1h** analog 3. ergibt **2h**, dessen Reduktion analog 3. und Kristallisation aus wenig Äther bei —5° reines **1h**.

Thianthrene

6. 2.7-Di-tert.-butyl-thianthren (**8**)

Aus Bis-[3-tert.-butyl-phenyl]-disulfid (**2b**): 4.0 g **2b** werden mit der Mischung aus 20 ccm Nitromethan und 20 ccm konz. Schwefelsäure mehrere Tage gerührt, unter SO₂-Entwicklung bildet sich eine tiefviolette Lösung. Es wird von etwas nicht verbrauchtem **2b** auf Eis abgegossen, nach dem Verschwinden der Farbe mit Benzol aufgenommen und an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. 1) chromatographiert. Das benzolische Eluat liefert **8**, nach mehrmaliger Kristallisation aus Eisessig, Äthanol oder Äthylacetat 0.5 g farblose Nadeln (12%), Schmp. 148—149° (unkorr.) (Lit.²¹⁾: 151—152°); nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem aus Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-disulfid auf analoge Weise in geringer Ausbeute erhaltenen Präparat.

$C_{20}H_{24}S_2$ (328.5) Ber. S 19.53 Gef. S 19.44 Mol.-Gew. 290 (Beckmann in Benzol)

NMR: τ 8.7 (tert.-Butyl) und aromat. ABC-System ($J_{AB} \sim 8.5$ Hz, $J_{BC} \sim 1.9$ Hz und $J_{AC} \sim 0.6$ Hz).

7. 1.3.6.8-Tetra-tert.-butyl-thianthren (**9**): Aus 2.5 g **2e** mit 15 ccm Nitromethan und 15 ccm konz. Schwefelsäure erhält man analog 6. 0.8 g (35%) **9** in derben farblosen Kristallen vom Schmp. 218—219° (aus Äthanol/Äthylacetat).

$C_{28}H_{40}S_2$ (440.7) Ber. C 76.31 H 9.14 S 14.56

Gef. C 76.59 H 9.60 S 14.36 Mol.-Gew. 400 (Beckmann in Benzol)

NMR: τ 8.4 und 8.7 (tert.-Butyl) und aromat. AB-System 2.4/2.6 ($J \sim 2$ Hz).

²⁰⁾ G. H. Stillson, D. W. Sawyer und C. K. Hunt, J. Amer. chem. Soc. **67**, 303 (1945).

²¹⁾ H. J. Shine, C. F. Dais und R. J. Small, J. org. Chemistry **29**, 21 (1964); mit rauchender Schwefelsäure in 3% Ausb. aus Bis-[4-tert.-butyl-phenyl]-disulfid.