

## Reaktionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten

Alfred Roedig\*, Cemil Ibis und Gottfried Zaby

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

Eingegangen am 20. Juni 1980

Bei der Behandlung des Perchlorbutadiens (1), der Pentachlorbutadiene 10 und 18 sowie der Hexachlorbutene 21, 25 und 32 mit Thiolaten in DMSO beobachtet man einen sehr schnellen und weitgehenden Chloraustausch schon bei Raumtemperatur. Die Reaktionen 1→7, 8, 10→11, 18→19 und 25, 32→30 führen zu Butadienen mit fünf oder vier Organylthiogruppen. Besonders hervorhebenswert ist die ausschließliche Bildung des Butatriens 4d aus 1 mit 2-Methyl-2-propanthiolat. Produkte mit weniger als vier Organylthiogruppen entstehen mit Thiolaten in Ethanol (1→2, 3, 10→14) und 21→22 ausnahmsweise in DMSO. Die Aufeinanderfolge der den Cl→SR-Austausch bewirkenden Reaktionen ist nicht festlegbar. Es wird für wahrscheinlich gehalten, daß der Austausch mit einer Dechlorierung beginnt. Weitere mögliche Reaktionsschritte werden angedeutet.

### Reactions of Polychloro-1,3-butadienes and Polychlorobutenes with Thiulates

On treatment of perchlorobutadiene (1), of the pentachlorobutadienes 10 and 18, or of the hexachlorobutenes 21, 25, and 32 with thiulates in DMSO a very fast and extensive replacement of chlorine is observed even at room temperature. The reactions 1→7, 8, 10→11, 18→19, and 25, 32 → 30 lead to butadienes with five or four organylthio groups. Especially noticeable is the exclusive formation of the butatriene 4d from 1 and 2-methyl-2-propanethiolate. Products with less than four organylthio groups arise with thiulates in ethanol (1→2, 3, 10→14) and 21→22 exceptionally in DMSO. The sequence of reactions in the Cl→SR exchange cannot be verified. Dechlorination in the beginning is assumed. Further possible steps are pointed out.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß sich Perchlorbutenin und Perchlorbutatrien spielend leicht mit Thiolaten in DMSO je nach den Reaktionsbedingungen zu Tetrakisthiobuteninen<sup>1)</sup> bzw. -butatrienen<sup>2)</sup> umsetzen, haben wir diese Untersuchungen auf einige weniger stark ungesättigte C<sub>4</sub>-Polychlorverbindungen ausgedehnt und auch bei diesen in DMSO einen weitgehenden Austausch von Chloratomen gegen Thiogruppen beobachtet. Während für Perchlorbutenin und Perchlorbutatrien mit Hilfe verschiedenartig substituierter Modellsubstanzen eine vernünftig erscheinende Vorstellung über den feineren Reaktionsablauf erarbeitet werden konnte<sup>3)</sup>, ist eine zusammenfassende mechanistische Interpretation der hier geschilderten Versuchsergebnisse noch nicht möglich. Wir beschränken uns daher im wesentlichen auf die Mitteilung präparativer Befunde.

### Perchlorbutadien

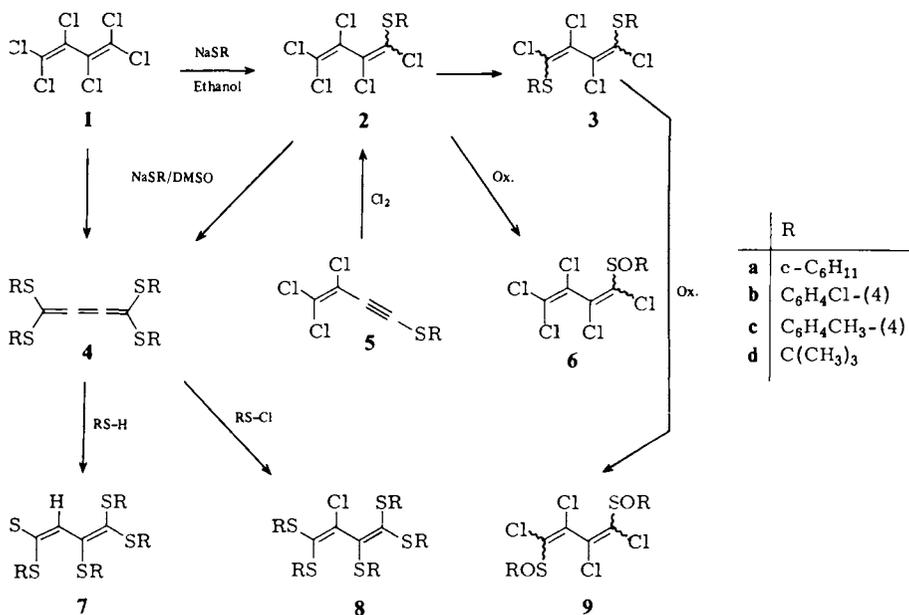
Bekannt sind Reaktionen von Perchlorbutadien (1) mit Nucleophilen, die zu einem Austausch von bis zu vier Chloratomen führen sollen. Eindeutig charakterisiert sind aber nur die mit sekundären aliphatischen Aminen<sup>4)</sup> und aliphatischen Thiolaten<sup>5)</sup> erhaltenen Monosubstitutionspro-

Chem. Ber. 114 (1981)

dukte und 1-Ethoxypentachlorbutadien<sup>6)</sup>, das später zur Synthese der Quadratsäure herangezogen wurde<sup>7)</sup>. In einem US-Patent<sup>8)</sup> wird die Darstellung eines nicht näher charakterisierten Dichlortetrakis(methylthio)butadiens aus **1** mit Methanthiol und Kalilauge beansprucht.

Bei der Einwirkung von 1–2 mol Cyclohexanthiolat oder 4-Chlorthiophenolat auf 1 mol **1** in siedendem wäßrigem Ethanol entstehen hauptsächlich die flüssigen Monosubstitutionsprodukte **2a, b** neben den kristallisierten, leicht abtrennbaren Disubstitutionsprodukten **3a, b**. Daß die Thiolgruppen sich jeweils an den endständigen C-Atomen befinden, ergibt sich aus der zu **2b** führenden Chlorierung des bekannten Einitioethers **5b** und aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3a**.

Im breitbandenkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>/TMS = 0 ppm) von **3a** treten neben den Signalen für die Cyclohexylreste bei 20–47 ppm nur zwei weitere bei 139.9 und 125.1 auf. Im gekoppelten Spektrum ist nur das Signal bei 131.9 durch C–S–C–H-Fernkopplung mit *J* = 3 Hz in ein Dublett aufgespalten und somit den gleichartig chlor- und alkylthiosubstituierten C-Atomen der Kette zuzuordnen.



Die Substitutionsprodukte **2a, b** und **3a, b** lassen sich mit 3-Chlorperbenzoesäure in sehr guter Ausbeute zu den Sulfoxiden **6a, b** bzw. **9a, b** oxidieren. Eine Weiteroxidation zum Sulfon, wie sie an der entsprechenden Ethylthio-Verbindung stattfindet<sup>5)</sup>, tritt trotz Überschuß von Persäure nicht ein.

Überraschenderweise verlaufen nun die Reaktionen von **1** in DMSO in verschiedener Richtung je nach Art des angewandten Thiolats. Mit 2-Methyl-2-propanthiolat erhält man in 70proz. Ausbeute Tetrakis(*tert*-butylthio)butatrien (**4d**)<sup>2)</sup>. Diese Darstellungsweise ist der früher beschriebenen weit überlegen. Mit 4-(Methyl)thiophenolat entsteht dagegen das ebenfalls bekannte Pentakis(thio)butadien **7c**<sup>9)</sup>, während die Reaktion mit

4-Chlorthiophenolat ein Produktgemisch ergibt. Dieses hat einen scharfen Schmelzpunkt (146–147°C) und liefert eine für **8b** zutreffende Elementaranalyse. Der Mischungs-Schmelzpunkt mit reinem **8b**<sup>9)</sup> zeigt keine Depression, wohl aber unterscheiden sich die IR-Spektren geringfügig im Fingerprintgebiet. Daß es sich um ein Gemisch aus hauptsächlich **8b** mit sehr wenig **7b** und einem Dichlortetrakis(4-chlorphenylthio)butadien unbekannter Konstitution<sup>10)</sup> handelt, geht aus dem Massenspektrum hervor, das die Molekülpeaks aller drei Komponenten aufweist. Wahrscheinlich liegen die weder durch fraktionierende Kristallisation noch chromatographisch abtrennbaren Verunreinigungen in etwa äquimolar vor, so daß die Elementaranalyse für **8b** stimmt. Das gleiche Produktgemisch ist auch aus **2b** mit 4-Chlorthiophenolat erhältlich. Wir vermuten, daß die Butadiene **7** und **8** jeweils durch Addition von RS–H bzw. RS–Cl an ein intermediär auftretendes Butatrien **4** entstanden sind, obwohl sich ein solches nur als Reaktionsprodukt von **1** mit 2-Methyl-2-propanthiolat nachweisen läßt. Beide Reaktionen **4**→**7**<sup>9)</sup> und **4**→**8**<sup>11)</sup> sind bekannt.

### Pentachlorbutadiene

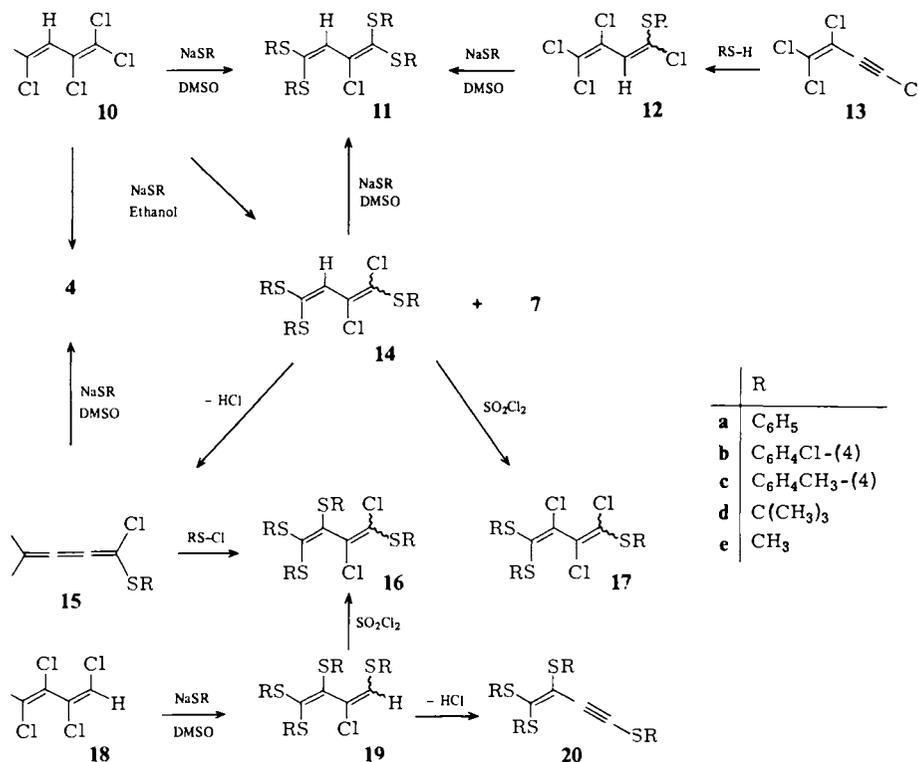
Die reinen isomerenfreien Pentachlorbutadiene **10** und **18** waren früher nur durch sehr aufwendige Synthesen zugänglich<sup>12)</sup>. Die radikalische Dimerisierung von Trichlorethylen<sup>13)</sup> mit anschließender Dehydrochlorierung des so gebildeten Hexachlorbutens liefert ein Gemisch aus ca. 95% **10** und 5% **18**<sup>14)</sup>, wohingegen bei der AlCl<sub>3</sub>-katalysierten Eigenkondensation von Trichlorethylen<sup>15)</sup> ein gaschromatographisch trennbares Gemisch aus ca. 76% **10**, 21% *E*-**18** und 4% *Z*-**18** entsteht<sup>16)</sup>.

Wie wir gefunden haben, läßt sich reines *E*-**18** auch durch Feindestillation des Isomerenmischungs gewinnen. Reines *Z*-**18** kann in geringer Menge von **10** säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether abgetrennt werden. Die folgenden Versuche wurden mit **10** (Reinheitsgrad ca. 95%) und reinem *E*-**18** ausgeführt.

Reaktionen mit nucleophilen Agentien sind nur von dem Pentachlorbutadien **10** bekannt. Mit Alkoholaten entstehen Acetale des Trichlorvinylketens und Ester der Trichlorvinyllessigsäure<sup>17)</sup>. Thiolate in DMSO bewirken dagegen bei **10** und *E*-**18** einen sehr viel weiter gehenden Halogensaustausch, dem auch die Trichlorvinylgruppe nicht standhält. Von den aus **10** dargestellten Verbindungen ist **11b** schon beschrieben<sup>11)</sup>. **11a**, **c** weisen sich durch ihre Spektren als analog gebaut aus. Die Konstitution **19b** für das aus *E*-**18** erhaltene Produkt ergibt sich aus seiner Dehydrochlorierung zu dem bekannten Butenin **20b**<sup>1)</sup>. Wie in anderen Polythiobutadienen<sup>9)</sup>, so ist auch das einzelne H-Atom in **19b** mit Sulfurylchlorid gegen ein Chloratom unter Bildung von **16b** austauschbar.

**16b** sollte auch aus **20b** erhältlich sein. Doch gelingt es nicht, Chlor komplikationslos an die Dreifachbindung von **20b** zu addieren. Gegenüber konz. Salzsäure oder HCl-Gas sind Tetrakis(thio)butenine wie **20b** vollständig inert, ganz im Gegensatz zu Tetrakis(thio)butatrienen<sup>11)</sup>.

Unbefriedigend verläuft die Reaktion von **10** mit 5 mol Natriummethanthiolat in DMSO. Das dunkelbraune Öl, aus dem sich kein reines Produkt isolieren läßt, zeigt im IR-Spektrum (kap. Schicht) eine starke Kumulenbande bei 2020 cm<sup>-1</sup>. Vermutlich ist **11e** zwar entstanden, aber durch überschüssiges Methanthiolat, das wesentlich basischer ist als Arylthiolate<sup>18)</sup>, sofort zu dem sehr empfindlichen Butatrien **4e** dehydrochloriert worden, das auch nach der früher beschriebenen Methode<sup>2)</sup> aus Perchlorbutenin (**13**) mit Natriummethanthiolat nicht darstellbar ist<sup>19)</sup>.



Während die Reaktion von **1** mit Thiolaten in wässrigem Ethanol nur zu Mono- und Bis(thio)-Derivaten führt, liefert die von **10** in diesem Solvens, wenn auch weniger einheitlich als in DMSO, ebenfalls polythiosubstituierte Produkte sogar schon bei Raumtemperatur. Mit 4-Chlorthiophenolat entsteht hauptsächlich das Tris(thio)-Derivat **14b** neben dem bekannten Butatrien **4b**<sup>2)</sup> und sehr wenig **7b**<sup>9)</sup>, das auch in der Reaktion von **1** mit 4-Chlorthiophenolat aufgetreten ist. Um **14b** näher zu charakterisieren, wurde es mit Sulfurylchlorid in **17b** übergeführt und mit Kalium-*tert*-butylat zu dem Butatrien **15b** dehydrochloriert. Dieses reagiert erwartungsgemäß mit 4-Chlorthiophenolat weiter zu **4b** und addiert 4-Chlorbenzolsulfonylchlorid zu **16b**, das also ein gemeinsames Derivat der isomeren Pentachlorbutadiene **10** und **18** ist.

Die Umsetzung von **17b** mit 4-Chlorthiophenolat in DMSO liefert ein Produkt (Schmp. 145.5–146°C), das mit dem aus **1** erhaltenen, überwiegend aus **8b** bestehenden übereinstimmt.

Das aus **10** erhaltene Tetrakis(thio)butadien **11a** ist auch aus Perchlorbutenin (**13**) zugänglich, indem man Thiophenol in Ether an dessen Dreifachbindung addiert und das so erhaltene **12a**<sup>20)</sup> mit Thiophenolat in DMSO behandelt. Die Reaktionsfolge **13**→**12a**→**11a** beweist zugleich, daß **13** Thiole unter  $\alpha$ -Addition anlagert, und zwar *ohne* Basenkatalyse. Normalerweise reagieren Halogenacetylene nur basenkatalysiert mit Thiolen in protischen Solventien unter  $\beta$ -Addition<sup>21)</sup>. Da sich auch **14b** mit 4-Chlorthiophenolat in DMSO glatt in **11b** überführen läßt, darf man vermuten, daß die

Butadiene **12** und **14** Zwischenstufen in dem von **10** ausgehenden, letztlich zu **11** führenden sukzessiven Cl → SR-Austausch sind.

### Hexachlorbutene

Auch die Hexachlorbutene **21**<sup>13)</sup>, **25**<sup>2)</sup> und **32**<sup>2)</sup> sprechen sehr leicht auf das Thiolat/DMSO-Reagenz an. Aus **21** erhält man mit überschüssigem 4-Chlorthiophenolat in diesem Solvens ausschließlich das Tris(thio)-Derivat **22b**. Behandelt man aber **21** mit 4-Chlorthiophenolat in wäßrig-ethanolischer Natronlauge, so resultiert das gleiche Substanzgemisch aus **4b**, **7b** und überwiegend **14b**, das unter denselben Bedingungen aus dem Pentachlorbutadien **10** erhalten wurde. Das ist zu erwarten, weil **21** durch Alkalien zu **10** dehydrochloriert wird. Die Hexachlorbutene **25** und **32** ergeben mit Thiolaten in DMSO die gleichen Tetrakis(thio)butadiene **30**. Wenn man jeweils im Primärschritt eine Dechlorierung zu **29** annimmt, das dann mit dem Thiolat weiterreagiert, wird das verständlich. Die Konstitution von **30b** ist durch seine Chlorierung zu dem bekannten Butadien **3b**<sup>11)</sup> gesichert. Die von **30a**, **c** ergibt sich aus Spektrenvergleichen.

Das Tris(thio)butadien **22b** zeigt ein merkwürdiges Reaktionsverhalten. In der Umsetzung mit Sulfurylchlorid werden unter gleichzeitiger Addition von Chlor an eine Doppelbindung ein H-Atom und eine Thiogruppe gegen Chlor ausgetauscht. Die Dithioverbindung **23b** läßt sich wie üblich mit Persäure zum Disulfoxid **24b** oxidieren und liefert mit 4-Chlorthiophenolat in DMSO das schon als Reaktionsprodukt von **18** erwähnte Butadien **19b**. Das beweist eindeutig, daß in der Reaktion **22** → **23** das *endständige* H-Atom erhalten geblieben ist. Ungewöhnlich erscheint auch der Verlauf der Reaktion von **22b** mit Kalium-*tert*-butylat in Ether, bei der man das Butadien **26b** isoliert, das eine Thiogruppe mehr enthält als **22b**. Doch läßt sich dies unter der Voraussetzung, daß wie erwartet zunächst durch HCl-Eliminierung ein Butatrien gebildet wird, durch Abspaltung und Wiederanlagerung von Thiolat ebenso erklären wie der früher beschriebene Übergang des Tetrakis(thio)butatriens **4c** in das Pentakis(thio)butadien **7c**<sup>9)</sup>. Hierfür spricht auch die mäßige Ausbeute an **26b** (ca. 40%). Die Konstitution von **26b** wird durch seine Synthese aus dem Eninthioether **28b** bestätigt. Dieser läßt sich mit Lithiumalanat an der Dreifachbindung ohne weiteres zu **27b** hydrieren und dieses mit 4-Chlorthiophenolat in DMSO in **26b** überführen.

Anders als bei **28b** läßt sich die Dreifachbindung in **20b** nicht mit Lithiumalanat hydrieren. An Stelle von **26b** isoliert man dabei wie schon mehrfach unerwarteterweise das Pentakis(thio)butadien **7b**, was praktisch auf eine Addition von durch Zersetzung frei gewordenem Thiol an die Dreifachbindung von **20b** hinauszläuft. Ein überraschendes Ergebnis brachten auch Hydrierungsversuche an dem Butatrien **4b**. Es läßt sich nämlich selektiv mit Lithiumalanat an C-1 – C-2 zu **26b** oder mit Zink in Eisessig an C-2 – C-3 zu **30b** reduzieren.

**26b** liefert mit Sulfurylchlorid das schon erwähnte **16b**. Auffällig ist, daß die Oxidation von **27b** mit Persäure bis zum Sulfoxid **31b** durchläuft. Bei stärkerer Abschirmung des Schwefels wie in den Verbindungen **2** und **3** durch ein benachbartes Chloratom oder in **23b** durch eine zweite Thiogruppe bleibt die Oxidation unter denselben Bedingungen auf der Stufe des Sulfoxids **24b** stehen. Ebenso wie die Thioverbindung **27b** tauscht auch das zugehörige Sulfoxid **31b** bei der Reaktion mit 4-Chlorthiophenolat in DMSO



sämtliche Chloratome aus. Die Ausbeute an dem tris(thio)substituierten Sulfon **34b** beträgt aber nur 30%. Als Nebenprodukt tritt **26b** auf. Wahrscheinlich beruht seine Bildung auf einem nicht vermeidbaren  $\text{SO}_2\text{R} \rightarrow \text{SR}$ -Austausch in **31b** oder **34b**.

### Diskussion möglicher Reaktionswege

In Perchlorethylen sind mit Thiolaten sämtliche Chloratome nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus substituierbar<sup>22</sup>). Man könnte deshalb vermuten, daß auch die hier geschilderten Umsetzungen von Verbindungen mit  $\beta$ -Vinylchloratomen sämtlich durch eine Reaktion dieses Typs eingeleitet werden. Diese Annahme führt jedoch unweigerlich zu Widersprüchen mit früheren Erkenntnissen über die Substituierbarkeit von Chloratomen in Trichlorvinyl- und  $\beta,\beta$ -Dichlorvinylgruppen mit dem Thiolat-DMSO-Reagenz<sup>3</sup>). Wir halten es daher für wahrscheinlicher, daß nur die Umwandlungen von **1** in **2** und **3** mit Thiolaten in Ethanol in einem direkten Austausch von  $\beta$ -Vinylchloratomen bestehen und daß alle Reaktionen mit Thiolaten in DMSO mit einer Dechlorierung beginnen. Die Tatsache, daß nur **2**, nicht aber **3**, mit Thiolaten in DMSO weiterreagiert, gibt zu denken und wird nur verständlich, wenn im ersten Schritt der Weiterreaktion **2**  $\rightarrow$  **4** eine Dechlorierung stattfindet, die bei **3** durch die *cis*-Anordnung der Chloratome verhindert wird.

Daß Thiolate imstande sind, 1,2-Dihalogenalkane zu olefinieren, ist bekannt<sup>23</sup>). Bei **21**, **23** und **25** wäre es eine 1,2-Dechlorierung, bei **32** eine 1,4-Dechlorierung. Bei **1**, **2**, **10** und **18** müßte eine Dreifachbindung erzeugt werden. Die Möglichkeit der Dechlorierung **1**  $\rightarrow$  **13** mit Butyllithium<sup>24</sup>) ist hierfür ein Anhaltspunkt.

Um die Vielfalt der gebildeten thiosubstituierten Butadiene, deren Konstitution in allen Fällen gesichert ist, und das sehr auffällige, wenn auch relativ seltene Auftreten von Butatrienen erklären zu können, sind für den weiteren Reaktionsverlauf im Anschluß an die Dechlorierung die folgenden Reaktionstypen in Betracht zu ziehen: 1) Substitution von  $\text{C} \equiv \text{C} - \text{Cl}$  nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus<sup>2</sup>), 2) die mehrstufige Reaktionsfolge zum vollständigen  $\text{Cl} \rightarrow \text{SR}$ -Austausch an Buteninen nach dem  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Prinzip<sup>3</sup>), 3) Dehydrohalogenierungen an Doppel- und Einfachbindungen, 4) RSH-Additionen an Butenine und Butatriene, 5) Additionen von durch Dechlorierung erzeugtem  $\text{RS} - \text{Cl}$ . Daß unter den Reaktionsbedingungen Thioladditionen auftreten können, ist erwiesen<sup>9</sup>). Auch Additionen von Sulfonylchloriden an Butenine und Butatriene sind bekannt<sup>11</sup>). Hier ist dieser Reaktionstyp nur insofern problematisch, als Sulfonylchloride leicht mit Thiolaten zu Disulfiden reagieren. Dennoch müßte er beteiligt sein, denn der direkte Austausch von  $\alpha$ -Chloratomen in sterisch behinderten Vinylgruppen kommt als Alternative sicher nicht in Frage.

Beginnend mit der Dechlorierung lassen sich durch eine von Fall zu Fall verschiedene Anzahl und Reihenfolge von Reaktionsschritten bestimmten Typs die Strukturen aller Reaktionsprodukte ableiten. Wir verzichten auf nähere Angaben, weil wir keine Beweise dafür haben und betrachten diese Hinweise lediglich als Anregung zu weiteren Versuchen, die wir nicht mehr durchführen werden.

Dem *Fonds der Chemie* sprechen wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

## Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G, UV mit dem Beckman DB GT-Gerät,  $^1\text{H-NMR}$  mit dem T 60 Gerät der Fa. Varian ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$  intern, wenn nicht anders angegeben) und  $^{13}\text{C-NMR}$  mit dem Bruker-Gerät WH 90.

*1,1,2,3,4-Pentachlor-4-(cyclohexylthio)-1,3-butadien (2a) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(cyclohexylthio)-1,3-butadien (3a)*: 6.50 g (25 mmol) **1** in 200 ml Ethanol werden mit 5.80 g (50 mmol) Cyclohexanthiol und 4.0 ml 50proz. Natronlauge 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wird mehrmals mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus dem braunen Öl wird überschüssiges **1** bei 0.2–0.5 Torr abdestilliert. Die im Kugelrohrföfen bei 150°C/0.05 Torr übergelenden Anteile werden chromatographisch an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20) mit Petrolether (30–50°C) gereinigt. Ausb. 2.7 g (32%) **2a** als farbloses Öl. – IR (kap. Schicht): 1592, 1536  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.8\text{--}0.8$  (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{S}$  (340.5) Ber. C 35.27 H 3.26 Gef. C 35.39 H 3.33

Der Destillationsrückstand wird, wie für **2a** angegeben, chromatographiert, wobei 2.7 g (26%) **3a** als farblose Kristalle vom Schmp. 54–55°C [aus Petrolether (30–50°C)/Ethanol] anfallen. – IR (KBr): 1525  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.7\text{--}0.8$  (m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{S}_2$  (420.3) Ber. C 45.72 H 5.28 Gef. C 46.04 H 5.48

*1,1,2,3,4-Pentachlor-4-(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (2b) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (3b)*: Darstellung analog **2a/3a** aus 13.0 g (50 mmol) **1**, 7.30 g (50 mmol) 4-Chlorthiophenol und 4.0 ml 50proz. Natronlauge in 300 ml Ethanol. Aus dem im Kugelrohrföfen bei 120–140°C/0.05 Torr übergelenden Destillat isoliert man durch Chromatographie 5.5 g (30%) **2b** als farbloses Öl.  $n_D^{20} = 1.6323$ . – IR (kap. Schicht): 1595, 1540  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.4$  (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}$  (368.9) Ber. C 32.56 H 1.09 Gef. C 32.57 H 1.29

Aus dem Destillationsrückstand erhält man nach der Chromatographie 0.40 g (4%) **3b** als farblose Kristalle vom Schmp. 77.5–78°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1520  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.4$  (s). – MS (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/e = 474$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_6\text{S}_2$  (477.1) Ber. C 40.28 H 1.69 Gef. C 40.50 H 1.85

*Darstellung von 2b aus dem Eninthioether 5b*: 1.00 g (3.35 mmol) **5b**<sup>2)</sup> in 40 ml Tetrachlormethan wird mit 1.00 g (7.5 mmol) Sulfurylchlorid 1 h zum Sieden erhitzt. Dann wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das beim Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende gelbe Öl wird wie zuvor chromatographisch gereinigt. Ausb. 1.0 g (83%) farbloses Öl. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*1,1,2,3,4-Pentachlor-4-(cyclohexylsulfinyl)-1,3-butadien (6a)*: Zu 1.00 g (2.9 mmol) **2a** in 20 ml Chloroform gibt man bei 0°C 1.30 g (6.4 mmol) 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Chloroform und läßt 45 min bei Raumtemp. stehen. Dann wird mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Chloroform i. Vak. abgezogen. Die chromatographische Reinigung des öligen Rückstands an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20) mit Chloroform liefert 0.95 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 90–91°C. – IR (KBr): 1600 (C=C), 1060  $\text{cm}^{-1}$  (S=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.6\text{--}0.8$  (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{OS}$  (356.5) Ber. C 33.69 H 3.11 Gef. C 33.81 H 3.24

*1,1,2,3,4-Pentachlor-4-(4-chlorphenylsulfinyl)-1,3-butadien (6b)*: Darstellung analog **6a** aus 1.00 g (2.7 mmol) **2b** und 1.17 g (5.8 mmol) 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 50 ml Chloroform in 3 h. Das ölige, farblose Rohprodukt erstarrt bei längerem Stehenlassen. Ausb. 1.0 g (96%)

farblose Kristalle vom Schmp. 71–72°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1605 (C=C), 1060 cm<sup>-1</sup> (S=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.9–7.3 (m).

C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (384.9) Ber. C 31.20 H 1.05 Gef. C 31.05 H 1.18

*1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(cyclohexylsulfanyl)-1,3-butadien (9a)*: Darstellung analog **6a** aus 1.00 g (2.4 mmol) **3a** und 2.10 g (10.3 mmol) 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 50 ml Chloroform in 1 h. Das ölige, schwach gelbe Rohprodukt kristallisiert nach kurzer Zeit. Ausb. 1.0 g (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 143–143.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1065 cm<sup>-1</sup> (S=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.7–0.8 (m).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (452.3) Ber. C 42.49 H 4.90 Gef. C 42.67 H 4.83

*1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(4-chlorphenylsulfanyl)-1,3-butadien (9b)*: Darstellung analog **6a** aus 0.40 g (0.8 mmol) **3b** und 0.80 g (3.9 mmol) 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Chloroform in 1 h. Das ölige Rohprodukt kristallisiert aus warmem Methanol. Ausb. 0.40 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 214–215°C (aus Chloroform/Methanol). – IR (KBr): 1055 cm<sup>-1</sup> (S=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.9–7.2 (m).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (509.1) Ber. C 37.75 H 1.58 Gef. C 38.12 H 1.93

*Tetrakis(tert-butylthio)butatrien (4d)*: In die Suspension von 6.0 g (53.7 mmol) Natrium-2-methyl-2-propanthiolat in 45 ml DMSO werden tropfenweise 2.0 g (7.7 mmol) **1** in 5 ml DMSO eingerührt. Der gelbe Niederschlag wird mit Benzol extrahiert, die Benzollösung mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 2.2 g (71%) gelbe Kristalle vom Schmp. 170–171°C (aus Ethanol) (Lit.<sup>2)</sup> 171–172°C). Identifizierung durch Spektrenvergleich.

*1,1,2,4,4-Pentakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (7c)*: Zu 5.0 g (30 mmol) Natrium-4-(methyl)thiophenolat in 40 ml DMSO werden 1.5 g (5.8 mmol) **1** getropft. Es wird noch 10 min bei Raumtemp. gerührt, dann Wasser zugegeben, mit Ether extrahiert, die Etherlösung mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.062–0.20) mit Tetrachlormethan gereinigt und liefert dann aus Petrolether (30–50°C)/Ethanol 2.1 g (52%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 81–82°C (Lit.<sup>9)</sup> 81–82°C). Identifizierung durch Spektrenvergleich.

#### *2-Chlor-1,1,3,4,4-pentakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (8b)*

a) *Aus 1*: Darstellung analog **7c** aus 5.75 g (34.5 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 40 ml DMSO und 1.5 g (5.8 mmol) **1**. Das gelbe Öl kristallisiert ohne chromatographische Reinigung aus Petrolether (30–50°C)/Methanol beim Anreiben. Ausb. 3.0 g nicht ganz reine hellgelbe Kristalle vom Schmp. 146–147°C (aus Chloroform/Ethanol) (Lit.<sup>9)</sup> 144–145°C). – IR (KBr): 1565 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.2–7.8 (m). – MS (70 eV): *m/e* = 798 (M<sup>+</sup> von **4b**), 764 (M<sup>+</sup> von **7b**), 690 (M<sup>+</sup> von C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>4</sub>).

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>5</sub> (801.6) Ber. C 50.95 H 2.52 Cl 26.54 S 20.00  
Gef. C 51.12 H 2.85 Cl 26.48 S 20.00

b) *Aus 2b*: Zu 0.50 g (1.4 mmol) **2b** werden 1.12 g (6.8 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 30 ml DMSO bei Raumtemp. getropft. Nach Aufarbeitung, wie unter a) angegeben, erhält man 0.70 g gelbe Kristalle vom Schmp. 145–147°C. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des nach a) erhaltenen Produkts überein.

c) *Aus 17b*: 0.42 g (2.55 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 25 ml DMSO werden portionsweise mit 0.50 g (0.85 mmol) festem **17b** versetzt und noch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie unter a) angegeben. Das gelbe Öl erstarrt beim Anreiben in Ether/Methanol. Ausb. 0.50 g gelbe Kristalle vom Schmp. 145.5–146°C. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des nach a) erhaltenen Produkts überein.

*Trennung der isomeren Pentachlorbutadiene 10 und 18:* 100.0 g des nach Lit.<sup>15)</sup> erhaltenen Gemischs werden bei 18–19 Torr mit der Spaltrohrkolonne (Fischer MS 500, ca. 65 theoret. Böden) destilliert und vier Fraktionen aufgefangen: a) 75–81°C 6.0 g Gemisch aus Trichlorethylen und *E-18*, b) 82–84°C 13.0 g reines *E-18*, c) 85–89°C 10.0 g Gemisch aus **10**, *E-18* und *Z-18*, d) 60.0 g Gemisch aus **10** und *Z-18*. – 6.0 g der Fraktion d) werden an einer Kieselgelsäule (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20, 4.5 × 50 cm) mit Petrolether (30–50°C) chromatographiert. Dabei erhält man als farblose Flüssigkeiten 0.75 g **10**, 4.65 g Gemisch aus **10** und *Z-18* sowie 0.60 g reines *Z-18*. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Identifizierung der Isomeren: **10**  $\delta$  = 6.43, *E-18*  $\delta$  = 6.58, *Z-18*  $\delta$  = 6.30 (TMS)<sup>16)</sup>.

*2-Chlor-1,1,4,4-tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (11a)*

a) *Aus 10:* Zu 5.8 g (44.2 mmol) Natriumthiophenolat in 50 ml DMSO tropft man 2.0 g (8.8 mmol) **10** und rührt noch 10 min bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>2</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20) chromatographisch mit Tetrachlormethan gereinigt. Ausb. 3.7 g (80%) gelbes, zähes Öl. – IR (KBr): 1576 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.2–6.9 (m, 20H), 6.7 (s, 1H). – UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 202 (4.76), 260 (4.31), 345 nm (4.26).

C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClS<sub>4</sub> (521.2) Ber. C 64.53 H 4.06 S 24.81 Gef. C 64.21 H 4.32 S 24.68

b) *Aus 12a:* Zu 4.0 g (30 mmol) Natriumthiophenolat in 40 ml DMSO tropft man 2.0 g (6.7 mmol) **12a** in 10 ml DMSO und rührt noch 10 min bei Raumtemp. Aufarbeitung und Reinigung, wie unter a) angegeben. Ausb. 2.7 g (78%) gelbes, zähes Öl. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*2-Chlor-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (11b)*

a) *Aus 10:* Zu 2.0 g (8.8 mmol) **10** werden bei Raumtemp. 7.4 g (44.2 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 25 ml DMSO getropft. Die zähflüssige Suspension wird nach Wasserzugabe mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl erstarrt beim Anreiben. Ausb. 4.5 g (77%) gelbe Kristalle vom Schmp. 106°C (aus Ethanol) (Lit.<sup>11)</sup> 106–107°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

b) *Aus 14b:* Zu 0.30 g (1.7 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 20 ml DMSO tropft man 0.50 g (0.86 mmol) **14b** in 10 ml DMSO und rührt noch 5 min bei Raumtemp. Aufarbeitung wie unter a) mit Ether statt Benzol. Ausb. 0.50 g (86%) gelbe Kristalle vom Schmp. 105.5–106.5°C.

*2-Chlor-1,1,4,4-tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (11c):* Zu 3.0 g (13.3 mmol) **10** werden bei Raumtemp. 9.9 g (66.3 mmol) Natrium-4-(methyl)thiophenolat in 50 ml DMSO getropft. Man rührt das honiggelbe Reaktionsgemisch 5 min nach und arbeitet, wie für **11a** angegeben, auf. Das gelbe Öl kristallisiert ohne chromatographische Reinigung aus Ether/Ethanol-Gemisch. Ausb. 5.7 g (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 73–74°C [aus Benzin (50–70°C)]. – IR (KBr): 1528 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.6–7.2 (m, 16H), 6.5 (s, 1H), 2.2–2.0 (m, 12H). – UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 202 (4.70), 261 (4.21), 438 nm (4.11). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 576 (M<sup>+</sup>).

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>ClS<sub>4</sub> (577.3) Ber. C 66.58 H 5.06 Cl 6.14 S 22.22  
Gef. C 66.52 H 5.08 Cl 6.26 S 22.16

*3-Chlor-1,1,2,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (19b)*

a) *Aus E-18:* Zu 1.00 g (4.4 mmol) *E-18* werden bei Raumtemp. 3.7 g (22.2 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 15 ml DMSO getropft. Die zähflüssige Suspension wird, wie für **11b** angegeben, aufgearbeitet. Das gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben aus Chloroform/Methanol. Ausb.

2.1 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 141 – 142 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1564  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.5\text{--}6.8$  (m, 16H), 6.1 (s, 1H). – MS (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/e = 656$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{Cl}_5\text{S}_4$  (659.0) Ber. C 51.04 H 2.60 Cl 26.90 S 19.46

Gef. C 51.05 H 2.70 Cl 27.03 S 19.42

b) *Aus 23b*: Zu 0.30 g (0.58 mmol) **23b** in 10 ml DMSO tropft man bei Raumtemp. 0.38 g (2.3 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 10 ml DMSO und rührt 5 min. Nach Aufarbeitung mit Wasser und Ether erhält man ein gelbes Öl, das beim Anreiben in Chloroform/Methanol kristallisiert. Ausb. 0.30 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 140.5 – 141.5 °C (aus Ethanol). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*Tetrakis(4-chlorphenylthio)-1-buten-3-in (20b)*: 1.00 g (4.4 mmol) **19b** und 1.00 g (8.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat werden bei Raumtemp. 1.5 h in 50 ml Ether gerührt. Die Etherlösung wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Öl kristallisiert aus Ether/Methanol. Ausb. 0.80 g (82%) ockergelbe Kristalle vom Schmp. 121 – 122 °C (aus Ethanol) (Lit.<sup>1)</sup> 121 – 122 °C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*1,2-Dichlor-1,3,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (16b)*

a) *Aus 19b*: 0.40 g (0.61 mmol) **19b** in 25 ml Tetrachlormethan werden mit 0.20 g (1.5 mmol) Sulfurylchlorid kurz zum Sieden erhitzt. Das beim Eindampfen i. Vak. zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben aus Petrolether (30 – 50 °C)/Ether/Methanol. Ausb. 0.35 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 128 – 129.5 °C. – IR (KBr): 1565  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.3\text{--}6.8$  (m). – MS (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/e = 690$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{S}_4$  (693.4) Ber. C 48.50 H 2.33 Cl 30.68 S 18.50

Gef. C 48.15 H 2.45 Cl 30.69 S 18.36

b) *Aus 15b*: 1.00 g (1.94 mmol) **15b** werden mit 0.35 g (1.94 mmol) 4-Chlorbenzolsulfonylchlorid in 30 ml Chloroform 20 min bei Raumtemp. gerührt. Man wäscht mit Wasser, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und dampft i. Vak. ein. Das gelbe Öl kristallisiert aus Chloroform/Ethanol. Ausb. 1.15 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 128 – 129 °C (aus Ethanol).

c) *Aus 26b*: Zu 1.0 g (1.6 mmol) **26b** in 50 ml Tetrachlormethan werden 0.90 g (6.4 mmol) Sulfurylchlorid getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird, wie unter a) angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 0.90 g (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 128 – 129.5 °C. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*1,2-Dichlor-1,4,4-tris(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (14b)*

a) *Aus 10*: Zu 1.0 g (4.4 mmol) **10** und 1.64 g (13.2 mmol) 4-Chlorthiophenol in 50 ml Ethanol tropft man 1.2 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 30 min bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Ether extrahiert, die Etherlösung über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl kristallisiert aus Methanol/Ether. Durch Chromatographie an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063 – 0.20) mit Petrolether (30 – 50 °C)/Tetrachlormethan (1:1) erhält man:

1) 1.3 g (53%) **14b**, farblose Kristalle vom Schmp. 75 – 76 °C (aus Eisessig). – IR (KBr): 1565  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.5\text{--}7.1$  (m), 6.6 (s). – MS (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/e = 548$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Cl}_5\text{S}_3$  (550.8) Ber. C 47.97 H 2.37 Cl 32.18 S 17.46

Gef. C 47.86 H 2.67 Cl 32.07 S 17.35

2) 0.20 g (7%) **4b**, gelbe Kristalle vom Schmp. 160 – 161 °C (Lit.<sup>2)</sup> 161 – 162 °C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

3) 0.10 g (3%) **7b**, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 151 – 152 °C (Lit.<sup>9)</sup> 152 °C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

b) *Aus 21*: Zu 1.00 g (3.8 mmol) **21** und 1.61 g (11.4 mmol) 4-Chlorthiophenolat in 50 ml Ethanol tropft man 1.2 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 30 min bei Raumtemp. Aufarbeitung und Reinigung, wie unter a) angegeben. Man erhält 1.15 g (55%) **14b** (Schmp. 75–76 °C), 0.16 g (7%) **4b** (Schmp. 160–161 °C) und 0.080 g (3%) **7b** (Schmp. 151–152 °C). Identifizierung der Produkte durch IR-Spektrenvergleich.

*1,2,3-Trichlor-1,4,4-tris(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (17b)*: 1.00 g (1.8 mmol) **14b** werden mit 0.97 g (7.2 mmol) Sulfurylchlorid in 50 ml Tetrachlormethan 1 h zum Sieden erhitzt. Man wäscht mit 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und dampft i. Vak. ein. Das gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben aus Ether/Chloroform/Methanol. Rohausb. 1.0 g (94%), farblose Kristalle vom Schmp. 103–104 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1565 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.5–6.8 (m). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 582 (M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (585.3) Ber. C 45.15 H 2.07 Cl 36.35 S 16.44  
Gef. C 45.08 H 2.18 Cl 36.64 S 16.60

*1-Chlor-1,4,4-tris(4-chlorphenylthio)butatrien (15b)*: 0.50 g (0.9 mmol) **14b** in 50 ml Petrolether (30–50 °C) werden mit 0.40 g (1.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung mit Wasser und Ether erhält man ein gelbes Öl, das beim Anreiben aus Petrolether (30–50 °C)/Methanol kristallisiert. Rohausb. 0.40 g (87%) gelbe Nadeln vom Schmp. 100.5–102 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 2018, 856 cm<sup>-1</sup> (C=C=C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.8–7.4 (m). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 512 (M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (514.3) Ber. C 51.37 H 2.35 Cl 27.57 S 18.70  
Gef. C 51.09 H 2.60 Cl 27.10 S 18.46

*Tetrakis(4-chlorphenylthio)butatrien (4b)*: Zu 1.0 g (1.94 mmol) **15b** in 10 ml DMSO werden bei 10 °C in 10 min 0.32 g (1.94 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 20 ml DMSO getropft. Nach Aufarbeitung, wie für **4d** angegeben, erhält man 0.80 g (66%) gelbe Kristalle vom Schmp. 161–162.5 °C (Lit.<sup>2)</sup> 161–162 °C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*1,1,2,4-Tetrachlor-4-(phenylthio)-1,3-butadien (12a)*: Zu 4.75 g (25 mmol) **13<sup>25</sup>** in 25 ml trockenem Ether werden 2.75 g (25 mmol) Thiophenol in 30 ml Ether in 6 h bei Raumtemp. getropft. Man rührt noch 2 h und dampft den Ether i. Vak. ab. Durch Destillation erhält man 6.3 g (84%) farbloses Öl vom Sdp. 140 °C/0.01 Torr, das chromatographisch an Kieselgel (Woelm, Korngröße 0.05–0.20) mit Petrolether (30–50 °C) gereinigt wird. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.40 (m), 6.58 (s), 6.36 (s). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 298 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>S (300.0) Ber. C 40.03 H 2.02 Gef. C 39.77 H 2.23

*3-Chlor-1,1,4-tris(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (22b)*: Zu 7.6 g (45.7 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 40 ml DMSO werden allmählich 1.5 g (5.7 mmol) **21** gegeben. Man rührt noch 10 min bei Raumtemp. und arbeitet wie üblich mit Wasser und Ether auf. Das gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben. Ausb. 2.4 g (81%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 129–131.5 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1571 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.3–6.9 (m, 12H), 6.7 (s, 1H), 6.4 (s, 1H). – UV (n-Heptan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 200 (4.92), 222 (4.71) Schulter, 258 (4.48), 337 (4.54), langsamer Abfall der Kurve bis 400 nm. – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 514 (M<sup>+</sup>), 371 (M<sup>+</sup> – SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 336 (M<sup>+</sup> – Cl, – SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 300 (M<sup>+</sup> – Cl, – HCl, – SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 228 (M<sup>+</sup> – 2S, – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl).

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (516.4) Ber. C 51.17 H 2.73 Cl 27.46 S 18.63  
Gef. C 51.17 H 2.94 Cl 27.41 S 18.54

*1,1,4,4-Tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (30a)*: Zu 1.0 g (3.8 mmol) **32** in 10 ml DMSO werden bei Raumtemp. 0.30 g (22.8 mmol) Natriumthiophenolat in 30 ml DMSO getropft. Man rührt noch 15 min und arbeitet wie üblich mit Wasser und Ether auf. Das hellgelbe Öl kristallisiert aus

Aceton/Ether/Methanol. Ausb. 1.5 g (81%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 125–127 °C (aus Aceton). – IR (KBr): 1572 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.4–7.0 (m). – MS (70 eV): *m/e* = 486 (M<sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub> (486.7) Ber. C 69.09 H 4.55 S 26.35 Gef. C 68.38 H 4.55 S 26.08

*1,1,4,4-Tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (30b)*

a) Aus **25** oder **32**: Zu 1.0 g (3.8 mmol) **25** oder **32** in 10 ml DMSO werden bei Raumtemp. 3.8 g (22.8 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 30 ml DMSO getropft. Man rührt noch 15 min. Der nach Zugabe von 75 ml Wasser auftretende Niederschlag wird getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (84%) aus **25** bzw. 2.1 g (89%) aus **32**, farblose Kristalle vom Schmp. 193–195 °C (aus Aceton). – IR (KBr): 1563 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (Perchlorbutadien, TMS int. ca. 130 °C): δ = 7.8–7.3 (m). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 622 (M<sup>+</sup>).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (624.5) Ber. C 53.85 H 2.90 Cl 22.77 S 20.53  
Gef. C 53.86 H 2.88 Cl 23.00 S 20.14

b) Aus **4b**: 1.00 g (1.6 mmol) **4b**<sup>2)</sup> wird mit 10.0 g Zinkstaub in 40 ml Eisessig 3 h zum Sieden erhitzt. Man saugt vom Ungelösten ab und dampft die Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.85 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 193–195 °C.

*1,1,4,4-Tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (30c)*: Zu 1.0 g (3.8 mmol) **32** in 10 ml DMSO werden bei Raumtemp. 3.3 g (22.8 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat in 30 ml DMSO getropft. Nach 15 min Rühren wird wie üblich mit Wasser und Ether aufgearbeitet. Ausb. 1.8 g (87%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 146.5–147.5 °C (aus Aceton). – IR (KBr): 1585 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.2–6.3 (m), 2.5–2.2 (m). – MS (70 eV): *m/e* = 542 (M<sup>+</sup>).

C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>S<sub>4</sub> (542.8) Ber. C 70.80 H 5.57 S 23.62 Gef. C 70.67 H 5.63 S 23.32

*2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (33b)*: Zu 1.0 g (1.6 mmol) **30b** in 50 ml Tetrachlormethan tropft man 0.90 g (6.4 mmol) Sulfurylchlorid und rührt 1 h bei Raumtemp. Das beim Eindampfen i. Vak. zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert aus Ether/Methanol. Ausb. 0.80 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 137.5–138.5 °C (aus Chloroform/Methanol) (Lit.<sup>11)</sup> 138–139 °C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*2,3,3,4,4-Pentachlor-1,1-bis(4-chlorphenylthio)-1-buten (23b)*: 1.00 g (1.9 mmol) **22b** wird mit 2.00 g (15 mmol) Sulfurylchlorid in 50 ml Tetrachlormethan 1 h zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **17b** angegeben. Das gelbe Öl kristallisiert aus Methanol beim Anreiben. Ausb. 0.45 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 98–100 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1562 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.8–7.2 (m). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 510 (M<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (513.5) Ber. C 37.42 H 1.76 Cl 48.32 S 12.48  
Gef. C 37.29 H 2.08 Cl 48.45 S 12.51

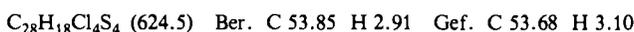
*2,3,3,4,4-Pentachlor-1,1-bis(4-chlorphenylsulfinyl)-1-buten (24b)*: 0.30 g (0.58 mmol) **23b** in 30 ml Chloroform werden mit 0.67 g (1.16 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Chloroform bei 0 °C vermischt und 24 h bei dieser Temperatur stehengelassen. Nach Aufarbeitung wie für **6a** angegeben erhält man ein gelbes Öl, das ohne chromatographische Reinigung aus Ethanol beim Anreiben kristallisiert. Ausb. 0.30 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 122–123 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1570 (C=C), 1048 cm<sup>-1</sup> (S=O). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 542 (M<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>7</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (545.5) Ber. C 35.22 H 1.66 Cl 45.49 S 11.75  
Gef. C 35.12 H 1.91 Cl 45.00 S 11.72

*1,1,2,4-Tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (26b)*

a) Aus **22b**: 1.00 g (1.9 mmol) **22b** wird mit 1.00 g (8.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 75 ml absol. Ether 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man wäscht mit Wasser, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und dampft

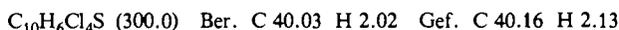
i. Vak. ein. Das gelbe Öl kristallisiert aus heißem Ethanol beim Anreiben. Ausb. 0.35 g (39%) gelbe Kristalle vom Schmp. 128–129°C (aus Aceton). – IR (KBr): 1562 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.3–6.5 (m). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 622 (M<sup>+</sup>).



b) Aus **27b**: Zu 1.95 g (11.7 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 40 ml DMSO gibt man portionsweise 0.70 g (2.3 mmol) **27b** und rührt 15 min bei Raumtemp. Nach Aufarbeitung mit Wasser und Benzol erhält man ein gelbes Öl, das beim Anreiben erstarrt. Ausb. 1.2 g (82%) gelbe Kristalle vom Schmp. 128–129°C.

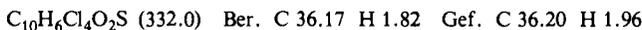
c) Aus **4b**: Zu 1.00 g (1.6 mmol) **4b**<sup>2)</sup> in 30 ml THF wird die Suspension von 0.15 g (4.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml THF getropft. Nach 10 min Rühren wird, wie für **27b** angegeben, aufgearbeitet. Das Öl kristallisiert aus heißem Ethanol beim Anreiben. Ausb. 0.50 g (50%) gelbe Kristalle vom Schmp. 127.5–129°C.

*1,1,2-Trichlor-4-(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (27b)*: In die Suspension von 0.70 g (18.4 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml absol. THF werden tropfenweise 5.00 g (16.8 mmol) **28b**<sup>2)</sup> in 30 ml THF eingerührt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird vorsichtig Wasser zugegeben, mit 2 N HCl angesäuert und mehrmals mit Ether extrahiert. Die mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschene, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Etherlösung wird i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.20) mit Petrolether (30–50°C)/Tetrachlormethan (1:1) chromatographiert. Ausb. 1.9 g (38%) farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1581 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.35 (s, 5H), AB-Signal (δ<sub>A</sub> = 7.0, δ<sub>B</sub> = 6.6, *J* = 13 Hz).

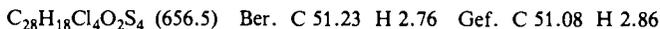


*1,1,2,4,4-Pentakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (7b)*: Zu 0.65 g (1.0 mmol) **20b**<sup>1)</sup> in 30 ml absol. THF wird die Suspension von 0.18 g (4.7 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 10 ml THF getropft. Nach 10 min Rühren wird, wie für **27b** angegeben, aufgearbeitet. Das gelbe Öl kristallisiert aus heißem Ethanol beim Anreiben. Ausb. 0.30 g (47%) gelbe Kristalle vom Schmp. 151–152°C (Lit.<sup>9)</sup> 152°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

*1,1,2-Trichlor-4-(4-chlorphenylsulfonyl)-1,3-butadien (31b)*: 1.00 g (3.3 mmol) **27b** in 20 ml absol. Chloroform werden bei 0°C mit 0.75 g (3.7 mmol) 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Chloroform 24 h stengelassen. Nach Waschen mit 1 N NaOH und Wasser und Trocknen über MgSO<sub>4</sub> erhält man durch Eindampfen i. Vak. 0.76 g (69%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 110–111°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1591, 1577 (C=C), 1315, 1145 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR: AB-Signale (δ<sub>A</sub> = 7.8, δ<sub>B</sub> = 7.5, *J* = 8 Hz; δ<sub>A</sub> = 7.7, δ<sub>B</sub> = 6.7, *J* = 15 Hz). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 330 (M<sup>+</sup>).



*4-(4-Chlorphenylsulfonyl)-1,1,2-tris(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (34b)*: Zu 0.50 g (1.5 mmol) **31b** in 5 ml DMSO gibt man tropfenweise 0.80 g (4.8 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 5 ml DMSO und rührt noch 5 min bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Benzol extrahiert. Die Benzolphase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die Chromatographie des orangegelben Öls an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.20) mit Benzol ergibt: 1) 0.20 g (28%) **26b**, gelbe Kristalle vom Schmp. 128–129°C. • Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich. 2) ein gelbes Öl, aus dem sich, in Ethanol gelöst, bei langsamer Wasserzugabe 0.30 g (30%) **34b** abscheiden. Gelbe Kristalle vom Schmp. 105–106°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1560 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 8.5–6.2 (m). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): *m/e* = 654 (M<sup>+</sup>).



- 1) A. Roedig und G. Zaby, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1771; *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1606.
- 2) A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, *Chem. Ber.* **110**, 1484 (1977).
- 3) A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1626.
- 4) P. Hegenberg und G. Maahs, *Angew. Chem.* **78**, 939 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5** 895 (1966).
- 5) G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 939 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5** 895 (1966).
- 6) A. Roedig und P. Bernemann, *Liebigs Ann. Chem.* **600**, 1 (1956); G. Maahs, ebenda **686**, 5 (1965).
- 7) G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5** 888 (1966).
- 8) *Diamond Alkali Company* (Erf. H. Bluestone), US-Pat. 3021 370 (13. Febr. 1962) [*Chem. Abstr.* **57**, 3293c (1962)].
- 9) A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1614.
- 10) 2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (Schmp. 138–139°C<sup>11</sup>) unterscheidet sich im IR-Spektrum.
- 11) A. Roedig und G. Zaby, *Chem. Ber.* **113**, 3342 (1980).
- 12) A. Roedig und R. Kloss, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 1 (1958).
- 13) Ch. E. Frank und A. U. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3283 (1950).
- 14) A. Roedig und R. Kloss, *Chem. Ber.* **90**, 2902 (1957).
- 15) F. Kaufler, *Liebigs Ann. Chem.* **433**, 48 (1923).
- 16) M. Carrega, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4163.
- 17) Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin und Yu. N. Zhidkov, *Zh. Org. Khim.* **14**, 484 (1978) [*Chem. Abstr.* **89**, 42367t (1978)].
- 18) S. Oae, *Organic Chemistry of Sulfur*, S. 127, Plenum Press, New York, London 1977.
- 19) G. Zaby, Dissertation, Univ. Würzburg 1978.
- 20) Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>/TMS ext.) zufolge, das zwei Signale olefinischer Protonen bei  $\delta = 6.58$  und 6.36 im Intensitätsverhältnis 3:1 zeigt, handelt es sich um ein Z,E-Isomerengemisch.
- 21) W. E. Truce, J. A. Simms und M. M. Boudakian, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 695 (1956); S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103**, 1209 (1970).
- 22) W. E. Truce und R. Kassinger, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1916 (1958); W. E. Truce, M. G. Rossmann, F. M. Perry, R. M. Burnett und D. J. Abraham, *Tetrahedron* **21**, 2899 (1965); *Z. Rapoport, Adv. Phys. Org. Chem.* **7**, 1 (1969).
- 23) R. Otto, *J. Prakt. Chem.* **51**, 285 (1895); J. M. Mathai, K. Schug und S. J. Miller, *J. Org. Chem.* **35**, 1733 (1970); D. W. Chasar und D. J. Dabbs, *Int. J. Sulfur Chem.* **8**, 601 (1976); V. Janout, P. Prochazka und M. Palezek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 617 (1976).
- 24) D. J. Jenkins, *Chem. Ind. (London)* **1971**, 254.
- 25) A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.* **104**, 3378 (1971).

[195/80]