

Heinz Günter Viehe\*) und Serge Y. Delavarenne

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

## Ein neuer Mechanismus der nucleophilen Halogensubstitution an Acetylendreifachbindungen

Aus Union Carbide European Research Associates, Brüssel

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



Die Kombination von nucleophiler directiospezifischer Addition in  $\beta$ -Stellung zum Halogen<sup>1)</sup> (außer Fluor) mit anschließender Onium-Umlagerung<sup>2)</sup> und Halogen-Anion- $\alpha$ -Eliminierung wird als neuer Mechanismus der nucleophilen Halogensubstitution an der Acetylendreifachbindung vorgeschlagen. Als Beispiel für diese Reaktionsschritte werden die Umsetzungen von Chlor-*tert.*-butyl-acetylen (**1**) mit Phenolat und mit Thiophenolat beschrieben. Directiospezifisch entstehen die  $\beta$ -Addukte **2**, **5** und **6**. Thermisch und photochemisch bildet sich aus **5** und **6** das thermodynamisch stabilere Isomere **8**, in welchem Chlor und der Thioätherrest unter Vertauschung der C-Atome gewandert sind. Alle Thioäther-Isomeren liefern bei der HCl-Abspaltung den *tert.*-Butyläthynyl-thioäther **10**.

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

### A new Mechanism of Nucleophilic Halogen Substitution at Acetylene Triple Bonds

The combination of nucleophilic and directiospecific addition in  $\beta$ -position to halogen<sup>1)</sup> (except fluorine) with subsequent onium rearrangement is proposed as a new mechanism of nucleophilic halogen substitution at the acetylene triple bond. The reactions of chloro-*tert.*-butyl-acetylene (**1**) with phenolate and thiophenolate are described as examples. The  $\beta$ -adducts **2**, **5** and **6** are formed directiospecifically. **5** and **6** give rise photochemically and thermally to the thermodynamically more stable isomer **8** in which the chlorine atom and the thioether residue have migrated and changed their C-atoms. All thioether isomers produce the *tert.*-butylethynyl-thioether **10** upon elimination of HCl.



Die beiden vorstehenden Arbeiten<sup>1,2)</sup> ermöglichen die Diskussion eines neuen Reaktionsmechanismus der nucleophilen Halogensubstitution an Acetylendreifachbindungen, der sich wesentlich von den drei anderen bisher diskutierten Mecha-

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

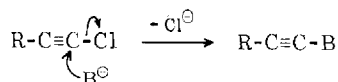
\*\*\*) Das Manuskript wird auf Wunsch der Autoren mit geringen Änderungen erst jetzt veröffentlicht.

1) XXIX. Mitteil.: S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Chem. Ber. 103, 1209 (1970), vorstehend.

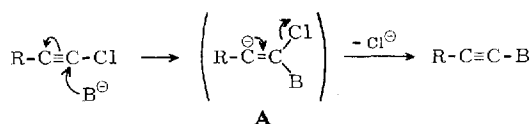
2) S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Chem. Ber. 103, 1198 (1970).

nismen<sup>3-5)</sup> unterscheidet. Die bisherigen mechanistischen Vorstellungen kann man durch die Formulierungen a)–c) am Beispiel eines mit der Base B<sup>⊖</sup> reagierenden Alkylchloracetylen R–C≡C–Cl folgendermaßen beschreiben:

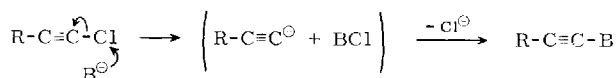
a) „Direktsubstitution“



b) „ $\alpha$ -Additions- $\beta$ -Eliminierungsfolge“



c) „Angriff am Heteroatom mit anschließender Substitutionsreaktion durch das Acetylid-Ion“



Die kinetischen Messungen gestatten keine Entscheidung zwischen den drei Reaktionsmechanismen<sup>4,5)</sup>. Der für gesättigte Alkylchloride normale Weg a) der „direkten“ Halogensubstitution wird meist als unwahrscheinlich angesehen für die wenig reaktionsfähigen alky-substituierten Halogenalkene<sup>6)</sup> und sollte darum für entsprechende Halogenalkine noch weniger Bedeutung haben. Die „indirekten“ Substitutionswege b) und c) verschieben das Problem: Wenn dem Mechanismus b) zufolge die vinylcarbanionische Zwischenstufe A energetisch günstig ist, dann wäre der Abschluß durch Chloranion-Eliminierung einfach<sup>3-5)</sup>. Für den Weg c) gilt ähnlich: Wenn der Angriff am Heteroatom einsetzen sollte, dann wäre der anschließende „direkte“ Substitutionsmechanismus zwar in vielen Fällen sogar experimentell belegbar, zum Beispiel für BCl = RSCl, aber für BCl = ROCl oder R<sub>2</sub>NCl wird Weg c) dagegen wegen deren bekannter geringer Reaktivität unwahrscheinlich.

Nach b) wird eine  $\alpha$ -Addition formuliert, die unseren vorstehend beschriebenen Vorstellung über directionspezifische nucleophile Additionen<sup>1,2)</sup> sowie auch den Literaturergebnissen dann entgegensteht, wenn der Substituent am Chloracetylen ein Alkylrest R ist, der nicht wesentlich zur  $\alpha$ -Resonanzstabilisierung des als Zwischenstufe durchlaufenden Vinylcarbanions A beitragen kann.

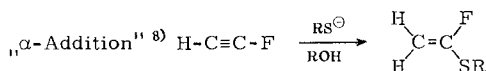
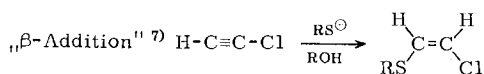
3) 3a) S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Kapitel 10 in H. G. Viehe, The Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969; 3b) H. G. Viehe, Angew. Chem. **79**, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 767 (1967).

4) C. E. Orzech, C. A. Welch, G. R. Ziegler, J. I. Dickstein und S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2020 (1962); G. R. Ziegler, C. A. Welch, C. E. Orzech, S. Kikkawa und S. I. Miller, ebenda **85**, 1648 (1963); A. K. Kuriakose und S. I. Miller, Tetrahedron Letters [London] **20**, 905 (1962); W. R. Truce und R. Kassinger, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1916 (1958).

5) J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 183 (1963).

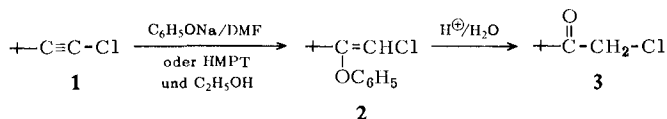
6) J. D. Park, J. R. Lacher und J. R. Dick, J. org. Chemistry **31**, 1116 (1966). Siehe dort weitere Referenzen.

So ist tatsächlich für alle bisher untersuchten Alkylchloracetylene und für das freie Chloracetylen selbst die „ $\beta$ -Addition“ von Mercaptiden zu 1-Chlor-2-arylmercapto-äthylen gefunden worden<sup>7)</sup>. Dagegen geht Monofluoracetylen eine  $\alpha$ -Addition ein<sup>8)</sup>, in Übereinstimmung mit den entwickelten Vorstellungen<sup>1,2)</sup> und mit den Ergebnissen beim Fluorchloracetylen<sup>2)</sup>:

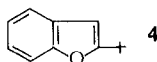
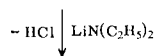


Eine entsprechende Richtungsumkehrung verschiedener anionischer Additionen an Acetylenäther mit  $\alpha$ -Addition und an Acetylenäther mit  $\beta$ -Addition haben *Arens* und *Mitarb.* aufgezeigt<sup>9,10)</sup>.

Zur Erklärung der  $\beta$ -Anion-Addition an n-Alkylchloracetylene könnte noch eine vorausgehende Isomerisierung zum Allen diskutiert werden. Um diese Möglichkeit auszuschließen, untersuchten wir das leicht zugängliche Chlor-tert.-butyl-acetylen (**1**)<sup>11)</sup>. Dieses lagert (trotz der tert.-Butylgruppe!) unter alkalischen Bedingungen directionsspezifisch das Phenolat-Anion in  $\beta$ -Stellung zum Chlor an, wie aus der sauren Hydrolyse zum Chlorpinakolin **3** hervorgeht:



HMPT = Hexamethylphosphortriamid



Der Chlorvinyläther **2** liefert statt der erhofften Onium-Umlagerung in einer Ausweichreaktion das 2-tert.-Butyl-benzofuran (**4**).

Wie weiter unten bewiesen wird, addiert sich auch Thiophenol in alkalischem Äthanol directionsspezifisch in  $\alpha$ -Stellung zur tert.-Butylgruppe und in  $\beta$ -Stellung zum Chlor an **1** und liefert hauptsächlich das *trans*-Addukt **5** neben dem Isomeren **6**. — Neben einem weiteren Isomeren **8** entstehen **5** und **6** auch aus Phenylsulfenylchlorid und tert.-Butylacetylen (**7**):

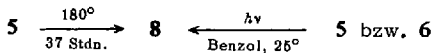
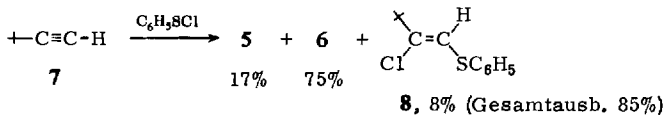
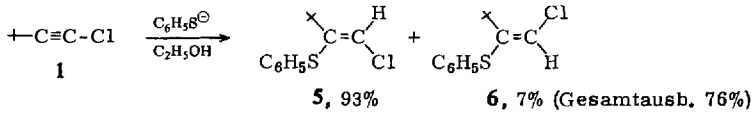
<sup>7)</sup> *W. E. Truce, J. A. Simms und M. M. Boudakian, J. Amer. chem. Soc.* **78**, 695 (1956); *L. Maioli, G. Modena und F. Taddei, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **18**, 58 (1960).

<sup>8)</sup> *V. Concialini, G. Modena und F. Taddei, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna* **21**, 207 (1963).

<sup>9)</sup> *J. F. Arens, Advances in Organic Chemistry, Vol. II, S. 117, Interscience, New York 1960.*

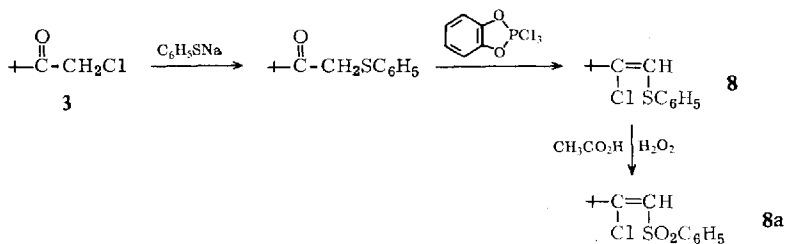
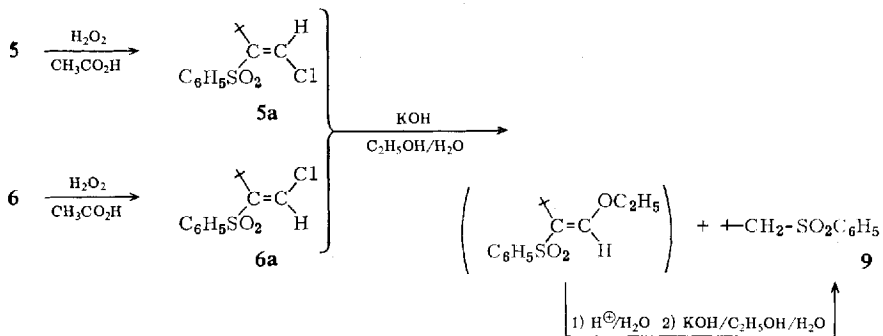
<sup>10)</sup> *L. Brandsma, H. G. T. Bos und J. F. Arens, Kapitel 11 in l. c.<sup>3a)</sup>*

<sup>11)</sup> *W. Zeil, M. Winnewisser, H. K. Bodensch und H. Buchert, Z. Naturforsch.* **15a**, 1011 (1960).



Die Isomerenzuordnung **5/6** entspricht der Regel der stereoselektiven *trans*-Addition von Thiophenolat<sup>12)</sup> und von Phenylsulfenylchlorid an Acetylen<sup>13)</sup>. Die Strukturzuordnung von **8** folgt auch aus einer weiteren Bildungsmöglichkeit: Aus **1** und **7** bereitetes **5** bzw. **6** liefert thermisch und photochemisch als einziges und offenbar thermodynamisch stabilstes Isomeres **8**, das demnach die großen Reste tert.-Butyl und Phenylmercapto in größtmöglicher Entfernung voneinander angeordnet haben sollte.

Endgültige Strukturbeweise für die isomeren Thioäther **5**, **6** und **8** resultieren aus den folgenden drei Reaktionsreihen:



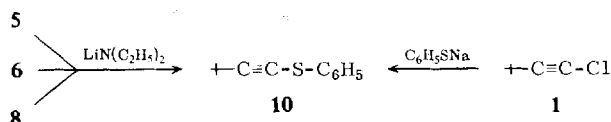
12) W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine und R. J. McManimie, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2743 (1956).

13) L. Di Nunno, G. Melloni, G. Modena und G. Scorrano, Tetrahedron Letters [London] **49**, 4405 (1965).

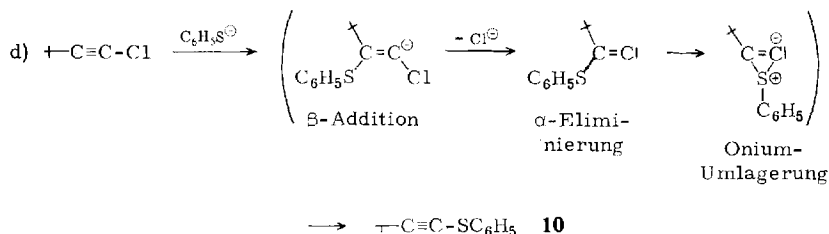
14) V. Calo, G. Scorrano und G. Modena, Privatmittel.

Alle drei Thioäther **5**, **6** und **8** liefern mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Eisessig}^{14)}$  die Phenylsulfone **5a**, **6a** und **8a**, die im NMR-Spektrum fast die gleichen  $\delta$ -Werte haben wie die bekannten entsprechenden Toluolsulfone<sup>14)</sup>. Außerdem ist das aus **5** und **6** nach bekannten Abbaureaktionen erhaltene Neopentylphenylsulfon (**9**) strukturbeweisend für **5** und **6**. Die einfache Synthese von **8** aus Chlorpinakolin **3** sichert endgültig die Struktur **8**.

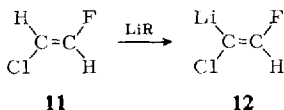
Ausgehend von allen drei isomeren Thioäthern lieferte die HCl-Eliminierung mit Lithiumdiäthylamid in Ausbeuten von 80% den tert.-Butyläthynyl-phenyl-thioäther (**10**)<sup>1)</sup>:



Offenbar handelt es sich bei den ersten beiden Reaktionen ausgehend von **5** und **6** um Onium-Umlagerungen<sup>1)</sup>. Da **1** unter aprotischen Bedingungen mit Thiophenolat ebenfalls **10** liefert, ist es nun möglich, seine Bildung mechanistisch folgendermaßen über den Weg d) zu deuten, wenn man annimmt, daß die Thiophenolatreaktionen unter protischen Bedingungen dem gleichen Prinzip folgen:



Die Formulierung des Weges d) entspricht unseres Wissens einem neuen Mechanismus der nucleophilen Halogensubstitution an der Dreifachbindung über die Reaktionsschritte: „Anion- $\beta$ -Addition“, „ $\alpha$ -Eliminierung“ und „Onium-Umlagerung“. Dabei sei die Carbenstufe zunächst nur formal aufgefaßt, denn das Problem Carben oder Carbenoid soll später behandelt werden. Wichtig ist vielmehr festzustellen, daß die für unseren Mechanismus nach d) notwendige Voraussetzung die directiospezifische  $\beta$ -Anlagerung ist. Diese wird um so leichter erfolgen, je stärker das Anion-Addukt  $\alpha$ -resonanzstabilisiert ist: Selektive Deuterierungen an *trans*-2-Fluor-1-chloräthylen (**11**) und an seinem *cis*-Isomeren in  $\alpha$ -Stellung zum Chlor bieten dafür überzeugende Beispiele<sup>15)</sup>, ähnlich wie die directiospezifische Bildung des *trans*-2-Fluor-1-chlor-vinylolithiums<sup>15)</sup> (**12**).



Der neue Mechanismus d) spielt mit aller Wahrscheinlichkeit auch bei den früher beschriebenen Inamin-Synthesen<sup>3b, 16)</sup> eine Rolle. Bei deren Vorstufen, den gemischten

<sup>15)</sup> S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, Internationales Fluorsymposium, Estes Park, Colorado, USA, Juli 1967.

<sup>16)</sup> H. G. Viehe und M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 537 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 506 (1964).



trichter das abgeschiedene Diäthylglykol vom Destillat, trocknete über Kaliumhydroxid und destillierte bei Atmosphärendruck über eine wirksame Kolonne. Sdp. 90–92° in Übereinstimmung mit der Lit.<sup>11)</sup>, Ausb. 393 g (65%).

*4-Chlor-3-phenoxy-2,2-dimethyl-buten-(3) (2)*: Zu 20.7 g (0.22 Mol) *Phenol* in 30 ccm DMF gab man langsam 5.06 g (0.22 g-Atom) *Natrium*, versetzte nach Erkalten mit 23.3 g (0.20 Mol) **1** in 30 ccm Methanol und erwärmte im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 150° (nur etwa 30% Umsatz) und 24 Stdn. auf 180°. Dadurch wurde nur eine teilweise Abtrennung des Hauptproduktes mit Sdp.<sub>10</sub> 118–119° erreicht.

Isoliertes Produkt 21.0 g (32%); der Gaschromatographie zufolge wurden insgesamt 45% gebildet.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClO (210.7) Ber. C 68.35 H 7.17

Gef. C 68.06 H 7.22 Mol.-Gew. 196

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.13 ppm (s, 9H), 5.85 (s, 1H), 7.1 (m, 5H).

Da sich dem NMR zufolge nur ein Isomeres gebildet hat, wird es als *trans*-Addukt angesprochen.

Eine Variation des obigen Versuches unter Verwendung des gleichen Volumens von „Hexamethylphosphortriamid“ anstelle von DMF und anschließendes Erwärmen während 24 Stdn. auf 150° erhöhte die gaschromatographisch bestimmte Ausb. auf 97%. Die destillative Trennung gelang aber nicht vollständig.

*Hydrolyse des Phenoläthers 2*: 2.10 g **2** (10 mMol) wurden mit 25 ccm 15proz. *Salzsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Nach der Ätherextraktion wurden 0.85 g (63%) *4-Chlor-3-oxo-2,2-dimethyl-butan (3)* erhalten, im IR-Spektrum und Gaschromatogramm identisch mit unabhängig dargestellter Probe.

*HCl-Abspaltung aus 2 mit Lithiumdiäthylamid zum 2-tert.-Butyl-benzofuran (4)*: Zu 2.0 g (9.5 mMol) **2** in 10 ccm Äther wurden 10 ccm (11 mMol) äther. *Lithiumdiäthylamid*-Lösung gegeben. Das einsetzende Rückflußkochen wurde durch 2stdg. Erwärmen fortgesetzt. Nach Eindampfen destillierten 1.20 g Produkt von 96proz. Reinheit, entsprechend 69% Ausb. Durch präp. Gaschromatographie wurde eine Probe zur Analyse bereit<sup>18)</sup>; Sdp.<sub>50</sub> 92–94°.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10

Gef. C 83.02 H 8.20 Mol.-Gew. 181

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.3 ppm (s, 9H), 6.3 (s, 1H), 7.3 (m, 4H).

*Thiophenolat-Addition an Chlor-tert.-butyl-acetylen (1)*: Zur Lösung von 92 mg (4 mg-Atom) *Natrium* in 40 ccm absol. *Äthanol* im Einschmelzrohr fügte man unter Stickstoff 4.8 g (43 mMol) *Thiophenol* und dann 5.0 g (43 mMol) **1**. Nach dem Abschmelzen erhitze man 20 Stdn. auf 100°, zersetzte mit 100 ccm Wasser, ätherte mehrfach aus, wusch die Ätherlösung mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte nach Abziehen des Äthers den Rückstand im Kugelrohr: Sdp.<sub>0.01</sub> 90–100°, Ausb. 7.8 g (76%). Das Gaschromatogramm unter Standardbedingungen zeigte 5% Fremdstoff an. Unter besseren Trennbedingungen (Apparat Perkin-Elmer, Kolonne aus Inox-Stahl, Länge 2.40 m, Innendurchmesser 0.7 cm, Träger entweder Silikonkautschuk oder „Silikonfluor“, Programm 2.5°/Min.) erwies sich, daß das Hauptprodukt aus 2 Isomeren (93% **5** + 7% **6**) bestand.

Größere Mengen wurden mit der Drehbandkolonne getrennt: *4r-Chlor-3c-phenylmercapto-2,2-dimethyl-buten-(3) (5)*, Sdp.<sub>0.1</sub> 114–116°.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClS (226.8) Ber. C 63.53 H 6.67 Cl 15.64

Gef. C 63.64 H 6.71 Cl 15.30 Mol.-Gew. 217.1

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.22 ppm (s, 9H), 6.67 (s, 1H), 7.18 (m, 5H).

<sup>18)</sup> A. Bruylants und J. Houssiau, Bull. Soc. chim. Belges **61**, 492 (1952).

Das Nebenprodukt **6** war nach gaschromatograph. Vergleich identisch mit dem Hauptprodukt der unten beschriebenen Addition von Phenylsulfenylchlorid an **7**. Die Eigenschaften von **6** sind dort beschrieben.

*Phenylsulfenylchlorid-Addition an tert.-Butylacetylen (7)*: Zu 1.0 g (7 mMol) Phenylsulfenylchlorid in 5 ccm Benzol im mit flüssigem Stickstoff gekühlten Rohr destillierte man i. Vak. 0.57 g (7 mMol) **7** und schmolz ab. Beim Auftauen erwärmte sich das Gemisch merklich über Raumtemp. Nach dem Abkühlen öffnete man und destillierte im Kugelrohr. Sdp.<sub>0.01</sub> 110–115°, Ausb. 1.34 g (85%). Die Gaschromatographie unter den obigen speziellen Bedingungen zeigte in Übereinstimmung mit dem NMR-Spektrum ein Gemisch von drei Isomeren: **5** 17%, **6** 75% und **8** 8% (Relativausbeuten).

Die Wiederholung des Versuches mit 4facher Menge gestattete die Isolierung des Hauptproduktes *4r-Chlor-3t-phenylmercapto-2.2-dimethyl-buten-(3)* (**6**) durch Destillation, Sdp.<sub>0.01</sub> 77°

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClS (226.8) Ber. C 63.53 H 6.67 Cl 15.64  
Gef. C 63.15 H 6.71 Cl 15.12 Mol.-Gew. 224.5

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.30 ppm (s, 9H), 6.36 (s, 1H), 7.32 (m, 5H).

Das Produkt **5** wurde oben beschrieben, **8** wird im nächsten Versuch charakterisiert.

*Isomerisierungsversuche zur Darstellung des 3r-Chlor-4c-phenylmercapto-2.2-dimethyl-buten-(3)* (**8**): 10.0 g des Thiophenolat-Adduktes **5** (aus **1**) wurden stufenweise unter mehrfacher gaschromatograph. Kontrolle erwärmt: Nach 3 Stdn. bei 175° nur spurenweise Bildung von **8**, nach weiteren 3 Stdn. bei 180° etwa 20% **8**; nach weiteren 16 Stdn. bei 180° waren 70% **8** gebildet, nach weiteren 18 Stdn. bei 180° blieben nur noch 2% Ausgangsmaterial neben reinem **8**. Das Drehbandkolonnen-Destillat ergab als Sdp.<sub>0.01</sub> 97–98°.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClS (226.8) Ber. C 63.53 H 6.67 Gef. C 64.20 H 7.01

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.25 ppm (s, 9H), 6.20 (s, 1H), 7.36 (m, 5H).

**8** entstand außerdem beim Bestrahlen von **5** in Benzollösung bei Raumtemp. in einem „Vycor“-Rohr mit einer Philips-Lampe HPK 125 W.

*4r-Chlor-3c-phenylsulfon-2.2-dimethyl-buten-(3)* (**5a**): Zu 1.0 g (44 mMol) des Thioäthers **5** in 12 ccm Eisessig bei Raumtemp. tropfte man 4 ccm 33proz. Wasserstoffperoxid, erwärmte dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad und gab anschließend in 500 ccm Wasser. Nach 4 maligem Extrahieren mit je 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wusch man die vereinigten Auszüge mit Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Als Rückstand aus dem Rotationsverdampfer erhielt man ein farbloses Öl, das nach einigen Stdn. spontan kristallisierte, Ausb. 1.00 g (87%), Schmp. 52–54°.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>S (258.8) Ber. C 55.66 H 5.85  
Gef. C 55.33 H 5.69 Mol.-Gew. 252

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.47 ppm (s, 9H), 6.70 (s, 1H), 7.60 (m, 3H), 7.95 (m, 2H).

*Abbau des Sulfons 5a*: 0.52 g (2 mMol) des Sulfons wurden mit 0.20 g KOH in 50 ccm wäbr. Äthanol (1:1) 24 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Abkühlen goß man in 750 ccm Wasser, säuerte mit verd. Salzsäure an, extrahierte mit 3 mal 75 ccm Chloroform, vereinigte die Auszüge, wusch mit Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Nach Vakuumverdampfen erhielt man ein farbloses Öl, dessen gaschromatograph. Analyse 2 Produkte in etwa gleicher Menge anzeigte. Das leichter flüchtige wurde präparativ abgetrennt und als Neopentylphenylsulfon (**9**) identifiziert.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S (212.3) Ber. C 62.22 H 7.60 Gef. C 62.41 H 7.50

NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 Gew.-%): δ 1.17 ppm (s, 9H), 3.09 (s, 2H), 7.63 (m, 3H), 7.92 (m, 2H).



Beim Versuch, das schwerer flüchtige zweite Produkt präparativ abzutrennen, wurde eine teilweise Zersetzung zum Sulfon **9** beobachtet. Anscheinend war durch Chlorsubstitution aus **5** ein zersetzlicher Vinyläther entstanden.

Darauf wurden erneut aus **5a** 2.5 g dieses Produktgemisches nach obiger Vorschrift dargestellt und mit 2 ccm konz. *Salzsäure* während 30 Min. auf 100° erwärmt. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser wurde mit 3 mal 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die gesamte organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft zu 2 g eines Öls, das in 200 ccm 50proz. wäbr. Äthanol mit 1 g *KOH* während 24 Stdn. auf 100° erwärmt wurde. Danach wurde, wie oben angegeben, mit Wasser versetzt, angesäuert und extrahiert: 1.45 g analytisch reines *Neopentylphenylsulfon* (**9**).

*4r-Chlor-3t-phenylsulfon-2.2-dimethyl-buten-(3)* (**6a**): Nach der für **5a** angegebenen Methode erhielt man aus 1.0 g (4.4 mMol) **6** 0.81 g des *Sulfons*, Ausb. 70%, Schmp. 75–76°.

$C_{12}H_{15}ClO_2S$  (258.8) Ber. C 55.66 H 5.85 Gef. C 55.60 H 5.91

NMR ( $CDCl_3$ , 20 Gew.-%):  $\delta$  1.25 ppm (s, 9 H), 7.76 (s, 1 H), 7.71 (m, 5 H).

*Abbau des Sulfons 6a*: Analog wie für die Bereitung von **9** aus **5a** angegeben, erhielt man nach der Behandlung von **6a** mit Äthanol. *Kalilauge* ein Produktgemisch. In diesem Falle bestanden davon 85% aus dem *Sulfon 9*. Weiterbehandlung des Gemisches mit Säure und danach mit Base lieferte völlige Umwandlung des Gemisches in das *Sulfon 9*.

*3r-Chlor-4c-phenylsulfon-2.2-dimethyl-buten-(3)* (**8a**): Nach der obigen Methode erhielt man aus **8** das *Sulfon 8a* in 85proz. Ausb., Schmp. 80–81°.

$C_{12}H_{15}ClO_2S$  (258.8) Ber. C 55.66 H 5.85

Gef. C 56.02 H 5.74 Mol.-Gew. 257

NMR ( $CDCl_3$ , 20 Gew.-%):  $\delta$  1.33 ppm (s, 9 H), 6.74 (s, 1 H), 7.6 (m, 3 H), 7.95 (m, 2 H).

*Unabhängige Synthese von 8 aus dem Chlorpinakolin 3*: Zu einer Lösung von 2.30 g (0.1 g-Atom) *Natrium* und 11.0 g (0.1 Mol) *Thiophenol* in 30 ccm Äthanol tropfte man einen Teil von **18 3** bis das Gemisch ins Kochen geriet. Den Rest gab man so zu, daß das Sieden nicht unterbrochen wurde. Nach dem Abkühlen versetzte man mit Wasser und extrahierte mit Pentan. Nach dem Eindampfen hinterblieben 11.3 g *4-Phenylmercapto-2.2-dimethyl-butanon-(3)* (Ausb. 54%), identisch mit l. c.<sup>19)</sup>, Sdp.<sub>0,3</sub> 91–92.5°.

41.5 g (0.2 Mol) dieses Thioäthers wurden mit 49.0 g (0.2 Mol) *Brenzcatechylphosphor-trichlorid*<sup>20)</sup> während 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde mit 500 ccm Wasser versetzt und mehrfach ausgeäthert, die Ätherlösung mit frischer Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte nach Destillation mit der Drehbandkolonne 23.40 g **8** (51%), identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

*Phenylmercapto-tert.-butyl-acetylen* (**10**) wurde in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> ausgehend von **5** dargestellt. Nahezu gleiche Resultate wurden ausgehend von **6** und **8** erhalten.

*Synthese von 10 aus 1 und Natriumthiophenolat*: 1.15 g (50 mg-Atom) *Natrium* wurden in 20 ccm absol. *Methanol* gelöst und mit 5.50 g (50 mMol) *Thiophenol* und 15 ccm DMF versetzt, danach i. Vak. eingedampft und anschließend während 16 Stdn. bei 120° i. Ölpumpenvak. getrocknet. Nach Zugabe von 30 ccm DMF und 5 g **1** (43 mMol) setzte eine exotherme Reaktion ein. Nach dem Abkühlen destillierte man nach dem Lösungsmittel 8.7 g eines Öls, das zu 63% aus dem *Thioäther 10* und zu 25% aus dem Thiophenol-Addukt **5** bestand. Die Ausb. an **10** berechnet sich demnach zu 67% – **10** und **5** wurden früher beschrieben<sup>1)</sup>.

<sup>19)</sup> N. J. Leonhard und S. Gelfund, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3269 (1955).

<sup>20)</sup> H. Gross und J. Gloede, Chem. Ber. **96**, 1387 (1963).