

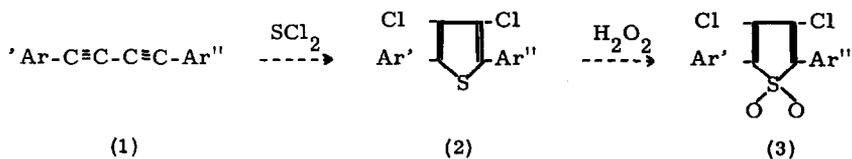
### 3,4-DICHLORTHIOPHENE AUS BUTADIIN-DERIVATEN

K. E. Schulte, H. Walker u. L. Rolf

Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen  
Wilhelms-Universität Münster

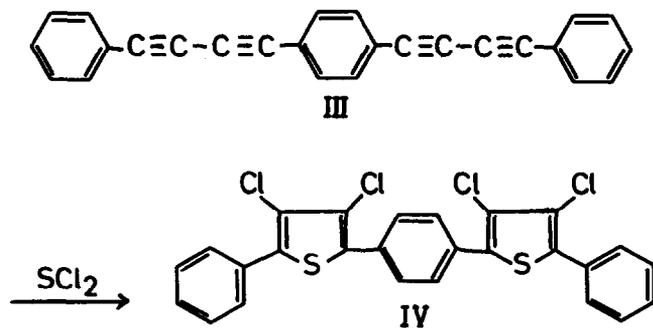
(Received in Germany 8 August 1967)

Es ist schon länger bekannt (1), daß bei der Umsetzung von 2- bzw. 2,3-Alkyl-substituierten Butadienen mit  $\text{SCl}_2$  in geringer Ausbeute 3,4-Dichlor-tetrahydrothiophene entstehen. Mit wesentlich besserer Ausbeute werden 3,4-Dichlorthiophene erhalten, wenn 1,4-Diarylbutadiene, die aus 1-Alkinen leicht zugänglich sind (2), in die Reaktion eingesetzt werden. Trägt man z. B. Diphenylbutadiin (Ia) in  $\text{SCl}_2$  ein, so fällt nach stark exothermer Reaktion in fast quantitativer Ausbeute 2,5-Diphenyl-3,4-dichlorthiophen (IIa) aus (Schmp.  $127^\circ$ ; Lit. (3):  $127-129^\circ$ ). Die Umsetzung kann auch in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Neben II entstehen, wie gaschromatographische und massenspektroskopische Untersuchungen ergaben, noch in geringer Menge höher chlorierte Verbindungen. Aus den Thiophenen lassen sich durch Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig die Thiophen-S-dioxyde gewinnen (4).



|                  | Ar'   | Ar''  |    | Fp (°C)           | Ausb. % |    | Fp (°C) |
|------------------|---|---|----|-------------------|---------|----|---------|
| 1a <sup>5)</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 2a | 137 <sup>3)</sup> | 80      | 3a | 125     |
| 1b               | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 2b | 73                | 43      | 3b | 123     |
| 1c <sup>6)</sup> | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 2c | 159-160           | 55      | 3c | 181-182 |
| 1d               | P-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | 2d | 142-143           | 16      | 3d | 123-124 |

Die Reaktion tritt auch dann ein, wenn das Molekül 2 Butadiin-Gruppierungen enthält. So fällt nach Eintragen von 1, 4-Bis(phenylbutadiinyl)-benzol (III) (3) in SCl<sub>2</sub> 1, 4-Bis(5-phenyl-3, 4-dichlorthiophenyl-(2))-benzol (IV) in guter Ausbeute an (Schmp. 159°; C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (532, 4) Ber.: C 58, 66; H 2, 65; S 12, 05; Cl 26, 64; Gef.: C 57, 98; H 2, 55; S 11, 82; Cl 26, 81).



Zu 150 ml einer 0,05 M benzolischen Lösung eines 1,4-Diaryl-diacetyls werden bei Raumtemperatur 0,06 M  $\text{SCl}_2$  gegeben. Nach 2 Minuten erwärmt sich das Reaktionsgemisch, dessen Temperatur 40-50°C nicht übersteigen darf. Das Lösungsmittel wird nach 1-stündigem Stehen abgezogen, der verbleibende braune, feste Rückstand in Petroläther (60-90°C) aufgenommen und die Lösung mit Kieselgel (0,05-0,2 mm) geschüttelt, bis sie farblos ist. Nach Filtration und Einengen erhält man farblose Kristalle.

In 100 ml einer 0,01 M Lösung von 2a - 2d in Eisessig werden 5 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxydlösung gegeben, das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 100°C gehalten, dann in 200 ml Wasser gegeben und die isolierten gelben Niederschläge aus Petroläther (60-90°C) umkristallisiert.

#### L I T E R A T U R

- (1) H. J. Backer u. J. Strating, Rec.trav.chim. 54, 52 (1935)
- (2) D. A. S. 1015 788, Chemische Werke Hüls AG, [Erf. W. Franke u. H. Meister], 13.11.1954; ref. Chem.Zbl. 129, 11952 (1958).  
W. Chodkiewicz, Ann.chim.France 2, 819 (1957).
- (3) Amer. Pat. 2 527 372, Dow Chemical Co [Erf. C. L. Moyle u. L. R. Drake] 24.10.1950; ref. Chem.Abstr. 45, 302 (1951).
- (4) J. L. Melles u. H. J. Backer, Rec.trav.chim. 72, 314 (1953)
- (5) W. Manchot, Liebigs Ann.Chem. 387, 291 (1912)
- (6) F. Kunckell, Ber.Dtsch.Pharm.Ges. 23, 188 (1913); ref. Chem.Zbl. 84, 1768 (1913 I)