

Serge Y. Delavarenne und Heinz Günter Viehe\*)

Heterosubstituierte Acetylene, XXIX<sup>1)</sup>

## „Onium“-Umlagerungen zu disubstituierten Acetylenen: Die Synthese der In-diamine

Aus Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 15. Juni 1967)\*\*)

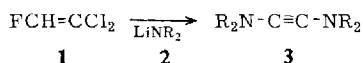
Aus 2-Fluor-1.1-dichlor-äthylen (**1**) oder aus Trichloräthylen entstehen mit *N,N*-disubstituierten Lithiumamiden und sek. Aminen die Chlorketen-aminale **7**. Diese liefern mit starken Basen durch  $\alpha$ -HCl-Abspaltung und „Onium“-Umlagerung in hoher Ausbeute In-diamine **3**. Nach diesem Verfahren läßt sich auch das Phenyl-inamin **10** aus dem Phenylchloroamin **9** darstellen, ohne daß vorläufig entschieden werden konnte, ob die Aminogruppe oder der Phenylrest wandert. Die Synthese des tert.-Butyläthynyl-phenyl-thioäthers (**13**) aus 1-Chlor-2-phenylmercapto-3.3-dimethyl-buten-(1) (**12**) belegt die Onium-Umlagerung einer Thioäther-Gruppe.

Heterosubstituted Acetylenes, XXIX<sup>1)</sup>

„Onium“-Rearrangements to disubstituted Acetylenes: The Synthesis of Yne Diamines

2-Fluoro-1.1-dichloroethylene (**1**) or trichloroethylene reacts with *N,N*-disubstituted lithium-amides and sec. amines to form chloroketene aminals **7**. Upon treatment with strong bases the latter undergo HCl  $\alpha$ -elimination and „onium“ rearrangement to afford yne diamines **3** in high yields. Phenyl-ynamine **10** can also be prepared in the same manner from phenylchloro-amine **9** but it is not clear whether the amino group or the phenyl residue migrates. The synthesis of the *tert*-butylethynyl-thioether (**13**) from 1-chloro-2-phenylthio-3,3-dimethylbut-1-ene **12** shows the onium rearrangement of a thioether group.

Aus 2-Fluor-1.1-dichlor-äthylen (**1**) entstehen bei der Reaktion mit drei Moläquiv. *N,N*-disubstituierten Lithiumamiden (**2**) in guter Ausbeute die In-diamine **3**<sup>2)</sup>:



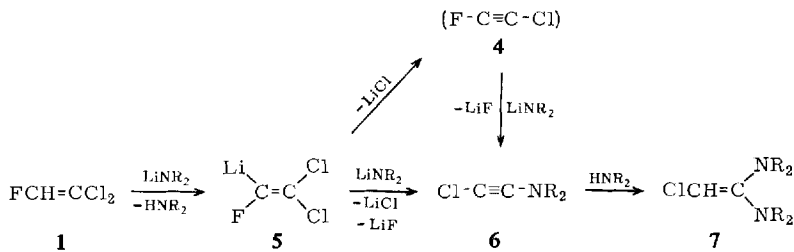
In der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß **1** dagegen mit nur zwei Moläquiv. **2** nach folgendem Reaktionsschema die Chlorketen-aminale **7** liefert:

\*) Neue Anschrift (für H.G.V.): Lab. Chim. Org., Univ. Löwen.

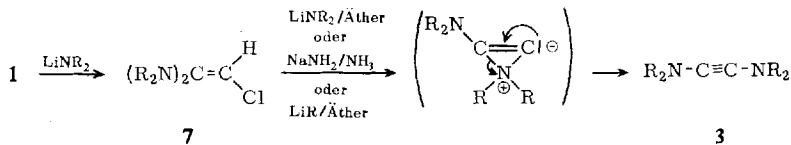
\*\*\*) Das Manuskript wird auf Wunsch der Autoren mit geringen Änderungen erst jetzt veröffentlicht.

<sup>1)</sup> XXVIII. Mittel.: S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Chem. Ber. **103**, 1198 (1970), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. G. Viehe und M. Reinstein, Angew. Chem. **76**, 537 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 506 (1964).



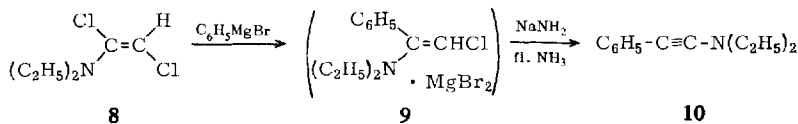
Dabei blieb die Frage offen, ob **3** aus **7** mit einem Moläquiv. **2** oder mit anderen starken Basen erzeugt werden kann. Das ist tatsächlich der Fall. Offenbar verläuft diese Reaktion über eine  $\alpha$ -HCl-Abspaltung und Umlagerung:



Dabei wird wohl eine (Amm-)Oniumbr\u00fccken-Struktur durchlaufen, und es liegt nahe, solche Umlagerungen bei \u00e4hnlichen heterosubstituierten Olefinen zu suchen, bei denen erwartet werden kann, da\u00df der Heterosubstituent zur Oniumbr\u00fcckenbildung bef\u00e4higt ist.

Das aus **1** mit Lithiumdi\u00e4thylamid erhaltene **7** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) ist mit einem von *Ott* und Mitarbb.<sup>3)</sup> \u00fcber Dichloracetylen dargestellten Produkt identisch.

Die Abspaltungs-Umlagerungsfolge von **7** zu **3** verläuft mit verschiedenen Basen in guten Ausbeuten (Tab.), zum Beispiel mit Lithiumdialkylamid in \u00c4ther, Phenyllithium in \u00c4ther oder pr\u00e4parativ am einfachsten mit Natriumamid in fl\u00fcssigem Ammoniak. Dabei k\u00f6nnen die beiden Aminogruppen von **7** verschieden sein. Dazu braucht man nur die bei der Darstellung von **7** nach *Ott*<sup>3)</sup> isolierte Verbindung **8** mit dem gew\u00fcnschten sekund\u00e4ren Amin umzusetzen. So bildet sich zum Beispiel glatt das 1-Chlor-2-dimethylamino-2-dipropylamino-\u00e4thylen, aus dem mit Natriumamid in fl\u00fcssigem Ammoniak mit 89% Ausbeute das zugeh\u00f6rige In-diamin (Tab.) entsteht. Entsprechend sind aus **8** auch einfache Inamine (**10**) zug\u00e4nglich<sup>4)</sup>:

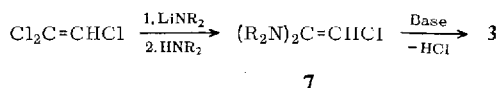


Nach *Ott* und Mitarbb.<sup>3)</sup> reagiert **8** mit Phenylmagnesiumbromid zu **9**, das diese Autoren allerdings nicht isolierten, sondern durch Hydrolyse des Magnesiumkomplexes **9** zum  $\omega$ -Chlor-acetophenon nachwiesen. Die Behandlung von **9** mit Natriumamid in fl\u00fcssigem Ammoniak liefert das Phenyl-inamin **10** in guter Ausbeute<sup>4)</sup>.

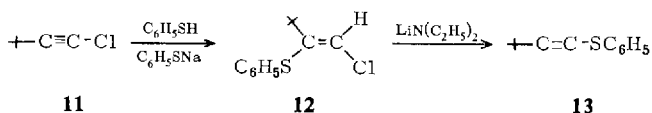
<sup>3)</sup> E. Ott, G. Dittus und H. Wei\u00dfenburger, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 84 (1943).

<sup>4)</sup> H. G. Viehe, Angew. Chem. **75**, 638 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 477 (1963).

Durch die Synthese von **7** aus Dichloracetylen<sup>3)</sup> waren die In-diamine **3** verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Ihre Darstellung wurde noch einfacher, als es gelang, die Isolierung des Dichloracetylen zu vermeiden:



Bei der Synthese des Phenyl-inamins **10** kann entweder die Aminogruppe oder der Phenylrest wandern. Köbrich<sup>5)</sup> hat kürzlich sorgfältig die diesbezüglichen mechanistischen Untersuchungen diskutiert. Danach sind bisher nur Phenylgruppen-Wanderungen<sup>6)</sup> gesichert; bevorzugt wandert der zur Abspaltungsgruppe *trans*-ständige Phenylrest<sup>7,8)</sup>. Während entsprechende Versuche für Onium-Umlagerungen mit Heterosubstituenten noch ausstehen und die relative Wanderungsfähigkeit von Amin- und Phenylgruppe noch unbekannt ist, haben wir erwartungsgemäß mit dem folgenden Beispiel die Onium-Umlagerung eines Thioäther-Restes zeigen können:



Chlor-tert.-butyl-acetylen (**11**) lagert directiospezifisch und stereospezifisch unter *trans*-Addition Thiophenolat in  $\beta$ -Stellung zum Chlor an<sup>9,10)</sup>. Der Thioäther **12** liefert bei der HCl-Abspaltung den Acetylenthioäther **13**. Diese Reaktionsfolge gibt ein in Stufen unterteiltes Beispiel für den in der nachstehenden Arbeit zu diskutierenden neuen Mechanismus der nucleophilen Halogensubstitution an Dreifachbindungen.

<sup>5)</sup> G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77**, 75 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 49 (1965).

<sup>6)</sup> Nach Abschluß dieser Arbeit fanden wir, daß die Reaktionen von  $\text{RS}-\text{Cl}$  mit Alkinen und anschließende HCl-Abspaltung zu Acetylenthioäthern schon früher beschrieben wurden, ohne daß dabei klar ist, ob unter den drastischen Hydrolysebedingungen oder ob bei der HCl-Eliminierung Umlagerung auftritt; L. I. Zakharkin und G. G. Zhigazeva, *Izvest. Akad. Nauk SSSR (Otdel. Khim. Nauk)* (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.) **1962**, 1871, und L. I. Zakharkin, ebenda **1959**, 437, C. A. **58**, 7818 f (1963), und **53**, 21 617 d (1959); J. Brandsma und J. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **80**, 241 (1961); L. Brandsma, H. J. T. Bos und J. F. Arens, Kapitel 11 in H. G. Viehe, *The Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.

<sup>7)</sup> D. Y. Curtin, E. W. Flynn und R. F. Wystrom, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4599 (1958).

<sup>8)</sup> A. A. Bothner-By, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3293 (1955).

<sup>9)</sup> H. G. Viehe und S. Y. Delavarenne, *Chem. Ber.* **103**, 1216 (1970), nachstehend.

<sup>10)</sup> Auch Monochloracetylen lagert Mercaptid  $\beta$ -ständig zum Chlor an: L. Maioli, G. Modena und F. Toddei, *Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **18**, 58 (1960).

## Beschreibung der Versuche \*)

Mitbearbeitet von *Edgard Franchimont* und *Michael Reinstein*

### *1-Chlor-2.2-bis-diäthylamino-äthylen* (7, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

a) Aus *Dichloracetylen*: Entsprechend der Methode von *Ott* und Mitarbb.<sup>3)</sup> aus 47.50 g (0.5 Mol) *Dichloracetylen* und 124.30 g (1.7 Mol) *Diäthylamin* in Ätherlösung wurden 71.60 g (70%) reines 7, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, erhalten, Sdp.<sub>0.1</sub> 55–56°<sup>3)</sup>.

b) Aus *Trichloräthylen*: Zu 13.10 g (0.1 Mol) *Trichloräthylen* und 36.50 g (0.5 Mol) *Diäthylamin* in 150 ccm absol. Äther wurde unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei –78° tropfenweise eine Suspension von *Lithiumdiäthylamid* gegeben (aus 7.30 g (0.1 Mol) *Diäthylamin* und 45.5 ccm 2.2*m* *Butyllithium* in Hexan hergestellt). Anschließend ließ man in 4 Stdn. auf Raumtemp. kommen und erhitzte 15 Stdn. im Einschlußrohr bei 100°. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ccm Äther versetzt, unter Stickstoff über eine Glasritze (Jena G 3) von Salzen abgesaugt, die Ätherlösung auf Eis gegossen, die org. Phase sofort abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der dunkelbraune Ätherrückstand destillierte bei 58–62°/0.2 Torr und war identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt. Ausb. 11.80 g (57%).

*1-Chlor-2.2-bis-dipropylamino-äthylen* (7, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) aus *Trichloräthylen*: Nach obiger Methode b) wurden aus 6.50 g (0.05 Mol) *Trichloräthylen*, 5.06 g (0.05 Mol) *Dipropylamin* und 0.05 Mol *Lithiumdipropylamid* 4.55 g (35%) erhalten, Sdp.<sub>0.3</sub> 87°.

C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>2</sub> (260.8) Ber. C 64.74 H 10.21 N 10.75 Gef. C 64.32 H 10.09 N 10.81

*1-Chlor-2.2-bis-dimethylamino-äthylen* (7, R = CH<sub>3</sub>) aus *Dichloracetylen*: Wie oben unter a) wurde aus 47.50 g (0.5 Mol) *Dichloracetylen* und 90.10 g (2 Mol) *Dimethylamin* das *Chlorketen-aminol* 7, R = CH<sub>3</sub>, dargestellt und durch die unten beschriebene Überführung in das *In-diamin* charakterisiert: Sdp.<sub>0.1</sub> 30–35° (47%).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub> (148.6) Ber. C 48.48 H 8.81 N 18.83 Gef. C 47.99 H 8.79 N 18.80

*1-Chlor-2-dimethylamino-2-dipropylamino-äthylen* [7, NR<sub>2</sub> = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>] aus *Dichloracetylen*: Methode a) (s. oben) wurde folgendermaßen variiert: In 9.00 g (0.2 Mol) *Dimethylamin* in 50 ccm Äther rührte man unter Stickstoff bei 0° tropfenweise 18.00 g (0.19 Mol) *Dichloracetylen* in 70 ccm Äther ein. Die Lösung wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt, um freies Dimethylamin zu entfernen. Danach fügte man 61.00 g (0.6 Mol) *Dipropylamin* zu und erwärmte 8 Stdn. im Autoklaven auf 100°. Nach Aufarbeiten wie unter a) wurde der Ätherrückstand destilliert: Sdp.<sub>0.02</sub> 57–59°. Ausb. 21.50 g (52%).

C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub> (204.7) Ber. C 58.67 H 10.36 N 13.69 Gef. C 58.23 H 10.56 N 13.60

### *Reaktion des 2-Fluor-1.1-dichlor-äthylens* (1) mit *Lithiumdialkylamiden* im Verhältnis 1:2

a) Mit *Lithiumdiäthylamid*: Zur Lösung von 11.50 g (0.1 Mol) 1 in 100 ccm absol. Äther, auf etwa –78° gekühlt, tropfte man unter Stickstoff in 5 Min. 0.2 Mol *Lithiumdiäthylamid* (aus 14.60 g (0.2 Mol) *Diäthylamin* in 30 ccm Äther und 91 ccm 2.2*m* *Butyllithium* in Hexan). Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde durch Filtrieren über Cellit von Salzen befreit und

\*) Für die Ausführung der Analysen danken wir Fräulein *D. Graf*, Herrn *F. E. Goes* und Herrn *W. Matthys*, für die Aufnahme der IR-Spektren Fräulein *C. Moons* und Fräulein *C. de Meeus* und für die gaschromatographische Analyse den Herren Dr. *C. Moussebois* und *D. R. Houquet*. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, gemessen. Die „Standardbedingungen“ für die Gaschromatographie waren: Apparat F & M, Modell 50, Inox-Stahl-Kolonnen, Länge 90 cm, Innendurchmesser 5 mm, Träger Chromosorb W mit 30% W/W-Silicon (Verhältnis 1:1), Programm 11° pro Minute. Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (bei 56.4 MHz) und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (bei 60 MHz) wurden mit dem Gerät DA 60 gemessen, innerer Standard CFCl<sub>3</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si.

eingedampft. Die Kugelrohrdestillation (Badtemp. 100° bei ~0.01 Torr) lieferte 7.50 g eines instabilen roten Öls, das mit Luft schwere weiße Dämpfe bildete. Redestillation eines Anteils ergab eine Fraktion vom Sdp.<sub>0.1</sub> 50–60°, deren gaschromatographische Analyse das oben beschriebene *Chlorketen-aminol* 7, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in über 90proz. Reinheit anzeigte, Ausb. 2.00 g (20%). Ein weiterer Anteil wurde durch 2stdg. Kochen mit 2*n* HCl hydrolysiert. Nach Neutralisieren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> schüttelte man mehrfach mit Chloroform aus. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete Lösung wurde eingedampft und destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 135–137°. Ausb. 2.20 g (30%) reines *N,N*-Diäthyl-chloracetamid<sup>11)</sup>. Der Vorlauf konnte wegen seiner Instabilität nicht weiter gereinigt werden.

b) Mit *Lithiumdipropylamid*: Wie oben beschrieben, wurden 5.75 g (0.05 Mol) 1 mit 0.1 Mol *Lithiumdipropylamid* in 50 ccm absol. Äther umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation (Badtemp. 100° bei 0.01 Torr) lieferte 8.80 g eines Produktes, das halbiert wurde. Die erste Hälfte wurde fraktioniert und lieferte 2.10 g (32%) *1-Chlor-2.2-bis-dipropylamino-äthylen* (7, R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) von 96proz. Reinheit (gaschromatographisch bestimmt), identisch mit dem aus Trichloräthylen erhaltenen Material. Die zweite Hälfte wurde, wie oben angegeben, hydrolysiert und lieferte 2.0 g (45%) reines *Chloressigsäure-dipropylamid*, Sdp.<sub>1</sub> 70–72°<sup>12)</sup>.

#### Synthese der *In-diamine* 3 (siehe Tab.)

1. Mit *Lithium-Verbindungen in Äther* (Nr. 1 und 2): Zur Lösung von ~0.1 Mol des *Chlorketen-aminols* 7 in 100 ccm Äther tropfte man bei 0° unter Stickstoff und Rühren *Lithiumdiäthylamid* bzw. *Phenyllithium* (1 Mol pro Mol 7). Anschließend brachte man auf Raumtemp. und ließ bei dieser Temp. so lange reagieren, wie in der Tab. jeweils angegeben. Danach filtrierte man über Cellit, zog bei Raumtemp. den Äther i. Wasserstrahlvak. ab und destillierte den Rückstand wie in der Tab. angegeben.

2. Mit *Natriumamid in flüssigem Ammoniak* (Nr. 3, 4 und 5): In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer, Trockeneiskühler und angeschlossenem Stickstoffventil bereitete man in flüss. *Ammoniak* aus *Natrium* (mit Spuren von Eisen(III)-nitrat als Katalysator) 4 Äquiv. *Natriumamid*, bezogen auf das *Chlorketen-aminol* 7. Letzteres gab man nach Kühlen des Ammoniaks auf etwa –70° in Äther tropfenweise zu und entfernte dann die Kühlung, so daß das Ammoniak über Nacht verdampfen konnte. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, danach destillierte man, wie in der Tab. angegeben.

#### Versuchsbeispiele der Tab.:

Versuchs-Nr. 1–3, *Bis-diäthylamino-acetylen* (3, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (168.3) Ber. C 71.36 H 11.98 N 16.65 Gef. C 71.31 H 11.97 N 16.73

Versuchs-Nr. 4, *Bis-dimethylamino-acetylen* (3, R = CH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (112.2) Ber. C 64.28 H 10.79 N 24.96 Gef. C 64.10 H 10.65 N 24.75

Versuchs-Nr. 5, *Dimethylamino-dipropylamino-acetylen* [3, NR<sub>2</sub> = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und NR<sub>2</sub> = N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (168.3) Ber. C 71.36 H 11.98 N 16.65 Gef. C 70.4 H 12.30 N 17.54

*Diäthylamino-phenyl-acetylen* (10) aus *Dichloracetylen*: Zu einer Lösung von 7.30 g (100 mMol) *Diäthylamin* in 50 ccm Äther tropfte man bei 0° unter Stickstoff und Rühren 6.65 g (70 mMol) *Dichloracetylen* in 30 ccm Äther, wie unter l. c.<sup>3)</sup> angegeben. Anschließend erfolgte sofort die Zugabe von 150 ccm (0.15 Mol) *m* äther. *Phenylmagnesiumbromid*. Nach 15 Min.

<sup>11)</sup> F. L. Hahn und M. Loos, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1442 (1918).

<sup>12)</sup> A. Gandini, P. Schenone und G. Minardi, Farmaco [Pavia], Ed. Sci. **18**, 828 (1963).

Tab. Synthese von In-diaminen 3 aus Chlorketen-aminen 7

Nr.	Chlorketen-amin 7 $\text{HC}(\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{NR}_2)$ R	Mol	Base	Lösungs- mittel	Temp.	Reaktions- dauer Stdn.	In-diamin 3	Sdp., 0.01	Ausb., %
1	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.01	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Äther	0°	3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	31-33°	79
2	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.01	$\text{LiC}_6\text{H}_5$	Äther	0°	15	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	31-33°	65
3	$\text{C}_2\text{H}_5$	1	$\text{NaNH}_2$	Äther/ fl. $\text{NH}_3$	-35°	15	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	31-33°	85
4	$\text{CH}_3$	0.5	$\text{NaNH}_2$	Äther/ fl. $\text{NH}_3$	-35°	15	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	20-22°	70
5	$\text{CH}_3$	0.1	$\text{NaNH}_2$	Äther/ fl. $\text{NH}_3$	-35°	15	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	40-42°	89

gab man das Reaktionsgemisch entsprechend den vorstehenden Angaben zu 0.3 Mol *Natriumamid* in 100 ccm flüss. Ammoniak. Nach Aufarbeiten wie oben wurde destilliert. Sdp.<sub>0.2</sub> 50–52°, Ausb. 7.10 g (70%). Das Produkt war mit Vergleichsproben identisch<sup>2,4</sup>).

*Phenylmercapto-tert.-butyl-acetylen* (**13**): Bei –80° gab man unter Stickstoff und Magnetrührung zu 6.5 mMol *Lithiumdiäthylamid* (aus 2.7 ccm 2.4 *m* *Butyllithium* in Hexan und 0.48 g *Diäthylamin*) in 4 ccm Äther in ungefähr 10 Min. 1.20 g (5.3 mMol) *2-Chlor-1-phenylmercapto-1-tert.-butyl-äthylen* (**12**) in 4 ccm Äther und ließ anschließend auf Raumtemp. erwärmen. Bei Normaldruck destillierte man das Lösungsmittel und anschließend i. Vak. den Rückstand im Kugelrohr. Sdp.<sub>0.01</sub> ~70°, Ausb. 1.00 g (99%). Das Produkt war IR-spektroskop. und gaschromatograph. einheitlich und identisch mit einer unabhängig dargestellten Vergleichsprobe<sup>9</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>S (190.3) Ber. C 75.71 H 7.41

Gef. C 75.37 H 7.47 Mol.-Gew. 187.7 (osmometr. in Benzol)

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.30 ppm (s, 9H); 7.30 (m, 5H).

Das Massenspektrum von **13** stimmt überein mit der Acetylen-thioäther-Struktur und schließt isomere Benzthiophenderivate aus: Hauptmasse 190; Fragmente sind 175 (– CH<sub>3</sub>), 142 (– CH<sub>3</sub>, – SH), 121 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>S), 113 (– C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Das IR-Spektrum zeigt keine C≡C-Absorption im Gebiet von 2000–2500/cm.

Zum Nachweis der Acetylenbindung in **13** wurde Thiophenol, wahrscheinlich zum *1,2-Bis-phenylmercapto-1-tert.-butyl-äthylen* addiert: Man erhitzte im Einschmelzrohr das Gemisch aus 6.6 g (6 mMol) *Thiophenol* und 1.00 g (5.26 mMol) **13** mit 3 ccm Äthanol, in welchem 0.15 g (6.5 mg-Atom) *Natrium* gelöst waren, 24 Stdn. auf 130°. Nach dem Abkühlen setzte man 100 ccm *Wasser* zu und arbeitete mit Äther auf. Der Rückstand destillierte im Kugelrohr, Sdp.<sub>0.01</sub> ~138°, Ausb. 1.56 g (93%).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (300.5) Ber. C 71.94 H 6.71

Gef. C 71.82 H 6.70 Mol.-Gew. 294.3 (osmometr. in Benzol)

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.20 ppm (s, 9H); 7.00 (s, 1H); 7.25 (m, 10H).

[265/67]