

Zur Regio- und Stereoselektivität nucleophiler Thioladditionen an Polyine

A. Zschunke und C. Mügge

Berlin, Fachbereich Chemie der Humboldt-Universität

E. Hintzsche und W. Schroth

Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1991.

Herrn Prof. Dr. Rolf Borsdorf zum 60. Geburtstag gewidmet

On the Regio- and Stereoselectivity of Nucleophilic Thiol Additions to Polyines

Abstract. Nucleophilic thiophenol additions to α,ω -diphenyl polyines $\text{Ph}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Ph}$ ($n=2-4$) (**1-3**) take a regio- and stereoselective course. The well-defined, crystalline addition products bind the phenylthio group in terminal position of the aliphatic

chain, the resulting C,C-double bonds of the mono- (**4, 6, 8**) and bis-addition products (**5, 7, 9**) are (Z)-configured, as unequivocally proved by ^{13}C -n.m.r. analysis.

Einleitung

Nucleophile Additionen an konjugierte Polyine wurden zwar schon vielfältig untersucht [1], verschiedentlich jedoch sind regio- und stereochemische Fragen offen geblieben. Soweit überwiegend bekannt, wird ein Angriff an den terminalen Positionen bevorzugt; auf Grund eines „trans-ionischen“ Mechanismus sollte eine (bezüglich des eingeführten Nucleophils) cis-konfigurierte C,C-Doppelbindung resultieren. Ausnahmen können insbesondere unter dem Einfluß von heterofunktionellen Substituenten, so bei Zweitadditionen in Abhängigkeit vom primär terminal eingeführten Substituenten erwachsen; beispielsweise addieren Thiole an Butadiene in 1- und 4-Position [2], während (primäre) Amine eine 1,3-Orientierung der Bis-addition bevorzugen [3].

Dieses Prinzip bewährte sich ebenso bei unserer schon früher beschriebenen Synthese von 1,2-Dithiinen [2c,4], die über die nucleophile Addition von Benzylmercaptan an Butadiene zu (Z,Z)-1,4-Benzylthio-but-1,3-dienen, deren reduktive Spaltung zu (Z)-Buta-1,3-dien-1,4-dithiolaten und nachfolgende Disulfid-Oxidation verläuft. Im Gegensatz dazu steht offenkundig die Biogenese natürlicher (zumal in den

Wurzeln von Korbblütlern vorkommender) 3,6-dinylsubstituierter 1,2-Dithiine („Thiarubrine“) [5]. Hierbei ist anzunehmen, daß primär eine 1,4-Dithiol-Addition im zentralen Bereich einer Polyinkette erfolgt. Aus dieser Sicht erschien es uns von besonderem Interesse, die Regio- und Stereochemie der nucleophilen „in vitro“-Addition von Thiolen an konjugierten Polyinen einer eingehenden Prüfung anhand geeigneter Modellverbindungen zu unterziehen.

Präparative Ergebnisse

Bei den meisten der bislang untersuchten nucleophilen Additionen an *aliphatische* Polyine wurde in Mikroansätzen gearbeitet, die günstigenfalls eine spektroskopische Charakterisierung der (zumal öligen und instabilen) Produkte garantierten. Um grundsätzlich kristallin-definierte Produkte zu fassen, entschieden wir uns für die Verwendung der α,ω -Diphenylpolyine **1-3** und von Thiophenol als nucleophilem Reaktionspartner. Die Phenylsubstituenten boten zugleich den Vorteil, als Sonden bei der NMR-spektroskopischen Analyse (vgl. NMR-Teil) verwendbar zu sein.

$C_6H_5-(C\equiv C)_n-C_6H_5$	n
A	1
1	2
2	3
3	4

Für die Herstellung der **1–3** dienten herkömmliche Vorschriften (vgl. Ref. [1c]). Die in Lit. [6] praktizierte Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von zwei Molekülen Brom-phenyl-acetylen mit Butadiin ließ sich für die Synthese von **3** indes nur unergiebig reproduzieren, so daß wir den Zugang über eine Glaser-Kupplung von Phenylbutadiin wählten. Letzteres wurde in Anlehnung an [7] aus Benzoylacetone via 1,1,3,3-Tetrachlor-1-phenylbutan (ohne Isolierung der Zwischenstufen) gewonnen, wobei allerdings verschiedene Modifizierungen notwendig wurden (s. Versuchsbeschreibung).

Zur nucleophilen Thiophenol-Addition an die Verbindungen **1–3** erwies sich die Umsetzung in einer ethanolischen Natriummethanolat-Lösung als optimal. Je nach Mengenverhältnis der Edukte konnten die Mono-addukte **4, 6** und **8** oder die Bis-addukte **5, 7** und **9** als Hauptprodukte in präparativ brauchbaren Ausbeuten kristallin isoliert werden (s. Schema 1). Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen war eine Thiophenol-Addition an Tolan (**A**) nicht zu erreichen (Ethinyl-Aktivierung in **1–3**).

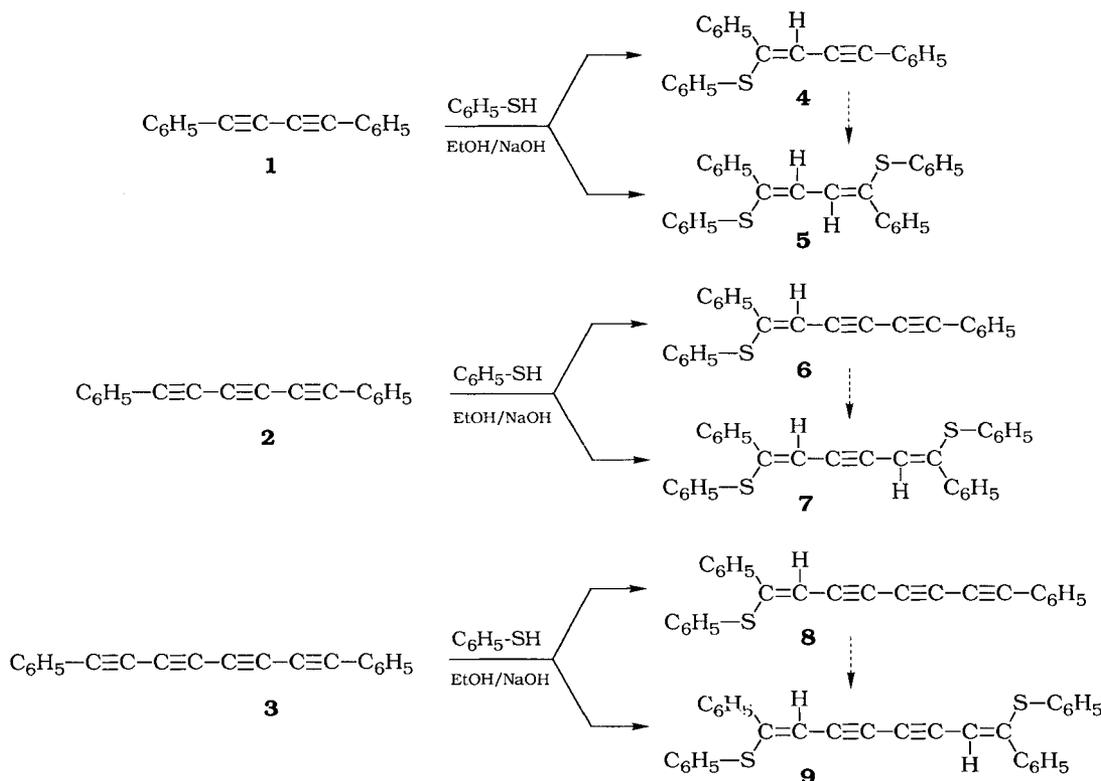
Wie wir fanden, lassen sich bei der nucleophilen Addition von Thiophenol wie auch von Benzylmercaptan an **1–3** unter Phasentransfer-Katalyse ca. 10% höhere Ausbeuten erzielen (Zweiphasensysteme flüssig/flüssig: Benzol/Wasser/KOH und flüssig/fest: Benzol/KOH, jeweils mit 18-Krone-6) [8].

Eine eindeutige konstitutionelle und stereochemische Zuordnung der Mono- und Bis-additionsprodukte ließ sich NMR-spektroskopisch erbringen.

Stereochemische Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -Spektren der Verbindungen **A, 1–9** wurden durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungen [9–12] unter Nutzung eines Inkrementsystems [13] und durch Messung der ^{13}C - 1H -Kopplungskonstanten [14–16] zugeordnet.

Die Thiophenylgruppe nimmt die Position 1 in den Verbindungen **4–9** und in den Verbindungen **5, 7, 9** zusätzlich die Position 8 ein. Andere Produkte wurden nicht gefunden. Die Konstitutionsformeln (Schema 2) ergeben sich aus der Aufspaltung der ^{13}C -Signale von C-1 und C-2 durch die Protonenkopplung. C-1 ist ein Triplett ($^3J = 1–7,1$ Hz, siehe Tabelle 2) aufgrund der Kopplung zu den ortho-Protonen der Phenylgruppe A. Das ^{13}C -Signal von C-2 ergibt ein Dublett



Schema 1 Nucleophile Addition von Thiophenol an α,ω -Diphenyl-polyine

Tabelle 1 ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen der Verbindungen **A**, **1**–**9**

Verb.										
Position	A	1	2	3	4	6	8	5	7	9
1	89,3	81,6	78,6	77,7	147,2	151,7	154,2	139,6	147,5	151,5
2	89,3	74,0	74,4	74,4	112,5	110,3	108,3	133,4	112,3	110,3
3		74,0	66,5	67,2	87,9	79,5	76,4		96,4	82,5
4		81,6	66,5	63,6	98,6	82,3	82,6		96,4	82,4
5			74,4	63,6		74,4	66,6			82,4
6			78,6	67,2		84,6	69,9			82,5
7				74,4			74,6	133,4	112,3	110,3
8				77,7			80,1	139,6	147,5	151,5
i					138,3	137,5	137,4	138,1	138,2	137,6
o					128,0	127,9	127,9	127,9	127,9	127,9
m					128,4*	128,3	128,3	128,3	128,2	128,2
p					128,5*	129,2	129,7	128,3	128,6	129,0
i'					134,6	133,7	133,3	135,6	134,4	133,7
o'					130,4	130,8	131,1	128,7	130,5	130,8
m'					128,8	128,7	128,7	128,8	128,6	128,6
p'					126,5	126,8	127,0	125,8	126,4	126,7
i''	123,1	121,8	120,9	120,5	123,4	121,8	120,9			
o''	131,5	132,5	132,9	133,2	131,7	132,7	132,9			
m''	128,2	128,4	128,5	128,5	128,5*	128,4	128,5			
p''	128,1	129,2	129,7	130,0	128,6*	129,1	129,3			

* austauschbare Paare

($^1J = 156,5 - 166,7$ Hz, siehe Tabelle 2). Diese Werte und das Fehlen einer Aufspaltung des C-3-Signals ($^2J(\text{C-3}/\text{H-2}) = 0$ Hz) sind in Übereinstimmung mit einer C-C-Dreifachbindung zum folgenden C-4-Atom [14–16].

Die Bestimmung der relativen Konfiguration an der C=C-Doppelbindung basiert auf der Kopplung zwischen dem ipso- ^{13}C -Signal der Phenylgruppe A und dem Proton H-2. Die selektive Entkopplung der aromatischen Protonen bei $\delta = 7,1 - 7,4$ in der Verbin-

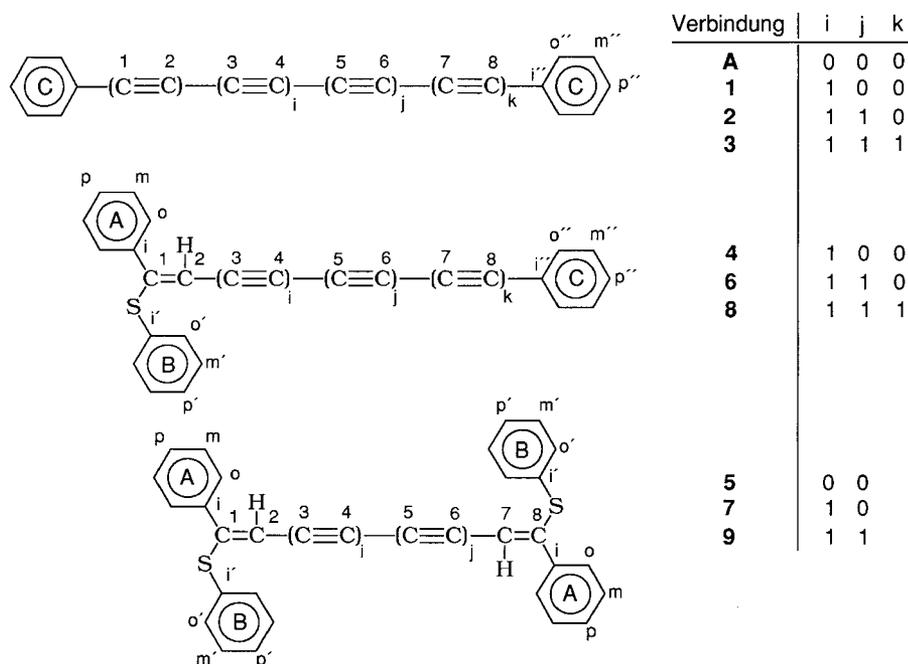
**Schema 2** Indizierung der Verbindungen **A** und **1**–**9** gemäß Tabelle 1

Tabelle 2 ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten (Absolutwerte in Hz) der Verbindungen **A**, **1**–**9**

Verb.	A	1	2	3	4	6	8	5	7	9
^1J (2)					164,3	165,9	166,7	156,5	164,5	166,0
^1J (o)					159,9	160,7	162,1	159,3	159,6	159,4
^1J (m)					*	160,7	163,1	160,1	*	160,5
^1J (p)					*	161,6	162,0	*	*	161,4
^1J (o')					162,7	161,6	162,1	160,9	162,1	162,4
^1J (m')					161,0	160,7	162,4	160,0	161,3	161,9
^1J (p')					160,1	161,3	161,4			161,1
^1J (o'')	167,7	163,7	163,3	163,4	163,4	163,2	163,2			
^1J (m'')	162,3	161,1	162,3	162,6	*	163,0	163,6			
^1J (p'')	161,1	162,2	161,9	162,1	*	161,2	161,3			
J (i)					18,6	18,6	18,6	17,8	17,8	17,8
^3J (H2-i)							4,3			
^3J (H2-4)					5,3	4,7	4,9		4,0	1,6
^4J (H2-5)						3,1	3,3			
^5J (H2-6)						0,9	1,9			
^6J (H2-7)							1,2		1,6	
^3J (o''H-4)							5,4			
^3J (o''H-6)						5,0				
^3J (o''H-8)	5,1		5,2	5,4	4,5					
^3J (i')					8,4	8,9	8,0	8,2	8,3	8,2
^3J (o')					6,7	6,1	6,8		6,3	6,2
^3J (m')					7,0	7,1	8,3		7,5	7,1
^3J (p')					7,9	7,5	7,3	6,9	7,1	7,1
^3J (l)	5,1		5,2	5,4	4,3	4,4	4,6	7,1	2,0	4,3

* überlagerte Signale

dung **8** führt zu einem Dublett für das C-i-Signal mit einer reduzierten Kopplungskonstanten von 2 Hz. Die Reduzierung ist auf eine Störung der olefinischen H-2-Niveaus ($\delta = 6,08$) durch eine nicht ausreichende Selektivität der Protonenkopplung zurückzuführen. Aus den Veränderungen der Kopplungskonstanten $^3\text{J}(4)$, $^4\text{J}(5)$ und $^5\text{J}(6)$ für Verbindung **8** ergibt sich näherungsweise ein Reduzierungsfaktor von 0,43 – 0,03. Die resultierende Kopplungskonstante $^3\text{J}(\text{C-i-H-2}) = 4,3$ Hz spricht für eine Z-Konfiguration [12]. Eine selektive Entkopplung der olefinischen Protonen bei $\delta = 6,08$ zeigt eine Aufspaltung höherer Ordnung des C-i-Signals durch die aromatischen Protonen.

Das ^{13}C -Signal des ipso-C der Phenylgruppe **A** hat in den Verbindungen **4**–**9** eine Breite von 17,8 – 18,6 Hz. Es ist durch die Kopplung zu den Phenylprotonen (höherer Ordnung) und die Kopplung zu H-2 aufgespalten. Die stereospezifische Kopplungskonstante $^3\text{J}(\text{C-i-H-2})$ muß in allen Fällen kleiner als 5 Hz sein, so daß demzufolge die Z-Konfiguration in allen Verbindungen **4**–**9** vorliegt.

Elektronische Effekte

Die zunehmende Tieffeldverschiebung des C-1-Signals und die zunehmende Hochfeldverschiebung des C-2-

Signals bei steigender Anzahl der konjugierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen wird einem Anstieg des π -Akzeptorvermögens der $(\text{C}\equiv\text{C})_n$ -Phenylgruppe zugeordnet [17].

Die parallel dazu größer werdende ^1J (2) (siehe Tab. 2) spiegelt die Hybridisierungsänderung von C-2 durch die ansteigende Polarisierung der C=C-Bindung wider.

Frau Dr. S. Dunger sei für Unterstützung bei den präparativen Arbeiten, Frau B. Heinemann (Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für die Vermessung der UV-Spektren und Herrn L. Götz (Fachbereich Chemie der Universität Leipzig) für die Aufnahme der Massenspektren bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche

Zur Schmelzpunktbestimmung diente ein Mikroheiztisch nach Boëtius; die Schmelzpunktangaben sind korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman DK-2A und die Massenspektren mit den Geräten Varian CH6 bzw. CH8 aufgenommen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind mit den Spektrometern Bruker WP 200 bzw. AM-300 gegen das jeweilige Solvens vermessen und auf TMS umgerechnet worden. Alle Verbindungen wurden mittels „proton composite pulse decoupling mode“ und ohne Protonenkopp-

lung (digitale Auflösung: 0,3 Hz) vermessen. Nur bei der Verbindung **4** wurde selektive Protonenkopplung angewendet.

Herstellung von 1,4-Diphenyl-butadiin (1) erfolgte durch Kupplung von Phenylacetylen gemäß [18].

1,6-Diphenyl-hexatriin (2) wurde aus der Bis-Grignardverbindung von Butadiin und Benzaldehyd über 1,6-Dihydroxy-1,6-diphenyl-hexa-2,4-diin, Hydroxy-Halogen-Austausch und Dehydrohalogenierung gemäß [19] gewonnen.

Modifizierte Herstellung von 1,8-Diphenyl-octatetrain (3) via 1-Phenylbutadiin in Anlehnung an Lit. [7]: Zur Suspension von 12,5 g (59 mmol) Phosphorpentachlorid in 50 ml absolutem Benzol werden 4,6 g (28 mmol) Benzoylacetone unter Rühren bei 0 °C gegeben. Es wird bei 0 °C 30 min und bei Raumtemperatur weitere 30 min gerührt. Während einer Stunde wird das Reaktionsgemisch auf 60–65 °C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen gibt man das Gemisch auf 100 ml Diethylether/200 g Eis. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte werden mit 10%iger wässriger Sodalösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man tropft die etherische Lösung des rohen 1,1,3,3-Tetrachlor-1-phenyl-butans unter Inertgasschutz bei –70 °C zu einem Gemisch aus 150 ml flüssigem Ammoniak, 200 mg (0,5 mmol) Eisen(III)nitrat und 6,2 g Natrium (270 mmol) über einen Zeitraum von 45 min, rührt anschließend weitere 90 min bei –70 °C unter Inertgasschutz, trägt danach bei gleicher Temperatur solange Ammoniumchlorid ein, bis die dunkelgraue Färbung der Reaktionslösung nach braun-beige umgeschlagen ist. Nach Abdampfen des Ammoniaks filtriert man und wäscht zweimal mit 50 ml Diethylether nach. Das nach Verdampfen des Diethylethers im Vakuum (Badtemperatur maximal 15 °C) zurückbleibende braune Öl (rohes 1-Phenylbutadiin) wird sofort in 30 ml absolutem Methanol aufgenommen. Man setzt 0,2 g Kupfer(II)-chlorid und 3 ml Pyridin hinzu und leitet darauf 4–5 Stunden Sauerstoff ein. Das abgesaugte braunschwarze (teerartige) Rohprodukt wird mit ca. 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und säulenchromatographisch (150 ml Kieselgel 60; Benzin | Kp. 60–85 °C | /Benzol 2:1) aufgearbeitet. Es werden ca. 300 ml Eluat der ersten Substanz ($R_f=0,62$) aufgefangen, im Vakuum eingeeengt und aus Ethanol umkristallisiert.

Gelbe Nadeln, Schmp. 109–110 °C (Lit. [6]: 109,5 °C); Ausb.: 1,1–1,45 g (31–42 %, bezogen auf eingesetztes Benzoylacetone). – UV (MeCN): λ_{\max} (log ϵ) = 318 (4,44; 341,5 (4,53); 367 (4,53); 397 (4,33) nm. – ^{13}C -NMR (CDCl₃): δ = 63,7; 67,2; 74,4; 77,7 (C≡C); 120,5; 128,5; 130,0; 133,2 (Aromat) ppm.

Mono-thiophenoladditionsprodukte (4, 6, 8) (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Die aus 40 mg (1 mmol) Natriumhydroxid, 100 mg (0,91 mmol) Thiophenol und 5 ml absolutem Ethanol bereite Lösung wird zu einer Lösung von 1 mmol des jeweiligen Polyins in 20 ml absolutem Ethanol getropft. Die Reaktionszeit beträgt 3–4 Stunden (Überleiten von Argon); für **4**: Rückflußtemperatur; für **6** und **8**: 40–45 °C. Bereits nach wenigen Minuten fällt ein orangegelber Feststoff aus. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Einengen im Vakuum erfolgt säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel 60; Benzin | Kp. 60–85 °C | /Benzol 2:1): Die erste Sub-

stanzfront besteht aus wenig unumgesetztem Polyin (**1, 2, 3**), gefolgt von den Mono-additionsprodukten **4, 6** und **8**. Die dritte Eluatfront liefert die mitgebildeten Bis-additionsprodukte **5, 7** und **9**.

(Z)-1,4-Diphenyl-1-phenylthio-but-1-en-3-in (4)

Hellgelbe breite Nadeln; Schmp. 99 °C (Ethylacetat); Ausbeute: 200 mg (64 %); mitgebildetes Bis-additionsprodukt **5** nur in Spuren. – UV (MeCN):

λ_{\max} (log ϵ) = 226 (4,41); 290 (4,37); 325 (4,40) nm. – MS (70 eV): m/z = 312 (31 %, M⁺); 191 (64 %, [M-C₆H₅CS]⁺); 121 (100 %, [C₆H₅CS]⁺); 77 (47 %, [C₆H₅]⁺). – ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 6,32 (s; 1H; CH-C≡C); 7,01–7,74 (m; 15H; Aromat) ppm.

C ₂₂ H ₁₆ S	Ber.	C 84,57	H 5,12	S 10,26
(312,4)	Gef.	C 83,38	H 5,18	S 10,18

(Z)-1,6-Diphenyl-1-phenylthio-hex-1-en-3,5-diin (6)

Hellgelbe kurze Nadeln; Schmp. 101–102 °C (n-Hexan/Benzol, 4:1); Ausbeute: 214 mg (63,5 %); mitgebildetes Bis-additionsprodukt **7**: 68 mg (10 %). – UV (MeCN): λ_{\max} (log ϵ) = 233 (4,48); 263 (4,41); 348 (4,40); 370 (4,30): – MS (14 eV): m/z = 336 (59 %, M⁺); 259 (34 %, [M-C₆H₅]⁺); 226 (100 %, [M-C₆H₅SH]⁺); 77 (93 %, [C₆H₅]⁺). – ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 6,16 (s; 1H; CH-C≡C); 7,06–7,51 (m; 15H; Aromat) ppm

C ₂₄ H ₁₆ S	Ber.	C 85,67	H 4,76	S 9,53
(336,5)	Gef.	C 84,49	H 4,90	S 9,55

(Z)-1,8-Diphenyl-1-phenylthio-oct-1-en-3,5,7-triin (8)

Gelb-beige kurze Nadeln; Schmp. 121–124 °C (n-Hexan/Benzol 3:1); Ausbeute: 198 mg (55 %); mitgebildetes Bis-additionsprodukt **9**: 99 mg (21 %). – UV: λ_{\max} (log ϵ) = 254 (4,70); 284 (4,63); 361 (4,47); 385 (4,45) nm. – MS (14 eV): m/z = 360 (100 %, M⁺); 282 (8 %, [M-C₆H₅]⁺); 250 (29 %, [M-C₆H₅S]⁺); 77 (29 %, [C₆H₅]⁺). – ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 6,08 (s; 1H; CH-C≡C); 7,09–7,53 (m; 15H; Aromat) ppm.

C ₂₆ H ₁₆ S	Ber.	C 86,63	H 4,47	S 8,89
(360,4)	Gef.	C 85,31	H 4,46	S 8,62

Bis-thiophenoladditionsprodukte (5, 7, 9) (allgemeine Arbeitsvorschrift)

Die Lösung aus 100 mg (2,5 mmol) Natriumhydroxid und 220 mg (2 mmol) Thiophenol in 5 ml absolutem Ethanol wird zu einer Lösung von 1 mmol des Polyins in 20 ml absolutem Ethanol unter Inertgasschutz getropft. Die Reaktionszeit beträgt 6 Stunden; für **5**: Rückflußtemperatur; für **7** und **9** bei 50–60 °C. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeeengt und danach säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel 60; Benzin Kp. 60–85 °C/Benzol 2:1), wobei die erste Fraktion geringe Mengen nichtumgesetztes Polyin enthält.

(Z,Z)-1,4-Diphenyl-1,4-bis(phenylthio)buta-1,3-dien (5)

Gelbe Nadeln; Schmp. 184 °C (Ethylacetat); Ausbeute: 245 mg (58 %). – UV (MeCN): λ_{\max} (log ϵ) = 231,5 (4,44); 285 (4,22); 365 (4,49) nm. – MS (70 eV): m/z = 422 (1 %, M⁺); 313 (32 %, [M-C₆H₅S]⁺); 204 (31 %, [M-2C₆H₅S]⁺); 121 (100 %, [C₆H₅CS]⁺); 77 (64 %, [C₆H₅]⁺). – ^1H -NMR

(CDCl₃): δ = 6,29 (s; 2H; 2CH-C≡C); 7,05 – 7,75 (m; 20H; Aromat) ppm.

C ₂₈ H ₂₂ S ₂	Ber.	C 79,58	H 5,20	S 15,17
(422,6)	Gef.	C 79,57	H 5,37	S 13,98

(Z,Z)-1,6-Diphenyl-1,6-bis(phenylthio)hexa-1,5-dien-3-in (7)

Gelbe Nadeln; Schmp. 168 – 170 °C (n-Hexan/Benzol 4:1); Ausbeute: 273 mg (61 %). – UV (MeCN): λ_{max} (log ε) = 232 (4,49); 372 (4,45) nm. – MS (70 eV): m/z = 446 (7 %; M⁺); 337 (23 %; [M-C₆H₅S]⁺); 303 (26 %; [M-C₆H₅S-H₂S]⁺); 260 (49 %; [M-C₆H₅S-C₆H₅]⁺); 226 (100 %; [M-C₆H₅S-C₆H₅-H₂S]⁺); 109 (47 %; [C₆H₅S]⁺); 77 (54 %; [C₆H₅]⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,30 (s; 2H; 2CH-C≡C); 7,16 – 7,58 (m; 20H; Aromat) ppm.

C ₃₀ H ₂₂ S ₂	Ber.	C 80,68	H 4,91	S 14,36
(446,6)	Gef.	C 79,93	H 5,18	S 13,96

(Z,Z)-1,8-Diphenyl-1,8-bis(phenylthio)octa-1,7-dien-3,5-diin (9)

Orange gelbe kurze Nadeln; Schmp. 169 – 172 °C (n-Hexan/Benzol 4:1); Ausbeute: 305 mg (65 %). – UV (MeCN): λ_{max} (log ε) = 246 (4,51); 382 (4,48) nm. – MS (14 eV): m/z = 470 (100 %; M⁺); 359 (51 %; [M-C₆H₅-H₂S]⁺); 250 (30 %; [M-C₆H₅S-C₆H₅-H₂S]⁺); 77 (26 %; [C₆H₅]⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,16 (s; 2H; 2CH-C≡C); 7,07 – 7,47 (m; 20H; Aromat) ppm.

C ₃₂ H ₂₂ S ₂	Ber.	C 81,17	H 4,67	S 13,62
(470,6)	Gef.	C 81,77	H 4,70	S 12,51

Literatur

[1] Vgl. dazu Übersichten in:

- H.G. Viehe (Ed.): Chemistry of Acetylenes, M. Dekker, New York 1969;
- S. Patai (Ed.): The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1978; speziell Kapitel 13 (W.D. Huntsman) und 19 (J.I. Dickstein, S.I. Müller);
- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. V/2 a (Ed.: E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977; speziell S. 913 ff: Methoden zur Herstellung und Umwandlung von konjugierten Di- und Polyinen (U. Niederball).

[2] Vgl.

- H.G. Viehe in Ref. [1 a], S. 267 (Addition von Methanthiol an Deca-2,4,6,8-tetraen);
- F. Bohlmann, C. Arndt, J. Starmich: Tetrahedron Lett. **1963**, 1605;
- W. Schroth, H. Langguth, F. Billig: Z. Chem. **5** (1965) 352;
- A.N. Volkov; Y.M. Skvortsov, I.I. Danda, M.F. Shostakowski: Zh. Org. Khim. **6** (1967) 897;
- I.L. Mikhelashvili, E.N. Prileshaeva: Zh. Org. Khim. **10** (1974) 2524;
- B.S. Thyagarajan, R.A. Chandler: J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1990**, 328;

g) Zur Methanol-Addition an Polyine, s. F. Bohlmann, H.G. Viehe: Chem. Ber. **88** (1955) 1017.

[3] Vgl. dazu:

- W. Schroth, J. Peschel, A. Zschunke: Z. Chem. **9** (1969) 108, 110, 143;
- Zusammenfassung in W. Schroth: Khim. Gheterotsikl. Soedin. **1985**, 1443; speziell 1461.

[4] Vgl.

- W. Schroth, F. Billig, G. Reinholdt: Angew. Chem. **79** (1967) 685; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6** (1967) 698;
- Zu einer ersten NMR-spektroskopischen Analyse der Vorstufen s. auch R. Radeglia, H. Poleschner, W. Schroth: Z. Naturforsch. **43b** (1988) 605.

[5] Vgl. dazu

- F. Bohlmann, K.-M. Kleine: Chem. Ber. **98** (1965) 3081; F. Bohlmann, E. Bresinsky: Chem. Ber. **100** (1967) 107;
- J.T. Mortensen, J.S. Sørensen, N.A. Sørensen: Acta Chem. Scand. **18** (1964) 2392;
- Zur Bezeichnung „Thiarubridines“: R.A. Norton, A.J. Finlayson, G.H.N. Towers: Phytochem. **24** (1985) 356; G.H.N. Towers, Z. Abramowski, A.J. Finlayson, A. Zucconi: Planta Med. **1985**, 225.

[6] F. Bohlmann, P. Herbst, H. Gleinig: Chem. Ber. **94** (1961) 948.

[7] W.N. Andrijewski, J.L. Kotljarskij, M.S. Schwarzenberg: Izv. Acad. Nauk SSSR **1966**, 882.

[8] E. Hintzsche, W. Schroth: Veröffentlichung im anderen Zusammenhang.

[9] M.T. Hearn: Org. Magn. Reson. **9** (1977) 141.

[10] P.E. Hansen, O.K. Poulsen, A. Berg: Org. Magn. Reson. **7** (1975) 405.

[11] L.B. Krivkin, V.V. Sherbakov, G.A. Kalabin: Zh. Org. Khim. **23** (1987) 2070.

[12] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984.

[13] D.F. Ewing: Org. Magn. Reson. **12** (1979) 499.

[14] K. Bachmann, W. von Philipsborn: Org. Magn. Reson. **8** (1976) 648.

[15] R.V. Dubs, W. von Philipsborn: Org. Magn. Reson. **12** (1979) 326.

[16] U. Vogeli, W. von Philipsborn: Org. Magn. Reson. **7** (1975) 617.

[17] I. Bernardi, A. Magini, N.D. Epiotis, J.R. Larson, S. Shaik: J. Am. Chem. Soc. **99** (1977), 7465.

[18] K.E. Schulte, J. Reisch, L. Hörner: Chem. Ber. **95** (1962) 1943.

[19] J.W. Armitage, N. Entwistle, E.R.H. Jones, M.C. Whiting: J. Chem. Soc. [London] **1954**, 147.

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Schroth
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Organische Chemie
Weinbergweg 16
O-4050 Halle (Saale), Bundesrepublik Deutschland