

Reaktionen von Poly(organylthio)buteninen und -butatrienen mit Elektrophilen

Alfred Roedig* und Gottfried Zaby

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

Eingegangen am 7. Februar 1980

Durch Addition von Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren und 4-Chlorphenylsulfenylchlorid an die poly(organylthio)-substituierten Butenine **1** und Butatriene **2** oder **5** sind die Butadienderivate **3**, **4**, **6**, **7** und **8** erhältlich. Die nicht direkt aus **2** zugänglichen Chloradditionsprodukte **3** werden durch Reaktion von **7** mit Sulfurylchlorid hergestellt. Das *tert*-butylthio-substituierte Butatrien **2d** setzt sich mit Iod, Brom und Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von einem mol Isobuten zu den Thiophenderivaten **10a**, **b** bzw. **c** um. In der analogen Reaktion von **5** mit Brom entsteht **11**. Der Mechanismus dieses Ringschlusses wird diskutiert.

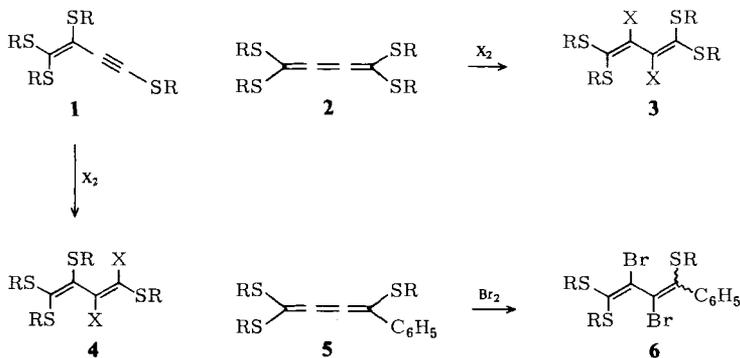
Reactions of Poly(organylthio)butenyne and -butatrienes with Electrophilic Reagents

Starting from the poly(organylthio)substituted butenyne **1** and the butatrienes **2** or **5** the butadiene derivatives **3**, **4**, **6**, **7** and **8** are obtained by addition of halogens, hydrogen halides or 4-chlorophenylsulfenyl chloride. The chlorine addition products **3**, not directly available from **2**, are prepared by the reactions of **7** with sulfuryl chloride. The *tert*-butylthio substituted butatriene **2d** reacts with iodine, bromine and hydrobromic acid to the thiophene derivatives **10a**, **b** and **c**, respectively, under elimination of one mole of isobutene. In the analogous reaction of **5** with bromine **11** is formed. The mechanism of this cyclization is discussed.

Wie kürzlich mitgeteilt wurde¹⁾, addieren die Titelverbindungen **1** und **2** Thiole an die Dreifachbindung bzw. die mittlere Doppelbindung zu Pentakis(organylthio)-1,3-butadienen. Da diese Reaktionen der Thiolatkatalyse bedürfen, sind sie als nucleophile Additionen aufzufassen. Im folgenden berichten wir über die Reaktionen von **1** und **2** mit einigen Elektrophilen, die ebenfalls sämtlich bei Raumtemperatur ablaufen und in meist guten Ausbeuten zu den Verbindungstypen **3**, **4**, **7**, **8** und **10** führen.

Addition von Halogenen: Die Additionsrichtung von Halogenen an Butenine ist stark substituentenabhängig. Bekannt sind 1,2-Additionen an die Dreifach- oder Doppelbindung und 1,4-Additionen zu Allenen²⁾. Daß die Butenine **1a**, **b** Brom ausschließlich an die Dreifachbindung unter Bildung von **4a**, **b** anlagern, war wegen der starken sterischen Abschirmung der Doppelbindung zu erwarten.

Butatriene addieren Halogene an die mittlere Doppelbindung³⁾. In Ausnahmefällen tritt auch 1,4-Addition ein⁴⁾. Die Butatriene **2a**–**c** reagieren mit Brom und sogar mit Iod zu den Addukten **3a**–**f**. Butatrien selbst addiert Iod in 1,4-Stellung⁵⁾, Tetrabenzylbutatrien allerdings schwerer in 2,3-Stellung⁶⁾. Bei der Addition von Brom an das trithiosubstituierte Butatrien **5** entsteht anscheinend ein nicht trennbares *E,Z*-Isomerenmisch **6**, was der trotz korrekter Elementaranalyse unscharfe Schmelzpunkt (92–95 °C) nahelegt.



1,2	R	3,4	R	X	3,4	R	X
a	C ₆ H ₄ -Cl(4)	a	C ₆ H ₄ -Cl(4)	Br	e	C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	I
b	C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	b	C ₆ H ₄ -CH ₃ (4)	Br	f	C ₆ H ₅	I
c	C ₆ H ₅	c	C ₆ H ₅	Br	g	C ₆ H ₄ -Cl(4)	Cl
d	C(CH ₃) ₃	d	C ₆ H ₄ -Cl(4)	I	h	C ₆ H ₅	Cl

5,6 R = C₆H₄-CH₃(4)

Die UV-Spektren (n-Heptan) der gelben Verbindungen **3** und **4** unterscheiden sich im Gesamthabitus nur wenig von denen der Pentakis(organylthio)-1,3-butadiene¹⁾. Sie zeigen sämtlich neben einem Maximum bei ca. 200 nm, ein weiteres im Bereich 260–290 nm, das bei **3d**, **f** stark abgeflacht als breite Schulter erscheint. Alle Absorptionskurven fallen langsam bei noch relativ hoher Extinktion bis 400 nm (lg ε = 3.35) ab. Dies ist allein dem bathochromen Effekt der Schwefelsubstituenten zuzuschreiben. Die UV-Kurve der, was die sterische Behinderung der Coplanarität anbetrifft, gut mit **3a–f** vergleichbaren 2,3-Dibrom- bzw. 2,3-Diod-1,1,4,4-tetrabenzyl-1,3-butadiene nachgewiesener Chiralität⁶⁾ zeigt in ähnlicher Weise ein starkes Maximum bei etwa 210 nm und im 260-nm-Bereich schwache Schultern. Sie endet aber bereits bei 280–300 nm mit der Extinktion Null.

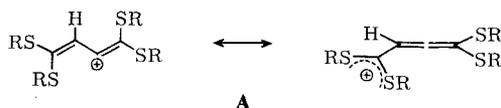
Bemerkenswerte Unterschiede treten in den ¹H-NMR-Spektren (CCl₄/TMS int.) von **3b** und **3e** auf. Das Spektrum von **3b** weist zwei Signale auf bei δ = 6.9 für die Phenylprotonen und 2.3 für die Methylprotonen, das von **3e** jedoch deutlich erkennbar zwei bei 6.9 und zwei bei 2.3 jeweils im Abstand von ca. 2 Hz.

Im Gegensatz zur Bromierung und Iodierung führt die Chlorierung der Butatriene zu uneinheitlichen Produkten. Nachdem **2b** in CCl₄-Lösung bei Raumtemperatur mit Chlorgas behandelt worden war, wurde 4-Methylphenylsulfenylchlorid vom Sdp. 77.5–78.5°C/2.5 Torr aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Dies weist wie bei der Chlorierung der Pentakis(organylthio)-butadiene¹⁾ auf C–S-Bindungsspaltungen als unerwünschte Nebenreaktionen hin.

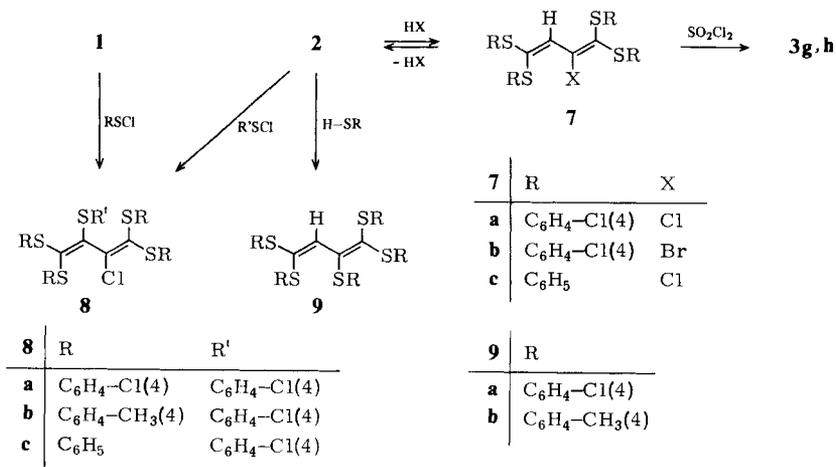
Addition von Halogenwasserstoffen: Während HX-Additionen an Allene vielfach beschrieben sind³⁾, ist über entsprechende Reaktionen an höheren Kumulen kaum etwas bekannt. 1,2,3-Pentatrien liefert mit Chlorwasserstoff in Ethanol sowohl 1,2- als auch 1,4-Addukte und Bisadditionsprodukte⁷⁾. Das Butatrien **2a** reagiert viel übersichtlicher bereits beim Verrühren seiner Acetonlösung mit konz. wäßriger Salzsäure

oder 48proz. Bromwasserstoffsäure glatt zu **7a** oder **b**. Daß die HX-Addition an der mittleren Doppelbindung eingetreten ist, geht aus den IR-Spektren (KBr) von **7a**, **b** hervor, die weder eine Allenbande noch eine Acetylenbande aufweisen. **7a** läßt sich unter Erhaltung des offenkettigen Systems durch Basen in **2a** zurückverwandeln.

Bei den analogen Reaktionen von **2b** und **c** entstehen ölige, kompliziert zusammengesetzte Produktgemische, auf deren Trennung verzichtet wurde, da die erwarteten Verbindungen **7** (X = Cl) leicht aus *2H*-Pentachlorbutadien darstellbar sind⁸⁾. Offenbar werden hier Nebenreaktionen durch Protonierung am Schwefel und Verdrängung von Thiol durch X[⊖] oder Wasser eingeleitet. Das Thiol kann dann mit dem – in Analogie zu den bei der Protonierung von Allenen entstehenden Vinyl-Allyl-Kationen⁹⁾ – hier als Zwischenstufe anzunehmenden stabilisierten Butadienylkation **A** zu **9** weiter reagieren. Für diese Erklärung spricht die Reaktion von **2b** mit 70proz. Perchlorsäure in Ethanol, bei der das bekannte **9b**¹¹⁾ in 35proz. Ausbeute isoliert wird.



Mit Sulfurylchlorid sind die Vinyl-H-Atome von **7** durch Chlor substituierbar. So gelangt man mühelos zu den auf direktem Wege sehr schlecht zugänglichen Chloradditionsprodukten von **2**. Dargestellt wurden **3g** aus **7a** und **3h** aus **7c**⁸⁾.

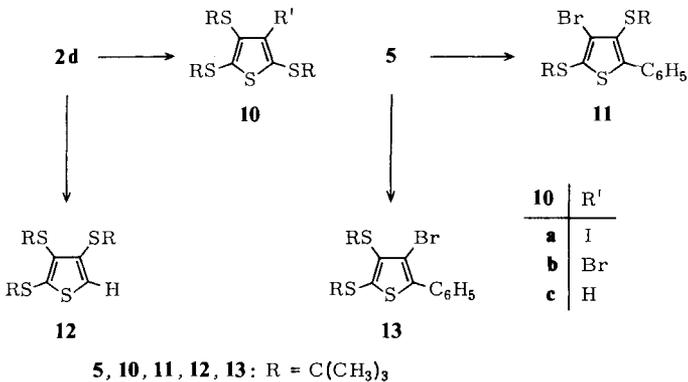


Im Gegensatz zum Butatrien **2a** ist das Butenin **1a** weder mit konz. Salzsäure noch mit HCl-Gas zur Reaktion zu bringen.

Addition von 4-Chlorphenylsulfenylchlorid: Über Reaktionen von Butatrienen mit Sulfenylchloriden ist anscheinend nichts bekannt. Wohl sind zahlreiche Additionen an Dreifachbindungen beschrieben¹⁰⁾. Darunter findet sich aber nur ein in etwa mit **1** vergleichbarer in der Vinylgruppe unsubstituierter Eninthioether. Dieser lagert Methylsulfenylchlorid unter β -Addition an¹¹⁾, während **1a** mit 4-Chlorphenylsulfenylchlorid unter α -Addition zu **8a** reagiert. Daran ist nicht zu zweifeln, da die Reaktion von **2a** mit 4-Chlorphenylsulfenylchlorid zum identischen Produkt führt und **8a** bereits als Chlorierungsprodukt des Thioladdukts **9a** charakterisiert ist¹⁾.

Im Falle von **1a** ist die Additionsrichtung vermutlich sterisch bedingt. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion wie die anderer Acetylene über ein Thiireniumion¹²⁾, bei dessen Ringöffnung der große Schwefelrest vom angreifenden Chlorid in die räumlich günstigere 4-Position gedrängt wird. Der elektrophile Angriff schließt selbstverständlich den Thiogruppenaustausch aus, der bei der nucleophilen Addition von Thiolen zur Darstellung gemischt substituierter Produkte aus **2** sehr störend ist¹⁾. Mit 4-Chlorphenylsulfenylchlorid sind die gemischt substituierten Butadiene **8b** aus **2b** und **8c** aus **2c** ohne jede Schwierigkeit erhältlich.

Bildung von Thiophenderivaten: Die tetrakis- bzw. tris-*tert*-butylthiosubstituierten Butatriene **2d** und **5** nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als sie mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren unter Abspaltung von einem mol Isobuten und Bildung von Thiophenderivaten reagieren. Die Iodbehandlung von **2d** liefert kein Additionsprodukt vom Typus **3**, sondern das tris(*tert*-butylthio)substituierte Iodthiophen **10a**.



Die Konstitution von **10a** ergibt sich aus dem Massenspektrum und dem ¹³C-NMR-Spektrum. Im Massenspektrum (70 eV) der fast farblosen, kristallisierten Verbindung treten neben $m/e = 474$ (M^+) weitere Peaks auf, die durch Abspaltung von Isobuten bzw. Iod die Anzahl und Art der Substituenten erkennen lassen: $m/e = 418$ ($M^+ - C_4H_8$), 362 ($M^+ - 2C_4H_8$), 306 ($M^+ - 3C_4H_8$) und 179 ($M^+ - 3C_4H_8, - I$). Das entkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS = 0 ppm) zeigt für das Thiophengerüst vier Signale bei $\delta = 144.4, 142.1, 134.8$ und 114.6 , wobei letzteres dem iodsubstituierten C-Atom zuzuordnen ist. Dieses liegt nämlich sowohl im 2- als auch im 3-Iodthiophen bei wesentlich höherem Feld als die übrigen C-Atome¹³⁾. Die drei nicht ganz gleichwertigen (CH₃)₃CS-Gruppen finden ihre Bestätigung in jeweils drei nahe beieinander liegenden Signalen bei $\delta = 49.9 - 49.6$ für die *tert.* C-Atome und $31.0 - 30.5$ für die Methylgruppen.

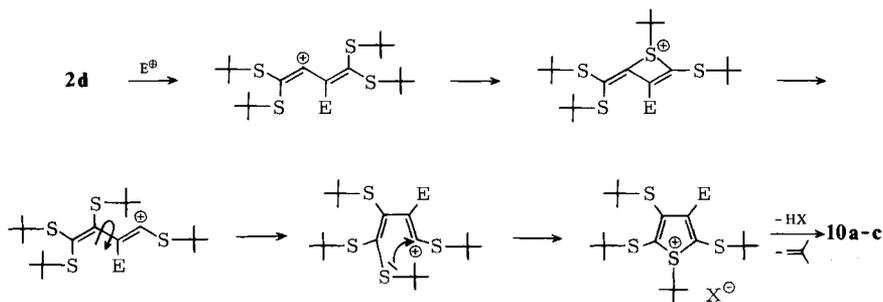
Weniger eindeutig verläuft die analoge Reaktion von **2d** mit Brom. Dabei entsteht ein Gemisch von **10b** und **10c** (Schmp. 55 – 59 °C), das sich weder durch fraktionierende Kristallisation noch chromatographisch trennen läßt. Die Werte der Elementaranalyse liegen zwischen den für **10b** und **10c** berechneten¹⁴⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS int.) ist das Proton an C-3 von **10c** deutlich zu sehen. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt die Molpeaks und Fragmente beider Verbindungen (siehe exp. Teil). Damit übereinstimmend treten im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS = 0 ppm) acht Signale im Bereich $\delta = 144.9 - 130.7$ auf. Vier von diesen kommen **10c** zu, das durch Be-

handlung von **2d** mit 48proz. Bromwasserstoffsäure in 64proz. Ausbeute rein erhältlich ist. Damit erklärt sich auch das Auftreten von **10c** bei der Bromierung von **2d**. Dabei wird nämlich Isobuten und Bromwasserstoff abgespalten. Der Bromwasserstoff muß dann noch unverändertes **2d** unter Bildung von **10c** elektrophil angegriffen haben.

Das entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum ($\text{CDCl}_3/\text{TMS} = 0$ ppm) von **10c** zeigt vier Signale für das Thiophengerüst bei $\delta = 144.2, 142.6, 137.7$ und 133.3 , sowie jeweils drei für die tert. C-Atome (48.9, 47.9, 47.3) und die Methyl-C-Atome (31.2, 30.9, 30.6) der Butylgruppen. Im gekoppelten Spektrum ist das Signal 144.2 in ein Dublett aufgespalten und kann somit dem C-3 zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante $J = 173$ Hz schließt das Isomere **12** weitgehend aus, für das der Vergleich mit anderen Thiophenen $J > 180$ Hz erwarten läßt¹⁵⁾.

In der analogen Reaktion von **5** mit Brom kommt diese Nebenreaktion anscheinend nicht zum Zuge. Isolierbar ist nur das Thiophenderivat **11** oder **13**. Das ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4/TMS int.) erlaubt keine ganz sichere Zuordnung. Es spricht aber wegen des relativ großen Abstands der Signale für die beiden tert-Butylgruppen bei $\delta = 1.0$ und 1.4 mehr für **11**, denn in dem mit **13** bezüglich der Stellung dieser Gruppen vergleichbaren **10c** liegen die entsprechenden Signale in dem engen Bereich von $1.3 - 1.4$.

Den Mechanismus der Thiophenbildung aus **2d** stellen wir uns folgendermaßen vor:



Kationische, durch Protonierung ausgelöste sowie radikalische und photochemische 1,3-Schwefelwanderungen sind bekannt¹⁶⁾. Gut vergleichbar ist die bei der Acetolyse von α -chlor- und α' -thiosubstituierten Ketonen beobachtete Umlagerung¹⁷⁾. Ein ähnlicher Thiophenringschluß tritt unter Silbersalzkatalyse oder bei UV-Bestrahlung entsprechend substituierter Vinylbromide ein¹⁸⁾. Daß sowohl die 1,3-Verschiebung in den primär gebildeten Kationen als auch der nachfolgende Übergang von der *s-trans*- in die ringschließende *s-cis*-Konformation trotz der enormen sterischen Belastung möglich, wenn nicht gar durch diese unterstützt ist, läßt sich an Kalottenmodellen sehr schön demonstrieren.

Wenn, wie vermutet aus dem 1,4,4-Tris(*tert*-butylthio)-1-phenylbutatrien (**5**) **11** und nicht **13** entsteht, muß das Elektrophil an C-3 von **5** eingetreten sein. Die Bindung an C-2 führt zu *E,Z*-isomeren Kationen, wobei nur die *E*-Form unter 1,3-Verschiebung weiter reagieren kann.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

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

1,2-Dibrom-1,3,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (4a): Zu 0.60 g (1.0 mmol) **1a**¹⁾ in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 0.16 g (1.0 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Man rührt noch 5 min bei Raumtemp., verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt das hellbraune Öl chromatographisch an Kieselgel (Fa. Merck; Korngröße 0.062–0.20) mit Chloroform. Nach längerem Stehenlassen in einem Methanol/Ether-Gemisch scheiden sich 0.40 g (53%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 116–118 °C ab. – IR (KBr): 1562 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 6.8\text{--}7.8$ (m). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 200 (5.00), 225 (4.75) Schulter, 265 nm (4.51).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{S}_4$ (782.3) Ber. C 42.99 H 2.06 Gef. C 43.11 H 2.15

1,2-Dibrom-1,3,4,4-tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (4b): Darstellung analog **4a** aus 1.5 g (2.8 mmol) **1b**¹⁾ in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff und 0.44 g (2.8 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben in Methanol. Ausb. 1.3 g (67%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 107–108 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1555 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 6.9\text{--}7.6$ (m, 16H), 2.4 (s, 3H), 2.3 (s, 9H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 198 (4.53), 268 nm (3.96). – MS (70 eV, bez. auf ^{79}Br): $m/e = 620$ ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 540 ($\text{M}^+ - 2\text{Br}$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{S}_4$ (700.7) Ber. C 54.86 H 4.03 Br 22.81 S 18.31
Gef. C 54.64 H 4.16 Br 22.78 S 18.32

Allgemeine Angaben zur Darstellung von 3a–f: Zu der Lösung bzw. Suspension von **2**¹⁶⁾ in Tetrachlorkohlenstoff wird die angegebene Menge Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder festes Iod langsam zugegeben. Man rührt 20 min bei Raumtemp. und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Die zurückbleibenden Öle kristallisieren aus Ether/Petrolether (30–50 °C) oder bei längerer Aufbewahrung bei 0 °C.

2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (3a): Aus 1.5 g (2.4 mmol) **2a**¹⁹⁾ und 0.40 g (2.4 mmol) Brom in 70 ml Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 1.5 g (80%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 113 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1561 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 7.3\text{--}6.8$ (m). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 195 (4.89), 223 (4.65) Schulter, 287 nm (4.42).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{S}_4$ (782.3) Ber. C 42.99 H 2.06 S 16.39 Gef. C 42.79 H 2.42 S 16.32

2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (3b): Aus 1.5 g (2.8 mmol) **2b**¹⁹⁾ und 0.44 g (2.8 mmol) Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 1.80 g (93%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 129–130 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1589 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 6.9$ (s, 16H), 2.3 (s, 12H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 199 (4.89), 223 (4.62) Schulter, 285 nm (4.37). – MS (70 eV, bez. auf ^{79}Br): $m/e = 698$ (M^+). 619 ($\text{M}^+ - \text{Br}$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{S}_4$ (700.7) Ber. C 54.86 H 4.03 Br 22.81 S 18.31
Gef. C 54.61 H 4.09 Br 23.02 S 18.34

2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (3c): Aus 1.5 g (3.1 mmol) **2c**¹⁹⁾ und 0.50 g (3.1 mmol) Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 1.9 g (95%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 91–92 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1577 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$): $\delta = 7.0$ (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 200 (4.77), 285 nm (4.40). – MS (70 eV, bez. auf ^{79}Br): $m/e = 642$ (M^+).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{S}_4$ (644.5) Ber. C 52.18 H 3.13 Br 24.80 S 19.90
Gef. C 52.09 H 3.23 Br 24.84 S 19.48

2,3-Diiod-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (3d): Aus 1.5 g (2.4 mmol) **2a**¹⁹ und 0.6 g (2.4 mmol) Iod in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 1.9 g (90%) hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 164–165 °C (aus Chloroform/Ethanol). – IR (KBr): 1562 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 7.25–6.8 (m). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 194 (4.55), 230 (4.18) Schulter, 265 nm (4.03).

C₂₈H₁₆Cl₄I₂S₄ (876.3) Ber. C 38.38 H 1.84 Cl + I 45.15 S 14.64
Gef. C 38.35 H 1.91 Cl + I 44.85 S 14.54

2,3-Diiod-1,1,4,4-tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (3e): Aus 1.5 g (2.8 mmol) **2b**¹⁹ und 0.7 g (2.8 mmol) Iod in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff. Das Öl kristallisiert beim Anreiben mit Methanol. Ausb. 2.1 g (95%) gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 123–124 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1589 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 6.9 (2s, 16H), 2.3 (2s, 12H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 199 (5.12), 226 (4.80) Schulter, 268 nm (4.55). – MS (70 eV): m/e = 667 (M⁺ – I), 540 (M⁺ – 2I).

C₃₂H₂₈I₂S₄ (794.6) Ber. C 48.37 H 3.55 I 31.94 S 16.14
Gef. C 48.48 H 3.58 I 31.80 S 16.08

2,3-Diiod-1,1,4,4-tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (3f): Aus 1.5 g (3.1 mmol) **2c**¹⁹ und 0.8 g (3.1 mmol) Iod in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff. Ausb. 2.0 g (88%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 102–103 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1572 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 7.1 (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 199 (4.77), 261 (4.27), 289 nm (4.25).

C₂₈H₂₀I₂S₄ (738.5) Ber. C 45.54 H 2.73 I 34.37 S 17.37
Gef. C 45.56 H 2.83 I 35.02 S 17.57

2,3-Dibrom-1-phenyl-1,4,4-tris(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (6): Darstellung analog **3a–f** aus 0.70 g (1.4 mmol) **5**²⁰ und 0.30 g (1.4 mmol) Brom in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff. Das Öl kristallisiert aus Ether/Petrolether (30–50 °C) bei –78 °C aus. Ausb. 0.8 g (86%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 92–95 °C. – IR (KBr): 1589 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 6.6 (m, 17H), 2.3 (s, 6H), 2.2 (s, 3H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.91), 269 nm (4.40).

C₃₁H₂₆Br₂S₃ (654.6) Ber. C 56.88 H 4.00 Br 24.42 S 14.70
Gef. C 56.94 H 4.26 Br 24.50 S 14.41

2-Chlor-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (7a): 2.0 g (3.2 mmol) **2a**¹⁹ und 0.30 g konz. Salzsäure werden in 60 ml Aceton 10 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird das zurückbleibende Öl in Benzol mit NaHCO₃-Lösung sowie Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Aus der Benzollösung isoliert man ein Öl, das beim Anreiben erstarrt. Ausb. 1.8 g (85%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 106–107 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1563 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 7.4–6.9 (m, 16H), 6.7 (s, 1H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.94), 222 (4.66), 351 nm (4.24). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): m/e = 656 (M⁺), 620 (M⁺ – HCl), 513 (M⁺ – SC₆H₄Cl), 478 (M⁺ – Cl, – SC₆H₄Cl), 370 (M⁺ – 2SC₆H₄Cl).

C₂₈H₁₇Cl₅S₄ (659.0) Ber. C 51.04 H 2.60 Cl 26.90 S 19.46
Gef. C 50.86 H 2.69 Cl 26.64 S 19.40

2-Brom-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (7b): Darstellung analog **7a** durch 2stdg. Rühren von 1.2 g (1.9 mmol) **2a**¹⁹ mit 0.54 g (3.2 mmol) 48proz. Bromwasserstoffsäure bei Raumtemp. Das gelbe Öl kristallisiert aus heißem Benzin (90–110 °C). Ausb. 0.95 g (70%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 106–107 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1562 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 6.8–7.3 (m, 16H), 6.6 (s, 1H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 197 (4.79), 221 (4.47), 266 nm (4.24).

C₂₈H₁₇BrCl₄S₄ (703.4) Ber. C 47.81 H 2.44 Cl 31.52 S 18.23
Gef. C 47.97 H 2.65 Cl 31.40 S 18.22

Tetrakis(4-chlorphenylthio)butatrien (2a): 0.50 g (0.76 mmol) **7a** werden mit 0.5 g (4.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml Ether 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 0.37 g (78%) gelbe Kristalle vom Schmp. 161 °C. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

1,1,2,4,4-Pentakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (9b): 2.1 g (3.9 mmol) **2b**¹⁹⁾ werden in einem Gemisch aus 45 ml Ethanol, 15 ml Tetrachlorkohlenstoff und 5 ml 70proz. Perchlorsäure 10 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit 200 ml Wasser versetzt und mit Benzol extrahiert. Die Benzolphase wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die chromatographische Reinigung des öligen Rohprodukts an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.062–0.20) mit Benzin (50–70 °C)/Benzol (1:3) liefert neben geringen Mengen **2b** 0.7 g (35%) **9b**, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 81 °C (Lit.¹⁾ 81–82 °C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (3g): 1.0 g (1.5 mmol) **7a** werden mit 0.4 g (3.0 mmol) Sulfurylchlorid in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff kurz zum Sieden erhitzt. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben in einem Gemisch aus Petrolether (30–50 °C)/Ether/Methanol. Ausb. 0.8 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 138–139 °C (aus Chloroform/Methanol). – IR (KBr): 1565 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 6.8–7.2 (m). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 199 (4.79), 223 (4.55) Schulter, 275 nm (4.40). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): m/e = 690 (M⁺), 655 (M⁺ – Cl), 620 (M⁺ – 2Cl), 547 (M⁺ – SC₆H₄Cl), 512 (M⁺ – Cl, – SC₆H₄Cl), 404 (M⁺ – 2SC₆H₄Cl), 369 (M⁺ – Cl, – 2SC₆H₄Cl), 334 (M⁺ – 2Cl, – 2SC₆H₄Cl).

C₂₈H₁₆Cl₆S₄ (693.4) Ber. C 48.50 H 2.33 Cl 30.68 S 18.50

Gef. C 47.90 H 2.55 Cl 30.73 S 18.68

2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (3h): Darstellung analog **3g** aus 0.75 g (1.4 mmol) **7c**⁸⁾ mit 0.50 g (3.7 mmol) Sulfurylchlorid in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff. Das gelbe Öl wird an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.062–0.20) mit Tetrachlorkohlenstoff chromatographisch gereinigt. Ausb. 0.6 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 86 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1572 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 7.0 (s). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 207 (4.82), 285 nm (4.55). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): m/e = 554 (M⁺), 445 (M⁺ – SC₆H₅), 410 (M⁺ – Cl, – SC₆H₅), 336 (M⁺ – 2SC₆H₅).

C₂₈H₂₀Cl₂S₄ (555.6) Ber. C 60.53 H 3.63 Cl 12.76 S 23.08

Gef. C 60.60 H 3.75 Cl 13.10 S 23.11

3-Chlor-1,1,2,4,4-pentakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (8a): a) Aus **1a**: 150 mg (0.24 mmol) **1a**¹⁾ in 10 ml trockenem Chloroform werden mit 90 mg (0.50 mmol) 4-Chlorphenylsulfenylchlorid 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man schüttelt mit Wasser aus, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und dampft i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl wird in heißem Ethanol gelöst. Beim Anreiben der Lösung scheiden sich 165 mg (85%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 144 °C (Lit.¹⁾ 144–145 °C) ab. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

b) Aus **2a**: Darstellung analog a) aus 1.0 g (1.6 mmol) **2a**¹⁹⁾ und 0.33 g (1.8 mmol) 4-Chlorphenylsulfenylchlorid in 40 ml Chloroform durch 1stdg. Rühren bei Raumtemp. Das Öl kristallisiert aus einem Chloroform/Ethanol-Gemisch aus. Ausb. 1.05 g (82%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 144–145 °C. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

3-Chlor-2-(4-chlorphenylthio)-1,1,4,4-tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (8b): Darstellung analog **8a** aus 1.0 g (1.85 mmol) **2b**¹⁹⁾ und 0.33 g (1.85 mmol) 4-Chlorphenylsulfenylchlorid in 20 ml Chloroform durch 30 min Rühren bei Raumtemp. Ausb. 1.1 g (89%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 116–117 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1562 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR

(CCl₄/TMS int.): $\delta = 6.4\text{--}7.8$ (m, 20 H), 2.3 (m, 12 H). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 (4.93), 265 (4.47), langsamer Abfall der Kurve bis 400 nm. – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 718$ (M⁺), 595 (M⁺ – SC₆H₄CH₃), 472 (M⁺ – 2SC₆H₄CH₃), 452 (M⁺ – SC₆H₄CH₃, – SC₆H₄Cl), 314 (M⁺ – 3SC₆H₄CH₃, – Cl), 294 (M⁺ – 2SC₆H₄CH₃, – SC₆H₄Cl, – Cl).

C₃₈H₃₂Cl₂S₅ (719.9) Ber. C 63.40 H 4.48 Cl 9.85 S 22.27

Gef. C 63.03 H 4.92 Cl 9.81 S 21.99

3-Chlor-2-(4-chlorphenylthio)-1,1,4,4-tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (8c): Darstellung analog **8a** aus 1.0 g (2.1 mmol) **2c**¹⁹ und 0.37 g (2.1 mmol) 4-Chlorphenylsulfenylchlorid in 20 ml Chloroform durch 1 h Rühren bei Raumtemp. Das Öl kristallisiert aus wenig Chloroform/Ethanol. Ausb. 1.1 g (80%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 110 – 111 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1572 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): $\delta = 6.6\text{--}7.8$ (m). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 (4.83), 265 (4.36), langsamer Abfall der Kurve bis 400 nm. – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 662$ (M⁺), 553 (M⁺ – SC₆H₅), 444 (M⁺ – 2SC₆H₅), 410 (M⁺ – SC₆H₅, – SC₆H₄Cl), 301 (M⁺ – 2SC₆H₅, – SC₆H₄Cl), 266 (M⁺ – 2SC₆H₅, – SC₆H₄Cl, – Cl).

C₃₄H₂₄Cl₂S₅ (663.8) Ber. C 61.52 H 3.64 Cl 10.68 S 24.15

Gef. C 61.36 H 3.90 Cl 10.97 S 23.90

2,4,5-Tris(tert-butylthio)-3-iodthiophen (10a): 1.5 g (3.7 mmol) **2d**¹⁹ in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff werden mit 0.94 g (3.7 mmol) Iod portionsweise versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert der Rückstand beim Anreiben mit Methanol. Die Chromatographie an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.062 – 0.20) mit Ether/Petrolether (30 – 50 °C) (1:3) liefert 1.1 g (63%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 84 – 85 °C (aus Methanol). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): $\delta = 1.3\text{--}1.4$ (2s). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 211 (4.33), 265 (4.00), 288 nm (3.88).

C₁₆H₂₇IS₄ (474.6) Ber. C 40.50 H 5.51 S 27.02 Gef. C 40.94 H 5.92 S 26.23

Gemisch aus 3-Brom-2,4,5-tris(tert-butylthio)thiophen (10b) und 2,4,5-Tris(tert-butylthio)thiophen (10c): Zu 3.0 g (7.4 mmol) **2d**¹⁹ in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 1.2 g (7.5 mmol) Brom in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung wie für **10a** angegeben erhält man 1.9 g fast farblose Kristalle vom Schmp. 55 – 59 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): $\delta = 7.2$ (s), 1.3 – 1.4 (2s). – MS (70 eV): für **10b** $m/e = 426$ (M⁺), 370 (M⁺ – C₄H₈), 314 (M⁺ – 2C₄H₈), 258 (M⁺ – 3C₄H₈), für **10c** $m/e = 348$ (M⁺), 292 (M⁺ – C₄H₈), 236 (M⁺ – 2C₄H₈), 180 (M⁺ – 3C₄H₈). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS = 0 ppm): für **10b** $\delta = 144.9, 138.5, 132.2$ und 130.7 , für **10c** $\delta = 144.2, 142.6, 137.7$ und 133.3 .

C₁₆H₂₇BrS₄ (427.6) Ber. C 44.94 H 6.36 S 29.94

C₁₆H₂₈S₄ (348.7) Ber. C 55.12 H 8.10 S 36.79

Gef. C 46.72 H 6.22 S 30.78

2,4,5-Tris(tert-butylthio)thiophen (10c): Eine Suspension von 1.0 g (2.5 mmol) **2d**¹⁹ in 50 ml Aceton wird mit 0.6 g (3.7 mmol) 48proz. Bromwasserstoffsäure bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Das nach dem Verdampfen des Acetons i. Vak. zurückbleibende Öl wird in Ether aufgenommen, mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Aus der Etherlösung isoliert man ein hellgelbes Öl, dessen Lösung in wenig Methanol 0.55 g (64%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 46 – 47 °C abscheidet. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): $\delta = 7.2$ (s, 1 H), 1.3 – 1.4 (2s, 27 H). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 (4.31), 256 (4.04). – MS (70 eV): $m/e = 348$ (M⁺), 292 (M⁺ – C₄H₈), 236 (M⁺ – 2C₄H₈), 180 (M⁺ – 3C₄H₈).

C₁₆H₂₈S₄ (348.7) Ber. C 55.12 H 8.10 S 36.79 Gef. C 55.01 H 8.07 S 35.94

4-Brom-3,5-bis(tert-butylthio)-2-phenylthiophen (11): Zu 0.70 g (1.8 mmol) **5** ($R = C(CH_3)_3$)²⁰ in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 0.30 g (1.8 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff getropft. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende zähe Öl wird chromatographisch an Kieselgel mit Petrolether (30–50 °C)/Ether (50:1) gereinigt. Ausb. 0.45 g (61%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 112–114 °C. – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): $\delta = 7.1–7.7$ (m, 5H), 1.4 (s, 9H), 1.0 (s, 9H). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 197 (4.43), 280 nm (4.08). – MS (70 eV, bez. auf ⁷⁹Br): $m/e = 414$ (M⁺), 358 (M⁺ – C₄H₈).

C₁₈H₂₃BrS₃ (415.5) Ber. C 52.04 H 5.58 S 23.15 Gef. C 52.65 H 5.60 S 22.87

Literatur

- 1) A. Roedig und G. Zaby, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1614.
- 2) E. Winterfeldt in H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, S. 306, M. Dekker, New York 1969.
- 3) M. Murray in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/2a, S. 1065, Georg Thieme, Stuttgart 1977.
- 4) H. Yamazaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 841.
- 5) F. Wille, K. Dirr und H. Kerber, Liebigs Ann. Chem. **591**, 177 (1955).
- 6) G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner und W. Zirndorf, Chem. Ber. **105**, 3794 (1972).
- 7) D. Mirejovski, J. F. Arens und W. Drenth, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **95**, 270 (1976).
- 8) A. Roedig, C. Ibis und G. Zaby, Chem. Ber., im Druck.
- 9) M. Hanack, Angew. Chem. **90**, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 333 (1978); L. Eckes und M. Hanack, Chem. Ber. **111**, 1253 (1978).
- 10) V. Jäger und G. Viehe in Lit.³⁾, S. 759.
- 11) S. J. Radchenko und A. A. Petrov, Zh. Org. Khim. **8**, 1572 (1972) [Chem. Abstr. **77**, 163963v (1972)].
- 12) G. H. Schmid und M. Heinola, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3466 (1968); T. O. Kuyama, K. Izawa und T. Fueno, J. Org. Chem. **39**, 351 (1974).
- 13) E. Breitmeier und W. Voelter in H. F. Ebel, Monographs in Modern Chemistry, Vol. 5, ¹³C-NMR-Spectroscopy, S. 185, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 14) Hieraus läßt sich abschätzen, daß etwa 85% **10b** und 15% **10c** vorhanden sind.
- 15) Die C–H-Kopplungskonstanten J (Hz) für C-3 und C-4 sind merklich kleiner als für C-2 und C-5 z. B. Thiophen: C-3, C-4 168; C-2, C-5 189; 2-Methylthiophen: C-3 164; C-4 170; C-5 186; 2,5-Dimethylthiophen C-3, C-4 164. K. Tori und T. Nagakawa, J. Phys. Chem. **68**, 3163 (1964); Th. F. Page jr., T. Alger und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5333 (1965).
- 16) P. Brownbridge, J. Fleming, A. Pearce und S. Warren, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 751; P. Brownbridge und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2125; **1977**, 1131, 2272; U. Gerber, U. Widmer, R. Schmid und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **61**, 83 (1978).
- 17) S. Gladiali, P. M. Porcu und V. Rosnati, Gazz. Chim. Ital. **107**, 293 (1977).
- 18) T. Sonoda, S. Kobayashi und H. Taniguchi, Chem. Lett. **1976**, 389; T. Suzuki, T. Sonoda, S. Kobayashi und T. Taniguchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 180.
- 19) A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, Chem. Ber. **110**, 1484 (1977).
- 20) A. Roedig und G. Zaby, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1626.

[39/80]