

REAKTIONEN VON Z,Z-1,2,3,4-TETRACHLOR-1,3-BUTADIEN-1-CARBONITRIL MIT THIOLATEN

A. ROEDIG* und H. GÖPFERT

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

(Received in Germany 12 March 1981)

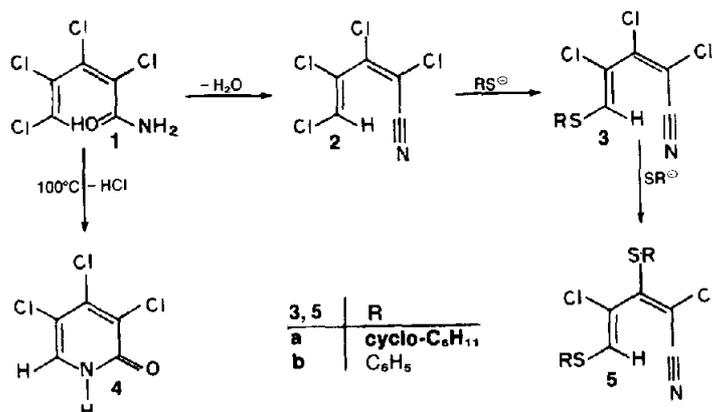
Zusammenfassung—Die Titelverbindung **2** wird aus dem Amid **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid und Pyridin in Ether bei 0° dargestellt. **2** wird von Thiolaten in Dioxan bei Raumtemp. in δ -Stellung unter Bildung von **3** substituiert. Die Einführung einer zweiten RS-Gruppe in die β -Stellung von **3** führt zu **5**. Die Struktur und Konfiguration der neuen Verbindungen wird durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie geklärt.

Abstract—The title compound **2** is prepared from the amide **1** with trifluoroacetic acid anhydride and pyridine in ether at 0°. **2** is substituted by thiolates in dioxane at room temperature in δ -position with formation of **3**. A second RS-group may be introduced in β -position of **3** giving **5**. The structure and configuration of the new compounds is determined by ^{13}C -NMR-spectroscopy.

In α,β -ungesättigten Nitrilen sind die β -C-Atome durch den-M-Effekt der Cyangruppe stark positiviert, sodass nucleophile Substitutionen an β -Chlorarylnitrilen sehr leicht eintreten.¹ Mit starken Nucleophilen wie Thiolaten werden manchmal unter der Wirkung des -I-Effektes der Cyangruppe sogar α -Chloratome ausgetauscht.² In den wenigen bisher untersuchten 1,3-Diencarbonylverbindungen werden anscheinend nur die β - und nicht die δ -Chloratome durch Thiolate verdrängt.³ In diesem Zusammenhang interessierte uns die Reaktivität des Nitrils **2**, das wir aus dem bekannten Amid **1**⁴ dargestellt haben. Die üblichen Verfahren, die in der Regel Temperaturen um 100° erfordern, sind hierzu unbrauchbar, weil **1** dann zu dem Pyridon **4**⁴ cyclisiert. Mit Trifluoressigsäureanhydrid und Pyridin in Ether bei 0° ist **2** aber in 80% Ausbeute zugänglich.

deutig dem C_1 oder $\text{C}\equiv\text{N}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Bereich $\delta = 105\text{--}120$)⁶ zuzuordnen. Beweisend für die Z-Konfiguration an der $\text{C}_3\text{--C}_4$ -Doppelbindung sind die $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten 3J und 2J . Sie liegen beide in dem dafür charakteristischen Bereich.⁷

Behandelt man **2** in Dioxan mit Natriumcyclohexanthiolat oder Natriumthiophenolat im Molverhältnis 1:1, so wird bereits bei Raumtemperatur ein Chloratom gegen eine RS-Gruppe ausgetauscht. In siedendem Dioxan kann mit weiterem Thiolat eine zweite RS-Gruppe eingeführt werden. An welchem C-Atom jeweils die Substitution eingetreten ist, geht aus den ^{13}C -NMR-Spektren hervor. Aus ihnen kann man auch entnehmen, dass beide Reaktionen mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Retention verlaufen sind, was mit den Erfahrungen an ähnlichen Systemen³ übereinstimmt.



2 liegt in der Z,Z-Konfiguration vor. Dies ergibt sich für die $\text{C}_1\text{--C}_2$ -Doppelbindung aus dem thermischen Verhalten des zugehörigen Amids **1** und für die $\text{C}_3\text{--C}_4$ -Doppelbindung aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **2**. Auf Grund der $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$ -Kopplung mit dem einzelnen Proton am C_4 ergeben sich folgende Zuordnungen: $\delta = 127.8$ (d, $^1J = 198$ Hz) C_4 ; 127.8 (d, $^2J = 13$ Hz) C_3 ; 144.1 (d, $^3J = 3$ Hz) C_2 . Die Singulets 112.4 und 106.6 sind nicht ein-

Das breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum des Monosubstitutionsprodukts **3a** zeigt 5 Signale, von denen **3** im gekoppelten Spektrum durch $^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}$ -Kopplung eindeutig festlegbar sind. Repräsentativ für C_4 sind zwei Dubletts bei $\delta = 140.0$. Diese Aufspaltungen werden durch die Kopplung mit dem Proton am C_4 ($^1J = 171$ Hz) und durch die $\text{C}\text{--S}\text{--C}\text{--H}$ -Fernkopplung mit einem Cyclohexylproton ($^3J = 3$ Hz) verursacht. Für die

übrigen Signale gilt: 116.9 (d, $^2J = 3$ Hz) C₃; 146.1 (d, $^3J = 3$ Hz) C₂; 113.7 und 101.8 (C₁ oder C≡N). Die 3J - und 2J -Werte mit 3 bzw. 6 Hz bezeugen die Z-Konfiguration der C₃-C₄-Doppelbindung. Bei E-Konfiguration wäre 2J 2 Hz und 3J 8–10 Hz zu erwarten.⁷

Das gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **5a** ist dem von **3a** ähnlich. Das Signal 135.8 zeigt für C₄ das gleiche Aufspaltungsmuster (d, $^1J = 171$ Hz und d, $^3J = 3$ Hz). Dem C₂ kommt das Signal 155.6 ($^3J \sim 3$ Hz, $^2J \sim 3$ Hz) zu. Diese Aufspaltung ist auf die Fernkopplungen mit dem Proton am C₄ und mit einem Cyclohexylproton zurückzuführen. Weitere Signale treten für C₃ bei 117.3 (d, $^2J = 6$ Hz) und für C₁ bzw. C≡N bei 114.5 und 98.5 auf. Somit steht fest, dass **2** zunächst am δ -C-Atom und dann erst am β -C-Atom substituiert wird. Die Vermutung, dass sich in derartigen Systemen der -M-Effekt einer Akzeptortorggruppe auf das β -C-Atom viel stärker auswirkt als auf das δ -C-Atom,^{3a} trifft also in dieser allgemeinen Form nicht zu.

EXPERIMENTELLER TEIL

Aufnahme der Spektren: IR Spektren: Perkin-Elmer 157 G. 1H -NMR Spektren (δ -Werte, TMS intern): Varian A 60, ^{13}C -NMR Spektren (CDCl₃/TMS = 0 ppm): Bruker WH 90, UV [(n-Heptan, λ_{max} (log ϵ)).

Z,Z - 1,2,3,4 - Tetrachlor - 1,3 - butadien - 1 - carbonitril (2)

Zu 20.0 g (85.1 mmol) **1**⁴ und 15.0 g (190 mmol) reinstem Pyridin in 400 ml absol. Ether werden unter strengem Feuchtigkeitsschluss bei 0° 20.0 g (95.2 mmol) Trifluoracetanhydrid in 45 min zugetropft. Nach 2 hr Rühren bei 0° wird abgesaugt und das Filtrat mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und *i. Vak.* eingedampft. Durch Destillation erhält man 14.8 g (80%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60°/1 Torr, $n_D^{20} = 1.5614$. IR (kap. Schicht): 3060 (C-H), 2220 (C≡N), 1590, 1565 cm⁻¹ (C=C); 1H -NMR (CCl₄) 6.96 (s); UV 210 (4.03), 272 (4.03); C₇HCl₄N (216.8) Ber. C, 27.69; H, 0.46; N, 6.45; Gef. C, 27.40; H, 0.66; N, 6.59%.

Z,Z - 1,2,3 - Trichlor - 4 - cyclohexylthio - 1,3 - butadien - 1 - carbonitril (3a)

Zu 2.00 g (9.2 mmol) **2** in 30 ml abs. Dioxan wird die Suspension von 1.40 g (10.1 mmol) Natriumcyclohexanthiolat in 50 ml abs. Dioxan in 30 min zugetropft. Man erhitzt 10 min zum Sieden und rührt noch 2 hr bei Raumtemp. Dann wird abgesaugt und das Filtrat *i. Vak.* eingedampft. Der Rückstand wird in Ether gelöst, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Das ölige Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.20–0.063) mit Petrolether [(30–50°/Ether 10:1)] gereinigt. Das Öl kristallisiert beim Anreiben. Ausb. 1.75 g (64%) farblose Nadeln, Schmp. 55–56°. IR (KBr) 2205 (C≡N), 1540 cm⁻¹ (C=C); 1H -NMR (CDCl₃) 7.5 (s, 1 H), 3.4–3.0 (m, 1 H), 2.4–1.2 (m, 10 H); UV 210 (3.94), 2.30 (3.77) Schulter, 344 (4.03); C₁₁H₁₂Cl₃NS (296.6) Ber. C, 44.53; H, 4.07; N, 4.72; Gef. C, 44.51; H, 4.07; N, 4.91%.

Z,Z - 1,2,3 - Trichlor - 4 - phenylthio - 1,3 - butadien - 1 - carbonitril (3b)

Analog **3a**: aus 1.50 g (6.9 mmol) **2** und 1.00 g (7.5 mmol)

Natriumthiophenolat. Das Rohprodukt fällt kristallin an. Rohausb. 1.70 g (84%) gelbe, watteartige Nadeln, Schmp. 900–91° (aus Methanol). IR (KBr) 2200 (C≡N), 1535 cm⁻¹ (C=C); 1H -NMR (CCl₄) 7.66–7.25 (m); UV 205 (4.22), 248 (4.09), 340 (3.88); C₁₁H₆Cl₃NS (290.6) Ber. C, 45.46; H, 2.08; N, 4.28; Gef. C, 45.03; H, 2.43; N, 4.78%.

Z,Z - 1,3 - Dichlor - 2,4 - bicyclohexylthio - 1,3 - butadien - 1 - carbonitril (5a)

Analog **3a** aus 2.60 g (8.7 mmol) **3a** und 1.30 g (9.6 mmol) Natriumcyclohexanthiolat, jedoch wird 2 hr zum Sieden erhitzt. Das dunkelgelbe Rohprodukt wird unter 0.001 Torr im Kugelrohr destilliert. Bei 140° (Badtemp.) gehen 0.20 g (7%) unverändertes **3a** über. Bei 230° (Badtemp.) erhält man 1.95 g (54%) gelbes Öl, das beim Anreiben erstarrt. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 82–83° (aus Methanol). IR (KBr): 3020 (C-H), 2210 (C≡N), 1570, 1525 cm⁻¹ (C=C); 1H -NMR (CDCl₃) 6.86 (s, 1 H), 3.4–3.0 (m, 2 H), 2.4–1.2 (m, 20 H); UV 218 (3.95), 264 (4.06), 300 (4.07); MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl) *m/e* 375 (M⁺), 340 (M⁺-Cl), 292 (M⁺-C₆H₁₁), 257 (M⁺-C₆H₁₁-Cl), 174 (M⁺-2C₆H₁₁-Cl); C₁₇H₂₃Cl₂NS₂ (376.4) Ber. C, 54.24; H, 6.15; N, 3.72; Gef. C, 54.12; H, 5.98; N, 3.69%.

Z,Z - 1,3 - Dichlor - 2,4 - bisphenylthio - 1,3 - butadien - 1 - carbonitril (5b)

Analog **3a** aus 0.60 g (2.1 mmol) **3b** und 0.30 g (2.2 mmol) Natriumthiophenolat, jedoch wird 2 h zum Sieden erhitzt. Das ölige Rohprodukt wird in Benzin (50–70°) bei -78° durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Man erhält so 0.54 g (70%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 63–64° [aus Benzin (50–70°)]. IR (KBr): 2200 (C≡N), 1560, 1525 cm⁻¹ (C=C); 1H -NMR (CCl₄) 7.60 (s, 5 H), 7.30 (s, 5 H), 6.80 (s, 1 H); UV 195 (4.36), 265 (4.00), 308 (3.77) Schulter. C₁₇H₁₁Cl₂NS₂ (364.3) Ber. C, 56.04; H, 3.04; N, 3.84; Gef. C, 55.98; H, 3.34; N, 3.74%.

Danksagung—Wir danken Herrn Dr. D. Scheutzw für seine Hilfe bei der Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren.

LITERATUR

- J. G. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 76 (1949); F. Scotti und E. J. Frazza, *J. Org. Chem.* **29**, 1800 (1964); B. Miller und M. V. Kalnius, *Tetrahedron* **23**, 1145 (1967).
- A. Roedig, K. Grohe und W. Mayer, *Chem. Ber.* **100**, 2946 (1967); J. Charet-Ray und R. Vessiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1661.
- ^aA. Roedig und K. Fleischmann, *Chem. Ber.* **114**, 159 (1981); ^bA. Roedig und H. Göpfert, *Ibid.* **114**, 165 (1981).
- A. Roedig und G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 1 (1962).
- Verfahren von F. Campagne, A. Carotti und G. Casini, *Tetrahedron Letters* **1977**, 1813.
- E. Breitmaier und W. Voelter, *^{13}C -NMR-Spectroscopy*, S. 168. Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- N. Müller, *J. Phys. Chem.* **37**, 2729 (1963); F. J. Weigert und D. Roberts, *Ibid.* **73**, 449 (1969); G. Miyajima und K. Takahashi, *Ibid.* **75**, 331 (1971); J. C. Marshall und R. Seiwel, *J. Magn. Res.* **15**, 150 (1974); J. E. Anderson, *Tetrahedron Letters* **46**, 4079 (1975).