

Tetrakisthiobutatriene aus Perchlorbutenin und Thiolaten

Alfred Roedig*, Gottfried Zaby und Wolfgang Scharf

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 14. Juli 1976

Die Reaktion von Perchlorbutenin (1) mit Thiolaten in Ether oder Dioxan bei Raumtemperatur führt erwartungsgemäß zu den Eninthioethern 2. In DMSO entstehen jedoch über 2 die Tetrakisthiobutatriene 4. Auf diese Weise sind auch gemischt-substituierte Produkte wie 4h erhältlich. Die Butatriene 4 können auch aus Perchlorbutatrien (6) mit Thiolaten in DMSO hergestellt werden, wie für 4a und 4e gezeigt wurde. Die Konstitution der neuen Butatrienderivate 4 geht einwandfrei aus ihren ^{13}C -NMR-Spektren hervor.

Tetrakisthiobutatrienes from Perchlorobutenyne and Thiulates

As expected perchlorobutenyne (1) reacts with thiulates in ether or dioxane at room temperature to give the enyne sulfides 2. In DMSO the tetrakisthiobutatrienes 4 are formed *via* 2. In this way mixed-substituted products like 4h may be prepared. Compounds 4 are also available from perchlorobutatriene (6) and thiulates in DMSO, as shown for the formation of 4a and 4e. The structure of the new butatriene derivatives 4 is confirmed by ^{13}C n.m.r. spectra.

Kürzlich haben wir über die Umsetzung von Perchlorbutenin (1) mit sek. aliphatischen Aminen berichtet, wobei die entsprechenden Eninamine in guter Ausbeute entstehen¹⁾. Der Reaktionsverlauf ist insofern ungewöhnlich, als Halogenacetylene mit sek. aliphatischen Aminen normalerweise unter Addition an die Dreifachbindung und Eliminierung des Halogens zu 1,1-Bis(alkylamino)alkenen reagieren²⁾. Zu überraschenden Ergebnissen führten nun auch unsere Untersuchungen über die Umsetzungen von 1 mit Thiolaten. Daß Alkyl- und Arylchloracetylene mit Natrium- oder Lithiumsalzen von Alkyl- und Arylthiolen in DMF Inthioether ergeben, ist bekannt³⁾. Kinetischen Messungen zufolge sollen diese Substitutionen nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus vor sich gehen, wobei die Reaktion in DMF unter *trans*-Addition von überschüssigem Thiol an die Dreifachbindung fortschreiten kann⁴⁾. In unserem Fall tritt aber eine ganz andersartige Folgereaktion ein.

Erwartungsgemäß liefert 1 mit den in Ether oder Dioxan suspendierten Natriumsalzen aliphatischer und aromatischer Thiole bereits bei Raumtemperatur die Eninthioether 2.

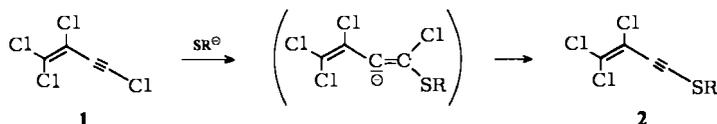
¹⁾ A. Roedig und M. Fouré, Chem. Ber. 109, 2159 (1976).

²⁾ V. Wolf und W. Block, Liebigs Ann. Chem. 637, 119 (1960); V. Wolf, W. Block und H. Piater, ebenda 682, 112 (1965).

³⁾ A. K. Kuriakose und S. J. Miller, Tetrahedron Lett. 1962, 905; S. J. Miller, C. E. Orzech, C. A. Welch, G. R. Ziegler und J. I. Dickstein, J. Am. Chem. Soc. 84, 2020 (1962); 85, 1648 (1963); H. G. Viehe und S. Y. Delavarenne, Chem. Ber. 103, 1216 (1970).

⁴⁾ P. Beltrame, P. L. Beltrame, M. G. Cattania und M. Simonetta, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1973, 63.

Der Primärangriff von Nucleophilen am C-4 führt intermediär zu einem induktiv stabilisierten Carbanion; zudem ist nach dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **1**⁵⁾ das C-4-Atom weniger abgeschirmt als das C-3-Atom.



2	R	2	R	2	R
a	CH_3	e	C_6H_5	i	C_6Cl_5
b	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	f	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-}(4)$	k	
c	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	g	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl-}(4)$		
d	$\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	h	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{-}(4)$		

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Banden in den IR-Spektren der Thioether **2** sind gegenüber der von **1** (2205 cm^{-1}) durchweg um $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ nach kleineren Wellenzahlen verschoben und sämtlich mehr oder weniger aufgespalten.

Die Ausbeuten an den Eninthioethern **2** betragen $50\text{--}60\%$. Das Dinatriumsalz des Ethandithiols läßt sich mit 2 mol **1** in 40proz. Ausbeute zu **2k** umsetzen. Mit dem wenig reaktionsfähigen Pentachlorthiophenolat wurden in siedendem Ether nur ca. 30% **2i** erhalten, in DMSO bei Raumtemperatur aber 50%. Zur Ausbeuteverbesserung in DMSO ausgeführte Versuche mit anderen Thiolen führten zu einem überraschenden Ergebnis. So scheiden sich in diesem Solvens, selbst wenn **1** und das betreffende Thiolat im Molverhältnis 1:1 angewandt werden, alsbald die gelben, schwer löslichen tetrakis-thio-substituierten Butatriene **4** ab.

In den IR-Spektren (KBr) tritt bei **4c–h** eine schwache Absorption bei $\approx 1890\text{ cm}^{-1}$ auf, die auch bei den Eninthioethern **2e–h** und im Tetraphenylbutatrien erscheint und dort als aromatische Ober- bzw. Kombinationsschwingung gedeutet wird⁶⁾. In Benzollösung zeigen sämtliche Butatriene eine starke Kumulenbande bei 2022 (**4a, b**), bzw. 2032 cm^{-1} (**4c–h**). Die Bande bei 2032 cm^{-1} wurde bei unsymmetrisch arylsubstituierten Butatrienen beobachtet⁷⁾. In den Butatrienen **4** fehlt naturgemäß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande.

Die UV-Spektren (in n-Heptan) zeigen außer einem Maximum bei $\approx 200\text{ nm}$, das bei **4a, b** schwächer ausgeprägt ist als bei **4c–h**, ein weiteres starkes Maximum bei $\approx 400\text{ nm}$ ($\lg \epsilon \approx 4.5$). Sie sind denen der Tetrakisarylbutatriene, die je nach Substitution ein langwelliges Maximum bei $400\text{--}440\text{ nm}$ besitzen⁸⁾, gut vergleichbar.

Einen eindeutigen Beweis für das Butatriengerüst liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum (in CDCl_3 bezogen auf TMS) von **4b**. Dieses zeigt, abgesehen von den breit gestreuten Cyclohexyl-C-Signalen im Bereich $\delta = 19.8\text{--}50.9\text{ ppm}$ nur zwei weitere Signale bei 147.6 und 106.0 ppm . Letzteres ist mit nur 3.0 Hz in ein Triplett aufgespalten, was auf eine Fernkopplung mit zwei Cyclohexylprotonen über C-S-C-H -Bindungen zurückzuführen ist, so daß es den beiden endständigen C-Atomen zugeordnet werden kann.

⁵⁾ W. Buchner und D. Scheutzw, Org. Magn. Reson., im Druck.

⁶⁾ W. Otting, Chem. Ber. **87**, 611 (1954).

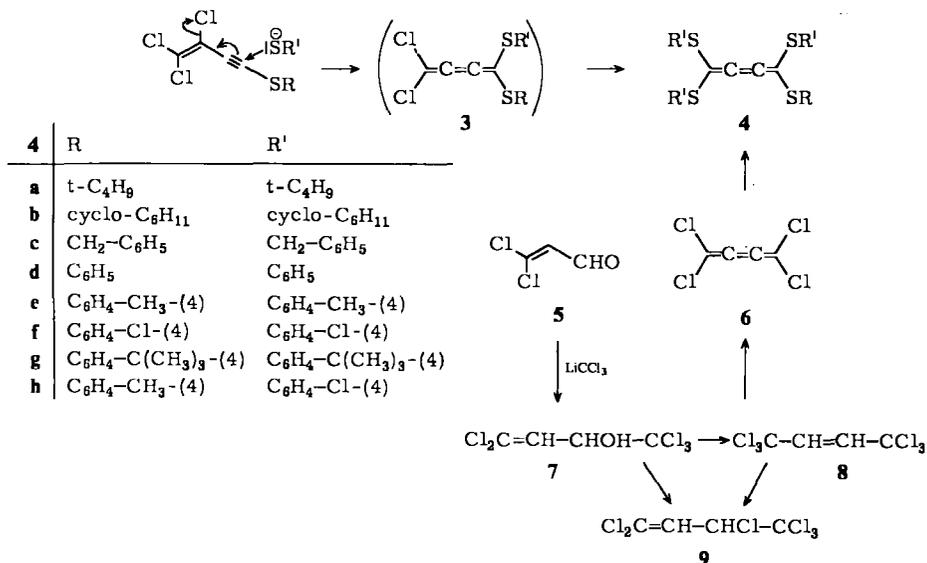
⁷⁾ R. Kuhn und H. Fischer, Chem. Ber. **92**, 1849 (1959).

⁸⁾ J. Godineau, P. Cadot und A. Willemart, C. R. Acad. Sci. **246**, 2499 (1958).

Das Signal der mittleren C-Atome (147.6 ppm) weist auf eine geringere Elektronendichte an diesem hin.

Die ^{13}C -NMR-Daten von **4a, c** und **f**, die denen von **4b** entsprechen, sind im exp. Teil wiedergegeben. Mit den bisher bekannten ^{13}C -NMR-Spektren anderer Kumulene sind die unserer Butatriene trotz der *S*-Substitution ganz gut vergleichbar. Allen weist ein Signal bei $\delta = 74.8$ ppm (bez. auf TMS) für C-1 und C-3, und eines bei 213.5 für C-2 auf⁹⁾, was abgesehen von dem viel größeren Abstand der Signale der Ladungsverteilung in unseren Butatrienen entspricht. An insgesamt 9 verschiedenartig symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Butatrienen wurden Signallagen zwischen $\delta = 77$ und 128 ppm für C-1 und C-4 bzw. zwischen $\delta = 136$ und 171 ppm für C-2 und C-3 (bez. auf TMS) ermittelt¹⁰⁾. Weiterhin stimmt das ^{13}C -NMR-Spektrum (bez. auf TMS) des Perchlorbutatriens (**6**)⁵⁾ mit den Signallagen 104.3 für die endständigen und 150.8 ppm für die mittleren C-Atome sehr gut mit denen unserer Butatriene überein.

Wie am Beispiel der Umwandlung von **2f** in **4e** mit weiterem Natrium-4-methylthiophenolat in DMSO gezeigt wurde, sind die Einthioether **2** Vorstufen der Butatriene **4**. Auf diese Weise sind auch gemischt-substituierte Butatriene zugänglich, z. B. **4h** aus **2f** mit Natrium-4-chlorthiophenolat in DMSO. Es ist anzunehmen, daß die Weiterreaktion von **2**, durch einen erneuten nucleophilen Angriff von Thiolat am C-4 eingeleitet, in einer Acetylen-Allen-Umlagerung mit Chloridabspaltung von C-2 zunächst die nicht faßbare Zwischenstufe **3** ergibt. Dafür, daß in dieser die beiden restlichen Chloratome leicht austauschbar sind, spricht das Verhalten des Perchlorbutatriens (**6**), das mit den Natriumsalzen des 2-Methyl-2-propanthiols und des 4-Methylthiophenols in DMSO bei Raumtemperatur sehr rasch **4a** bzw. **4e** ergibt.



Die Darstellung von **6** aus 3,3-Dichloracrolein (**5**) und Trichlormethylthium über die Zwischenstufen **7** und **8** ist wesentlich aufwendiger als die von **1**¹¹⁾, zumal die Umsetzung von **7** mit Phos-

⁹⁾ H. Günther, Chem. Unserer Zeit 3, 84 (1974).

¹⁰⁾ J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie und R. Steur, Tetrahedron Lett. 1973, 1371.

¹¹⁾ A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlaupt, Chem. Ber. 104, 3378 (1971).

phor(V)-chlorid nur teilweise unter Allylumlagerung zu dem gewünschten **8** führt und beträchtliche Mengen von **9** als Nebenprodukt auftreten. Die nachträgliche Allylumlagerung **9** → **8** gelingt nicht. Wohl aber läßt sich **8** in Gegenwart von Phosphor(V)-chlorid nahezu quantitativ in **9** überführen. Da hierüber nur kurz im Rahmen der Synthese des Perchlor[4]-radialens berichtet wurde¹²⁾, sind die Arbeitsvorschriften im exp. Teil wiedergegeben.

Bekannt ist bisher zwar ein tetrakis(alkylthio)-substituiertes Allen¹³⁾, aber kein Butatrien, das mehr als eine, bzw. zwei vicinale S-Alkylgruppen besitzt¹⁴⁾. Durch vollständige RS-Substitution werden die chemischen Eigenschaften des Butatriensystems in charakteristischer Weise beeinflußt. Verbindungen mit einer S-Alkylgruppe sind sehr autoxidabel und zersetzen sich explosionsartig bereits bei Raumtemperatur. Die Butatriene **4** sind dagegen vollkommen luftunempfindlich und thermisch bis $\approx 180^\circ\text{C}$ stabil. Oberhalb dieser Temperatur verändern sie sich in verschiedener Weise. [4]-Radialene¹⁵⁾ werden dabei anscheinend nicht gebildet.

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für finanzielle Förderung, Herrn Dr. *D. Scheutzow* sind wir für die Aufnahme und Auswertung von ^{13}C -NMR-Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Herr Dr. *K. Wedemeyer* (Bayer AG, Leverkusen) hat uns in dankenswerter Weise mit Thiophenolen unterstützt.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: UV mit Beckman DB-GT, IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, ^1H -NMR mit dem Varian Gerät A 60, ^{13}C -NMR mit dem Bruker HFX-90-Gerät.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Eninthioether 2a–k: Die Reaktionen werden, wenn nicht anders vermerkt, unter Rühren in trockenem Dioxan oder Ether bei Raumtemp. ausgeführt. Die unlöslichen Anteile (NaCl und nicht umgesetztes Thiolat) werden abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 oder MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird destilliert oder umkristallisiert.

1,1,2-Trichlor-4-methylthio-1-buten-3-in (2a): Aus 35.0 g (0.18 mol) **1** und 10.0 g (0.14 mol) Natrium-methanthiolat in 300 ml Dioxan in 6 h. Ausb. 15.2 g (53.5%) gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $52-53^\circ\text{C}/0.01$ Torr, $n_D^{20} = 1.6158$. – IR (kap. Schicht): 2920 (C–H), 2150 mit Aufspaltung bei 2121 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – ^1H -NMR (CCl_4/TMS extern): $\delta = 2.6$ ppm (CH_3).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{S}$ (211.5) Ber. C 29.80 H 1.50 Cl 52.88 S 15.91

Gef. C 29.66 H 1.55 Cl 52.72 S 16.02

1,1,2-Trichlor-4-propylthio-1-buten-3-in (2b): Aus 38.0 g (0.2 mol) **1** und 14.7 g (0.15 mol) Natrium-propanthiolat in 300 ml Dioxan in 14 h. Ausb. 13.6 g (59%) gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $90-92^\circ\text{C}/0.03$ Torr, $n_D^{20} = 1.5878$. – IR (kap. Schicht): 2958, 2921, 2862 (C–H), 2141 mit Auf-

¹²⁾ *B. Heinrich* und *A. Roedig*, *Angew. Chem.* **80**, 367 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 375 (1968).

¹³⁾ *C. A. Wiltschut*, *L. Brandsma* und *J. F. Arens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 1132 (1969); *Z. Yoshida*, *S. Yoneida*, *T. Miyamoto* und *S. Miki*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 813.

¹⁴⁾ *J. H. van Boom*, *L. Brandsma* und *J. F. Arens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 580 (1966); **87**, 97 (1968); *R. Mantione*, *A. Alves*, *P. P. Montijn*, *C. A. Wiltschut*, *H. J. T. Bos* und *L. Brandsma*, ebenda **89**, 97 (1970); *P. H. M. Schreurs*, *W. G. Galesloot* und *L. Brandsma*, ebenda **94**, 70 (1975).

¹⁵⁾ *R. O. Uhler*, *H. Shechter* und *G. V. D. Tiers*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3397 (1962); *H. D. Hartzler*, ebenda **88**, 3155 (1966).

spaltung bei 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 2.75$ (t), 1.80 (m), 1.10 ppm (t).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_3\text{S}$ (229.6) Ber. C 36.63 H 3.07 Cl 46.33 S 13.97

Gef. C 36.47 H 2.97 Cl 46.36 S 14.10

4-Butylthio-1,1,2-trichlor-1-buten-3-in (2c): Aus 19.0 g (0.1 mol) **1** und 11.2 g (0.1 mol) Natriumbutanthiolat in 200 ml Ether in 6 h . Das bei $115^\circ\text{C}/0.02\text{ Torr}$ übergehende Öl wird chromatographisch an Kieselgel mit Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) gereinigt. Ausb. 10.2 g (42%) hellgelbe Flüssigkeit. — IR (kap. Schicht): 2140 mit Aufspaltung bei 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 2.76$ (t, 2H), $1.17-1.96$ (m, 4H), 0.98 ppm (t, 3H).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$ (243.6) Ber. C 39.45 H 3.72

Gef. C 39.45 H 4.15 Mol.-Masse 242 (MS, bez. auf ^{35}Cl)

1,1,2-Trichlor-4-cyclohexylthio-1-buten-3-in (2d): Aus 30.0 g (0.16 mol) **1** und 13.7 g (0.1 mol) Natrium-cyclohexanthiolat in 300 ml Dioxan in 14 h . Ausb. 17.4 g (60%) gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $140^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.5950$. — IR (kap. Schicht): 2140 mit Aufspaltung bei 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 3.0$ (m), $1.2-2.4$ ppm (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{S}$ (269.9) Ber. C 44.55 H 4.11 Cl 39.45 Gef. C 44.70 H 4.27 Cl 39.18

1,1,2-Trichlor-4-phenylthio-1-buten-3-in (2e): Aus 17.9 g (94 mmol) **1** und 12.5 g (94 mmol) Natrium-thiophenolat in 250 ml siedendem Ether in 4 h . Ausb. 12.8 g (53%) gelbe Flüssigkeit vom Sdp. $118-119^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.6568$. — IR (kap. Schicht): 2144 mit Aufspaltung bei 2122 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$ (263.6) Ber. C 45.57 Cl 40.35 Gef. C 45.78 Cl 40.22

1,1,2-Trichlor-4-(4-methylphenylthio)-1-buten-3-in (2f): Aus 28.5 g (0.15 mol) **1** und 14.6 g (0.1 mol) Natrium-4-methylthiophenolat in 300 ml Dioxan in 15 h . Ausb. 13.3 g (48%) gelbes Öl vom Sdp. $166^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$, das, in wenig Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) gelöst und auf -75°C gekühlt, farblose Kristalle vom Schmp. 20°C ergibt. — IR (kap. Schicht): 2142 mit Aufspaltung bei 2122 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{S}$ (277.6) Ber. C 47.59 H 2.54 Cl 38.31 S 11.55

Gef. C 47.58 H 2.45 Cl 38.08 S 11.86

1,1,2-Trichlor-4-(4-chlorphenylthio)-1-buten-3-in (2g): Aus 30.0 g (0.16 mol) **1** und 16.6 g (0.1 mol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 300 ml Dioxan in 16 h . Ausb. 17.0 g (57%) farblose Kristalle vom Schmp. $68-69^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 2141 mit Aufspaltung bei 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.35$ ppm (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{S}$ (298.0) Ber. C 40.30 H 1.35 Cl 47.59 S 10.75

Gef. C 40.22 H 1.45 Cl 47.49 S 10.90

4-(4-tert-Butylphenylthio)-1,1,2-trichlor-1-buten-3-in (2h): Aus 19.0 g (0.1 mol) **1** und 18.8 g (0.1 mol) Natrium-4-tert-butylthiophenolat in 200 ml Ether in 6 h . Man destilliert unverändertes **1** (Sdp. $56^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$) ab und den Rückstand im Kugelrohrföfen unter 0.01 Torr . Durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) erhält man 16.9 g (53%) hellgelbe Flüssigkeit. — IR (kap. Schicht): 2142 mit Aufspaltung bei 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.23$ (s, 4H), 1.20 ppm (s, 9H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{S}$ (319.7) Ber. C 52.60 H 4.10

Gef. C 52.70 H 4.44 Mol.-Masse 318 (MS, bez. auf ^{35}Cl)

1,1,2-Trichlor-4-pentachlorphenylthio-1-buten-3-in (2i): 26.0 g (137 mmol) **1** werden mit 28.0 g (93 mmol) in 200 ml DMSO suspendiertem Natrium-pentachlorthiophenolat 5 h gerührt. Dabei

verschwindet das Thiophenolat allmählich unter Abscheidung von NaCl und **2i**. Der gelbe Niederschlag wird mit Wasser und wenig Ethanol gewaschen und mit Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung isoliert man 19.9 g (53%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100–101°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 2150 mit Aufspaltung bei 2123 cm⁻¹ (C≡C).

C₁₀Cl₈S (433.5) Ber. C 27.56 H 0.00 Cl 65.08 S 7.35
Gef. C 27.41 H 0.08 Cl 64.82 S 7.70

4,4'-Ethylendithiobis(1,1,2-trichlor-1-buten-3-in) (**2k**): Aus 19.0 g (0.1 mol) **1** und 6.9 g (50 mmol) Dinatrium-ethandithiolat in 200 ml Ether in 15 h, wobei die Reaktion durch Zugabe von 5 ml Ethanol in Gang kommt. Das braune Festprodukt wird an Kieselgel mit Petrolether (30–50°C)/Methylenchlorid (1:1) säulenchromatographisch gereinigt. Ausb. 8.1 g (40.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 88°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 2140 mit Aufspaltung bei 2120 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 3.1 ppm (s).

C₁₀H₄Cl₆S₂ (401.0) Ber. C 29.95 H 1.01 Cl 53.05 S 15.99
Gef. C 30.05 H 1.39 Cl 53.00 S 15.96

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Butatriene 4a–h: Zu der gerührten Lösung von **1** bzw. **2** in DMSO wird die Lösung von Natriumthiolat in DMSO bei ≈10°C in 10 min zugetropft. Anschließend werden – wenn nicht anders angegeben – die schwer löslichen Anteile (**4** und NaCl) abgesaugt und mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird umkristallisiert.

Tetrakis(tert-butylthio)butatrien (4a): a) Aus 1.9 g (10 mmol) **1** und 4.5 g (40 mmol) Natrium-2-methyl-2-propanthiolat in 40 ml DMSO. Ausb. 2.5 g (62%). Gelbe Kristalle vom Schmp. 170 bis 171°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1550 cm⁻¹ (C=C); (Benzol): 2022 (Kumulen), 1550 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 1.52 ppm (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} 205 (lg ε 4.53), 233 (4.22), 314 (3.91) und 392 nm (4.54). – ¹³C-NMR (TMS = 0 ppm): δ = 106.4 (C-1, C-4), 154.6 ppm (C-2, C-3).

C₂₀H₃₆S₄ (404.8) Ber. C 59.35 H 8.97 S 31.69 Gef. C 59.28 H 8.97 S 31.69

b) Aus Perchlorbutatrien (**6**): 1.14 g (6 mmol) **6** werden mit 2.7 g (24 mmol) Natrium-2-methyl-2-propanthiolat in 20 ml DMSO nach der allgemeinen Vorschrift für **2** umgesetzt. Reinausb. 0.8 g (33%). Schmp. 170–171°C.

Tetrakis(cyclohexylthio)butatrien (4b): Aus 1.9 g (10 mmol) **1** und 5.5 g (40 mmol) Natrium-cyclohexanthiolat in 25 ml DMSO. Der ölige Rückstand wird in Petrolether (30–50°C) gelöst. Bei –30°C scheiden sich 1.9 g (37%) gelbe Kristalle vom Schmp. 86–87°C ab (aus Ethanol/Chloroform). – IR (KBr): 1555 cm⁻¹ (C=C); (Benzol): 2020 cm⁻¹ (Kumulen). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 3.5–3.0 (m), 2.4–1.2 ppm (m). – UV (n-Heptan): λ_{max} 208 (lg ε 4.42), 287 (3.88), 340 (Schulter), 388 nm (4.53). – ¹³C-NMR (TMS = 0 ppm): δ = 106.0 (C-1, C-4), 147.6 ppm (C-2, C-3).

C₂₈H₄₄S₄ (508.2) Ber. C 66.09 H 8.72 S 25.20 Gef. C 65.98 H 8.66 S 25.02

Tetrakis(benzylthio)butatrien (4c): Aus 9.1 g (63 mmol) **1** und 33.3 g (0.23 mol) Natrium-phenylmethanthiolat in 200 ml DMSO. Die Reaktionsmischung wird mit 200 ml Wasser versetzt und mit Benzol extrahiert. Das Rohprodukt wird chromatographisch an SiO₂ mit Benzol gereinigt. Ausb. 12.3 g (36%) gelbe Kristalle vom Schmp. 86–87°C (aus Ethanol). – IR (Benzol): 2032 cm⁻¹ (Kumulen). – UV (n-Heptan): λ_{max} 201 (lg ε = 4.78), 393 nm (4.44). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 7.2 (s, 20H), 3.9 ppm (s, 8H). – ¹³C-NMR (TMS = 0 ppm): 108.7 (C-1, C-4), 149.1 ppm (C-2, C-3).

C₃₂H₂₈S₄ (540.8) Ber. C 71.07 H 5.22 Gef. C 70.89 H 5.32

Tetrakis(phenylthio)butatrien (4d): Aus 2.0 g (10.4 mmol) **1** mit 5.5 g (41.6 mmol) Natriumthiophenolat in 50 ml DMSO. Ausb. 2.5 g (49.6%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100–100.5°C (aus Tetrachlorkohlenstoff/Ethanol). – IR (KBr): 1575, 1560 cm^{-1} (C=C); (Benzol): 2032 cm^{-1} (Kumulen). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.4$ ppm (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} 197 (lg ϵ 4.86), 402 nm (4.44).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4$ (484.7) Ber. C 69.38 H 4.16 S 26.46 Gef. C 69.23 H 4.46 S 26.52

Tetrakis(4-methylphenylthio)butatrien (4e): a) Aus 2.4 g (13 mmol) **1** mit 7.6 g (52 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat in 50 ml DMSO. Ausb. 4.6 g (65.4%) gelbe Kristalle vom Schmp. 125.5 bis 126.5°C (aus Ethanol/Chloroform). – IR (Benzol): 2032 cm^{-1} (Kumulen). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.2$ (m), 2.4 ppm (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} 209 (lg ϵ 4.71), 400 nm (4.40).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{S}_4$ (540.8) Ber. C 71.07 H 5.22 S 23.71

Gef. C 71.15 H 5.20 S 23.68 Mol.-Masse 540 (MS, bez. auf ^{35}Cl)

b) Aus dem Eninthioether **2f**: 5.0 g (18 mmol) **2f** werden mit 7.9 g (54 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat in 70 ml DMSO umgesetzt. Rohausb. 3.5 g (35%), Schmp. 125–126°C (aus Ethanol/Chloroform).

c) Aus Perchlorbutatrien (**6**): 1.14 g (6 mmol) **6** werden mit 3.5 g (24 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat in 20 ml DMSO nach der allgemeinen Vorschrift für **2** umgesetzt. Reinausb. 1.5 g (46%), Schmp. 125–126°C.

Tetrakis(4-chlorphenylthio)butatrien (4f): Aus 2.4 g (13 mmol) **1** mit 8.3 g (50 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 50 ml DMSO. Ausb. 6.2 g (76.6%) gelbe Kristalle vom Schmp. 161–162°C (aus Ethanol/Chloroform). – IR (KBr): 1555 cm^{-1} (C=C); (Benzol): 2032 cm^{-1} (Kumulen). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.65$ ppm (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} 195 (lg ϵ 4.88), 224 (4.59), 401 nm (4.31). – $^{13}\text{C-NMR}$ (TMS = 0 ppm): 111.1 (C-1, C-4), 151.0 ppm (C-2, C-3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{S}_4$ (622.6) Ber. C 54.03 H 2.59 Cl 22.78 S 20.60

Gef. C 54.01 H 2.79 Cl 22.84 S 20.52

Tetrakis(4-tert-butylphenylthio)butatrien (4g): Aus 1.9 g (10 mmol) **1** und 7.5 g (40 mmol) Natrium-4-tert-butylthiophenolat in 40 ml DMSO. Ausb. 3.5 g (49%) gelbe Kristalle vom Schmp. 152–153°C (aus Ethanol/Chloroform). – IR (Benzol): 2032 cm^{-1} (Kumulen). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.35$ (s), 1.35 ppm (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} 208 (lg ϵ 4.72), 227 (Schulter), 403 nm (4.35).

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{S}_4$ (709.2) Ber. C 74.52 H 7.39 S 18.09 Gef. C 74.34 H 7.23 S 18.19

Tris(4-chlorphenylthio)(4-methylphenylthio)butatrien (4h): Aus 2.0 g (7.2 mmol) **2f** und 3.6 g (21.6 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 25 ml DMSO. Ausb. 2.1 g (48%) gelbe Kristalle vom Schmp. 147–148°C (aus Ethanol/Chloroform). – IR (Benzol): 2032 cm^{-1} (Kumulen). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS extern): $\delta = 7.6$ –7.3 (m, 16H), 2.45 ppm (s, 3H). – UV (n-Heptan): λ_{max} 199 (lg ϵ 4.92), 225 (4.67) Schulter, 402 nm (4.40).

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{S}_4$ (602.1) Ber. C 57.85 H 3.18 Cl 17.67 S 21.30

Gef. C 57.85 H 3.49 Cl 17.76 S 21.10

1,1,1,4,4-Pentachlor-3-buten-2-ol (7)¹⁶⁾: In das auf -120°C gekühlte, mit Rührer und Thermometer versehene Reaktionsgefäß werden unter Reinststickstoff 680 ml Tetrahydrofuran, 170 ml Ether und 170 ml Petrolether (50 – 70°C) durch Destillation über Lithiumalanat einkondensiert. Dann rührt man bei der gleichen Temp. 53.7 g (0.45 mol) Chloroform und darauf 200 ml einer 2.25 M Lösung von n-Butyllithium (0.45 mol) in 5–6 h und anschließend in 15 min 57.0 g (0.45 mol)

¹⁶⁾ Nach Versuchen von Dr. B. Heinrich, Univ. Würzburg 1967.

frisch dest. 3,3-Dichloracrolein (**5**) ein. Nach weiteren 15 min wird bei -120°C trockenes HCl-Gas bis zur schwach sauren Reaktion eingeleitet und das Lösungsmittelgemisch bei Raumtemp. i. Vak. abgedampft. Man gibt 200 ml 5proz. NaHCO_3 -Lösung zu, ethert aus, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt den Ether i. Vak.; Reinausb. 82.5 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 78°C (aus Petrolether $50-70^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}$ (244.3) Ber. C 19.66 H 1.24 Cl 72.55 Gef. C 19.88 H 1.37 Cl 71.31

1,1,1,4,4,4-Hexachlor-2-buten (**8**)¹⁶: 96.0 g (0.4 mol) **7** werden mit 100 g (0.48 mol) Phosphor(V)-chlorid im Mörser verrieben, wobei sich das Gemisch verflüssigt. Anschließend wird 30 min auf 60°C erwärmt und bei 30°C vorsichtig Wasser zugesetzt. Man ethert aus, wäscht die Etherlösung mit NaHCO_3 -Lösung, trocknet sie und dampft i. Vak. ein. Das verbleibende Öl wird mit Petrolether ($50-70^{\circ}\text{C}$) versetzt und auf -70°C gekühlt, worauf sich 36.5 g rohes **8** abscheiden. Reinausb. 24.5 g (23.5%) farblose Kristalle vom Schmp. $82-83^{\circ}\text{C}$ (aus Petrolether $50-70^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$ (262.8) Ber. C 18.28 H 0.77 Cl 80.95 Gef. C 18.38 H 1.01 Cl 80.32

Aus der Mutterlauge des Rohprodukts erhält man durch Destillation 39 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. $98-102^{\circ}\text{C}/11$ Torr, die dem IR-Spektrum zufolge aus ca. 10% **8** und 90% **9** besteht.

1,1,3,4,4,4-Hexachlor-1-buten (**9**)¹⁶: 10.0 g (38 mmol) **8** vom Schmp. $82-83^{\circ}\text{C}$ werden mit 1.0 g (4.8 mmol) Phosphor(V)-chlorid 50 h im zugeschmolzenen Rohr auf $180-190^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser und Ether isoliert man aus der getrockneten Etherlösung durch Destillation 8.2 g (82%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. $98^{\circ}\text{C}/12$ Torr, $n_{\text{D}}^{20} = 1.5352$.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$ (262.8) Ber. C 18.28 H 0.77 Cl 80.95 Gef. C 18.34 H 1.10 Cl 80.34

Durch entsprechende Behandlung läßt sich das bei **8** beschriebene Gemisch von **8** und **9** vereinheitlichen.

Perchlorbutatrien (**6**): Arbeitsvorschrift siehe Lit.¹²). Farblose Kristalle vom Schmp. $50-60^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 1601 cm^{-1} (C=C). – UV (n-Heptan): λ_{max} 256 (lg ϵ 4.25), 292 nm (4.99).

C_4Cl_4 (189.9) Ber. C 25.31 H 0.00 Cl 74.69 Gef. C 25.36 H 0.00 Cl 74.88

[320/76]