

TRIS- UND TETRAKISTHIOBUTENINE

Alfred Roedig\* und Gottfried Zaby

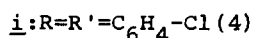
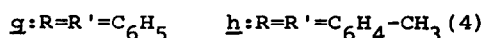
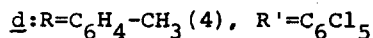
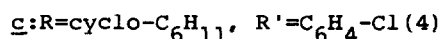
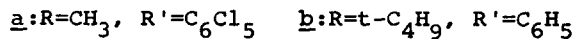
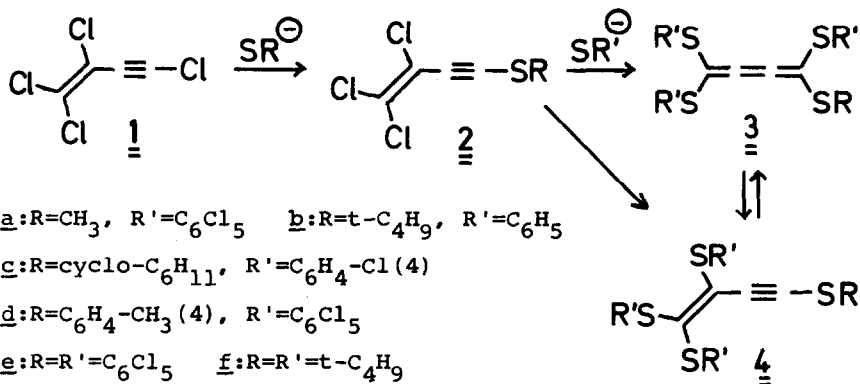
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

Am Hubland D-8700 Würzburg

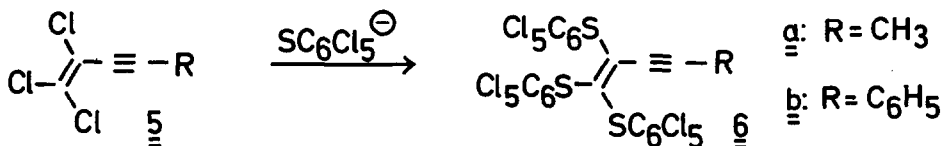
(Received in Germany 21 March 1977; received in UK for publication 1 April 1977)

Vor kurzem haben wir einige Tetrakisthiobutatriene 3 beschrieben <sup>1)</sup>, die aus Perchlorbutenin 1 <sup>2)</sup> und Thiolaten in DMSO entstehen. Die aus 1 in Ether oder Dioxan ebenfalls leicht zugänglichen Eninthioether 2 - offensichtlich Vorstufen der Butatriene 3 - ermöglichen auch den Zugang zu unsymmetrischen Verbindungen 3.

Die Darstellung des 1,1,4-Trismethylthio-1-buten-3-ins aus 2,5-Bis-methylthiothiophen <sup>3)</sup> veranlaßt uns nun über unsere Ergebnisse auf dem Gebiet der polythiosubstituierten Butenine kurz zu berichten. Die Tetrakisthiobutenine 4a-e sind in bestimmten Fällen, die allein von den Substituenten R bzw. R' abhängen, direkt aus 1 bzw. 2 mit den betreffenden Thiolaten erhältlich, und zwar unter den Reaktionsbedingungen, die schon für 3 mit anderen Substituenten angegeben wurden <sup>1)</sup>.



In einer analogen Reaktion können auch die 1,1,2-Tristhio-butenine 6a und 6b aus 5a bzw. 5b<sup>4)</sup> mit 3 Mol Pentachlorthiophenolat in DMSO bei Raumtemperatur dargestellt werden.



Ob bei der Reaktion von 1, 2, oder 5 mit Thiolat in DMSO Butenine 4 bzw. 6 oder Butatriene 3 entstehen, hängt von den Substituenten R bzw. R' ab und kann, wenn auch nicht mit Sicherheit vorhergesagt, so doch gut abgeschätzt werden.

Die gleichsubstituierten Butenine 4f-i lassen sich nicht direkt aus 1 bzw. 2 darstellen, sind jedoch aus den entsprechenden Butatrienen 3<sup>1)</sup> gut zugänglich. In DMSO stellt sich unter Thiolatkatalyse bei 70°-100°C rasch das Gleichgewicht  $\underline{\underline{3}} \rightleftharpoons \underline{\underline{4}}$  ein, in dem 4f zu etwa 50 % und 4g-i zu etwa 70-90 % vorliegen. Die nach Wasserzugabe durch Extraktion mit Benzol erhaltenen Rohprodukte werden durch Umkristallisation oder säulen-chromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Sämtliche Polythiobutenine 4 bzw. 6 sind schwach gelbe kristalline Verbindungen, die im IR-Spektrum (KBr) eine C=C-Bande bei  $\sim 2130 \text{ cm}^{-1}$  besitzen. Die UV-Spektren (n-Heptan) zeigen jeweils zwei Maxima im Bereich 195-215 nm (log  $\epsilon$  4,5-5,0) und 330-360 nm (log  $\epsilon$  3,7-4,6). Nähere Untersuchungen über den Mechanismus der zu 3 und 4 führenden Reaktionen und die Reaktivität dieser Verbindungen sind im Gange.

### Literatur

- 1) A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, Chem.Ber., im Druck.
- 2) A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, Chem.Ber. 104, 3378 (1971).
- 3) R. Gräfinig und L. Brandsma, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 95, 264 (1976).
- 4) A. Roedig, V. Kimmel, W. Lippert und B. Heinrich, Liebigs Ann.Chem. 755, 106 (1972).