

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SYNTHESEN VON ARYLTHIOETHERN DURCH RADIKALISCHE ADDITION VON ARYLMERCAPTANEN AN ARYLETHINVERBINDUNGEN

O. Nuyken<sup>a</sup>; F. Siebzehnrübl<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, Bayreuth <sup>b</sup> Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, TU München, Garching

**To cite this Article** Nuyken, O. and Siebzehnrübl, F.(1988) 'SYNTHESEN VON ARYLTHIOETHERN DURCH RADIKALISCHE ADDITION VON ARYLMERCAPTANEN AN ARYLETHINVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 35: 1, 47 — 53

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808079363

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079363>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# SYNTHESEN VON ARYLTHIOETHERN DURCH RADIKALISCHE ADDITION VON ARYLMERCAPTANEN AN ARYLETHINVERBINDUNGEN

O. NUYKEN<sup>1</sup> und F. SIEBZEHRÜBL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, D-8580 Bayreuth*

<sup>2</sup> *Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, TU München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching*

(Received February 13, 1987; in final form April 9, 1987)

This paper describes the radical addition of mercaptanes to arylethins, which leads to two different products. The monoaddition yields enolthioether,<sup>1,2,3</sup> which show a special cis and trans isomer ratio. A second addition of a mercaptane molecule to the monoadduct leads to an acetal-like dimercaptoether.<sup>4</sup> By radical addition of mercaptobenzene to ethinylbenzene, both products were observed.<sup>3</sup> The reactions between ethinylbenzene and 1,3-di-mercaptobenzene as well as between mercaptobenzene and 1,4-diethinylbenzene gave the monoaddition products only, the second addition could not be observed. The same behaviour shows the system of 1,4-diethinylbenzene and 2-mercaptanaphthalene.

The composition of the compounds and their cis-trans ratio were determined by n.m.r. and i.r. techniques, as well as by mass spectroscopy and elemental analysis.

Die radikalische Addition von Mercaptanen an Arylethine kann zu zwei verschiedenen Verbindungen führen. Bei der Monoaddition entstehen Enolthioether,<sup>1,2,3</sup> welche cis-trans-Isomerie aufweisen. Wiederholt sich der Anlagerungsschritt, so erhält man Mercaptale.<sup>4</sup>

Durch radikalische Addition von Mercaptobenzol an Phenylethin sind prinzipiell beide Produkte herstellbar.<sup>3</sup>

Im Gegensatz dazu wird bei der Addition von Phenylethin an 1,3-Dimercaptobenzol bzw. bei der Addition von Mercaptobenzol an 1,4-Diethinylbenzol jeweils nur das Monoadditionsprodukt erhalten. Ganz ähnlich verhält sich auch das System. 1,4-Diethinylbenzol und 2-Mercaptanaphthalin. Die entstehenden Verbindungen wurden mit den üblichen analytischen Methoden eindeutig charakterisiert. Speziell die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gestattete es auch die cis-trans-Isometrie der entstehenden Enolether näher zu untersuchen.

## EINLEITUNG

Während über die radikalische Addition von Arylmercaptanen an Alkene bereits zahlreiche Publikationen erschienen sind,<sup>2,5-12</sup> ist bisher über die analoge Reaktion von Mercaptanen an Dreifachbindungen nur wenig bekannt geworden.<sup>3,13-15</sup>

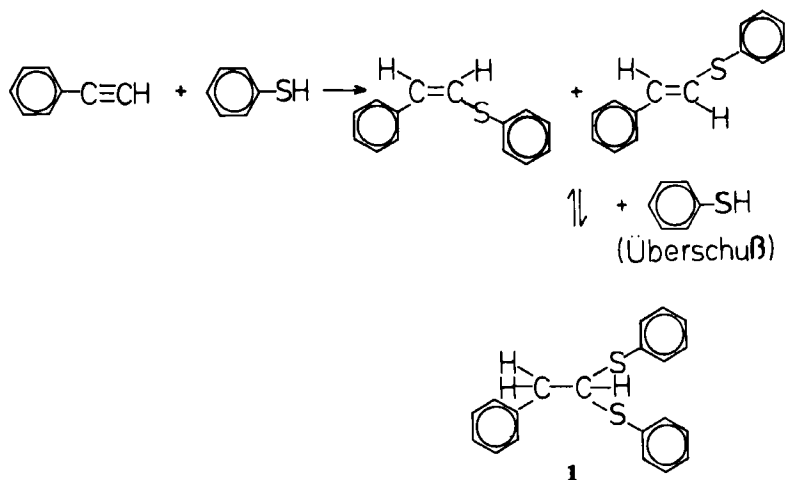
Die Addition von Mercaptanen an Dreifachbindungen führt primär zu Enolthioethern. Läuft die Reaktion dabei nach einem Radikalmechanismus ab, so entstehen anti-Markownikow-Produkte,<sup>1,2,3</sup> welche cis-trans-Isomerie aufweisen (Formelschema 1).

Bei einigen Mercaptanen erfolgt auch eine zweifache Anlagerung an die Dreifachbindung<sup>4</sup> (Formelschema 1).

Oswald und Griesbaum<sup>3</sup> untersuchten das Reaktionssystem Mercaptobenzol und Phenylethin und erhielten dabei das bei einer radikalischen Addition zu erwartende anti-Markownikow-Produkt, ein cis-trans-Isomerengemisch von 1-Phenyl-2-phenylthio-ethen. Ferner stellten sie eine starke Abhängigkeit der cis-trans-Isomerie vom eingesetzten Eduktverhältnis fest. Bei einem großen Überschuß an Mercaptobenzol entsteht überwiegend trans-1-Phenyl-2-phenylthio-ethen. Setzt man dagegen Phenylethin und Mercaptobenzol im Verhältnis 20:1 ein, so resultiert fast ausschließlich das cis-Produkt. Oswald und Griesbaum<sup>3</sup> postulierten ferner die Möglichkeit der zweifachen Anlagerung von Mercaptobenzol an Phenylethin.

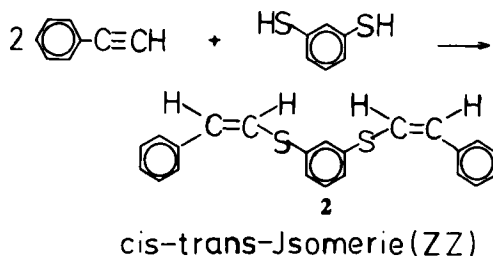
## ERGEBNISSE

Das Diadditionsprodukt **1** kann durch 15 stündiges Bestrahlen einer Lösung von Mercaptobenzol und Phenylethin (Verhältnis 22:1) mit UV-Licht hergestellt werden.



Aufgrund charakteristischer Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Dublett bei 3,10 ppm, Triplet bei 4,80 ppm) und im Massenspektrum (Molpeak 322) kann das isolierte und gereinigte Produkt eindeutig als 1-Phenyl-2,2-diphenylthio-ethan **1** identifiziert werden. Damit ist bewiesen, daß bei monofunktionellen Verbindungen der zweifache Anlagerungsschritt dann zur vorherrschenden Reaktion wird, wenn die Mercaptokomponente im großen Überschuß zugesetzt wird.

Bei Reaktionssystemen bifunktioneller Verbindungen wie Phenylethin und 1,3-Dimercaptobenzol sowie Mercaptobenzol und 1,4-Diethinylbenzol sind mehrere Analogien zur Addition von Mercaptobenzol an Phenylethin festzustellen: Beim Versetzen von Phenylethin mit 1,3-Dimercaptobenzol im Molverhältnis 2:1 in einem unpolaren Lösungsmittel beobachtet man eine spontane, radikalisch ablaufende Addition der Mercaptogruppen an die Dreifachbindung. Dabei ist es nicht notwendig, die Reaktionslösung mit UV-Licht zu bestrahlen.



Dabei erhält man ein Gemisch von 3 verschiedenen Isomeren (EE, EZ, ZZ).

Das entstandene Produkt kann aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [Dubletts von Vinylprotonen bei 6,30 ppm (cis-Isomerie) und 6,60 ppm (trans-Isomerie)] und des Massenspektrums (Molpeak 346) als 1,3-Bis(-2-styrylthio)-benzol **2** identifiziert werden. Damit steht fest, daß derartige Enolthioetherstrukturen nicht nur durch nukleophile Addition<sup>16,17</sup> zugänglich sind, sondern auch durch radikalische Anlagerungsreaktionen. Variation des Verhältnisses der Alkynylgruppe zur Mercaptangruppe liefert in der Tendenz das gleiche Ergebnis wie beim System Mercaptobenzol-Phenylethin.<sup>3</sup> Bei einem Überschuß Phenylethin erhält man hauptsächlich das entsprechende cis-Isomer. Wird dagegen 1,3-Dimercaptobenzol im Überschuß eingesetzt, wird überwiegend das trans-Produkt gebildet (Tabelle I).

TABELLE I

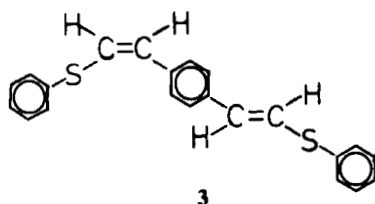
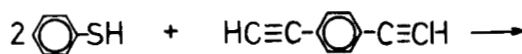
Verhältnis der cis-trans-Isomeren von **2** bei Variation der Verhältnisse der reaktiven Eduktgruppen, bestimmt aus  $^1\text{H-NMR}$  Messungen

Verhältnis $\text{C}\equiv\text{CH}:\text{SH}$	Anteil der cis-Vinylprotonen von <b>2</b>
1:22	<5%
1:10	16%
1:5	23%
1:3	32%
1:1	43%
5:1	75%
10:1	83%

Der Tabelle I ist zu entnehmen, daß sich das Verhältnis der cis-trans-Isomeren bei der Addition von 1,3-Dimercaptobenzol an Phenylethin durch Variation der eingesetzten Eduktmengen gezielt verändern läßt.

Versetzt man **2** mit einem 44 fachen Überschuß an Mercaptobenzol, so ist selbst nach längerer Bestrahlung mit UV-Licht das entsprechende Diadditionsprodukt nicht isolierbar.

Die Reaktion von Mercaptobenzol und 1,4-Diethinylbenzol (Molverhältnis 2:1) in Ether liefert das Monoadditionsprodukt **3**, welches auf der Basis der Ergebnisse des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums [Dubletts von Vinylprotonen bei 6,55 ppm (cis-Isomerie) und 6,85 ppm (trans-Isomerie)] und des Massenspektrums (Molpeak 346) als 1,4-Bis(-1-[2-phenylthio]-ethenyl)-benzol identifiziert werden konnte.



cis-trans-Isomerie (EZ)

**3** liegt in Form von **3** verschiedenen Isomeren vor (EE, EZ, ZZ). Auch bei diesem Reaktionssystem konnte eine Abhängigkeit der cis-trans-Isomerie vom Verhältnis der Konzentrationen der eingesetzten Edukte beobachtet werden (Tabelle II).

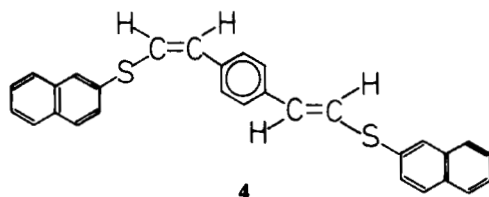
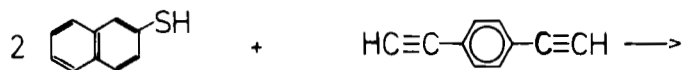
TABELLE II

Verhältnis der cis- und trans-Vinylprotonen von **3** in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis, bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen

Verhältnis C≡CH:SH	Anteil der cis-Vinylprotonen von <b>3</b>
1:12,6	5%
1: 6,8	15%
1: 3,3	25%
1:1	38%
2:1	67%
5:1	81%
10:1	90%

Ferner bleibt festzuhalten, daß auch bei einem hohen Überschuß an Mercaptobenzol in der Reaktionslösung kein Diadditionsprodukt nachweisbar ist.

Aus 1,4-Diethinylbenzol und der zweifachen Menge 2-Mercaptonaphthalin erhält man durch eine radikalische Monoadditionsreaktion 1,4-Bis(-[2-naphthylthio]-ethenyl)-benzol **4**.



cis-trans-Isomerie (EZ)

Aufgrund der Unlöslichkeit von **4** in gängigen Lösungsmitteln kann die cis-trans-Isomerie nicht näher untersucht werden. Aus den uns vorliegenden

analytischen Ergebnissen kann nicht auf das Vorhandensein einer zweifachen Mercaptoanlagerung an die Dreifachbindung geschlossen werden.

## DISKUSSION

Die radikalische Anlagerung von Arylmercaptanen an Arylethine gelingt spontan, d.h. ohne Bestrahlung mit UV-Licht oder Zugabe von Radikalbildnern. Die bei den dabei entstehenden Monoadditionsprodukten auftretende cis-trans-Isomerie kann über das Eduktverhältnis beeinflusst werden. Dieser cis-trans-Effekt wird auch dann beobachtet, wenn es sich bei einem der beiden Edukte um bifunktionelle Moleküle handelt. In diesem Fall scheint es nicht möglich zu sein, das entsprechende Diadditionsprodukt durch eine radikalische Anlagerung von Arylmercaptanen an die Dreifachbindung herzustellen. Die Ursache dafür könnte in der Sperrigkeit der anzulagernden Mercaptane liegen, was zu sterisch sehr ungünstigen Verbindungen führen würde.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*1-Phenyl-2,2-diphenylthio-ethan.* 0,47 g (4,6 mmol) Phenylethin und 10,72 g (97,3 mmol) Mercapto-*benzol* werden in einem 100 ml Kolben miteinander vermischt und 15 Stunden lang aus 10 cm Entfernung mit einer 300 W UV-Lampe bestrahlt. Dabei erhöht sich die Innentemperatur im Reaktionsgefäß auf 50°C. Danach versetzt man den Kolbeninhalt mit 40 ml 8%iger wäßriger Natronlauge und extrahiert mit 40 ml Ether. Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abrotieren des Lösungsmittels bleibt eine gelbliche, viskose Flüssigkeit zurück. Rekristallisation aus Ethanol ergibt **1** als blaßgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 48°C, welcher sich gut in Aceton, Benzol, Ether und *n*-Hexan löst.

*Ausbeute:* 0,93 g (63%, bezogen auf Phenylethin)

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-Aceton): δ(—CH<sub>2</sub>—) Δ 3,10 ppm (d)  
 δ(—CH) Δ 4,80 ppm (t)  
 δ(H<sub>Aromat</sub>) Δ 7,00–7,60 ppm (m)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ(—CH<sub>2</sub>—) Δ 42,30 ppm (t)  
 δ(—CH) Δ 59,50 ppm (d)  
 δ(H<sub>Aromat</sub>) Δ 124,70–133,80 ppm (m)

*IR:* 3020 cm<sup>-1</sup> (s) Δ =C—H-Streckschwingung  
 2990 cm<sup>-1</sup> (s) Δ —C—H-Streckschwingung  
 1405 cm<sup>-1</sup> (m) Δ —CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung  
 740 cm<sup>-1</sup> (s) Δ =C-Deformationsschwingung  
 (monosubstituiertes Benzol)

*Summenformel:* C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (322,49)

*Elementaranalyse:* Ber.: C = 74,49%    H = 5,63%  
 Gef.: C = 74,03%    H = 5,60%

*Molmasse:* 322 (M<sup>+</sup>, massenspektroskopisch)

*1,3-Bis(-2-styrylthio)-benzol:* 2,04 g (20 mmol) Phenylethin und 1,42 g (10 mmol) 1,3-Dimer-*captobenzol* [hergestellt nach F. Vögtle<sup>18</sup>] werden in einem 25 ml Kolben unter Rühren in 20 ml Ether

gelöst. Nach 30 min wird der Ether abrotiert und man erhält eine orangegelbe Substanz. Rekristallisation aus Ethanol liefert **2** als hellgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 106°C, der eine gute Löslichkeit in Benzol, Ether und Aceton aufweist.

*Ausbeute:* 1,42 g (41%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -Benzol):  $\delta(\text{H}_{\text{vinyl-cis}}) \triangleq 6,30 \text{ ppm (d), } J = 10 \text{ Hz}$   
 $\delta(\text{H}_{\text{vinyl-trans}}) \triangleq 6,60 \text{ ppm (d), } J = 17 \text{ Hz}$   
 $\delta(\text{H}_{\text{Aromat}}) \triangleq 7,05 - 7,90 \text{ ppm (m)}$

*IR:* 3020, 3005  $\text{cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C-H-Streckschwingung}$   
 1665  $\text{cm}^{-1}$  (w)  $\triangleq \text{—C=C-Streckschwingung}$   
 845  $\text{cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C-H-Deformationsschwingung}$   
 (1,3-disubstituiertes Benzol)  
 750  $\text{cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C-H-Deformationsschwingung}$   
 (monosubstituiertes Benzol)

*Summenformel:*  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{S}_2$  (346,52)

*Elementaranalyse:* Ber.: C = 76,25%    H = 5,23%  
 Gef.: C = 75,85%    H = 5,23%

*Molmasse:* 346 ( $\text{M}^+$ , massenspektroskopisch)

**1,4-Bis(-2-phenylthio-ethenyl)-benzol:** In einem 25 ml Kolben löst man unter Rühren in 20 ml Benzol 1,26 g (10 mmol) 1,4-Diethinylbenzol [hergestellt aus 1,4-Diethenylbenzol nach R. Deluchat<sup>19</sup>] sowie 2,20 g (20 mmol) Mercaptobenzol. Man rührt 2 h lang und entfernt anschließend das Lösungsmittel. Der Rückstand wird mit wenig Petrolether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält **3** als blaßgelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 121°C, der sich gut in Aceton und Benzol löst.

*Ausbeute:* 1,80 g (52%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_6$ -Aceton):  $\delta(\text{H}_{\text{vinyl-cis}}) \triangleq 6,55 \text{ ppm (d), } J = 10 \text{ Hz}$   
 $\delta(\text{H}_{\text{vinyl-trans}}) \triangleq 6,85 \text{ ppm (d), } J = 18 \text{ Hz}$   
 $\delta(\text{H}_{\text{Aromat}}) \triangleq 7,10 - 7,40 \text{ ppm (m)}$

*IR:* 3020  $\text{cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C-H-Streckschwingung}$   
 950  $\text{cm}^{-1}$  (m)  $\triangleq \text{=C-H-Deformationsschwingung}$   
 (1,2-disubstituiertes Ethen)  
 850  $\text{cm}^{-1}$  (w)  $\triangleq \text{=C-H-Deformationsschwingung}$   
 (1,4-disubstituiertes Benzol)  
 740  $\text{cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C-H-Deformationsschwingung}$   
 (monosubstituiertes Benzol)

*Summenformel:*  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{S}_2$  (346,52)

*Elementaranalyse:* Ber.: C = 76,25%    H = 5,23%  
 Gef.: C = 75,68%    H = 5,40%

*Molmasse:* 346 ( $\text{M}^+$ , massenspektroskopisch)

**1,4-Bis-[2(2-naphthylthio)-ethenyl]-benzol:** In einem 25 ml Kolben löst man unter Rühren in 20 ml Ether 0,76 g (6 mmol) 1,4-Diethinylbenzol und 1,92 g (12 mmol) 2-Mercaptonaphthalin. Nach 20 min wird das Lösungsmittel abrotiert und man erhält einen gelben Rückstand. Rekristallisation aus Toluol ergibt **4** als gelbbraunen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 174°C.

Ausbeute: 1,93 g (72%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $d_8$ -Toluol):  $\delta(\text{H-Vinyl}) \triangleq 6,40 \text{ ppm (d)}$   
 $\delta(\text{H-Aromat}) \triangleq 7,30\text{--}7,70 \text{ ppm (m)}$

IR:  $3050 \text{ cm}^{-1}$  (w)  $\triangleq \text{=C—H-Streckschwingung}$   
 $950 \text{ cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C—H-Deformationsschwingung}$   
 (1,2-disubstituiertes Ethen)  
 $830 \text{ cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C—H-Deformationsschwingung}$   
 (1,4-disubstituiertes Benzol)  
 $735, 705 \text{ cm}^{-1}$  (s)  $\triangleq \text{=C—H-Deformationsschwingung}$   
 (monosubstituiertes Benzol)

Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{S}_2$  (446,52)

Elementaranalyse: Ber.: C = 80,67%    H = 4,97%  
 Gef.: C = 80,89%    H = 4,98%

Molmasse 446 ( $\text{M}^+$ , massenspektroskopisch)

Bestimmung der cis-trans-Isomerie: Zur Identifizierung der Isomere eignet sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die jeweiligen Reaktionslösungen mit den unterschiedlichen Eduktverhältnissen wurden in  $d_6$ -Aceton oder  $d_6$ -Benzol gelöst und das Verhältnis der cis-trans-Isomere durch Messen der Integrale der Vinylprotonen ermittelt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. H. G. Schlee, Dissertation LMU München (1970).
2. K. Griesbaum, *Angew. Chem.*, **82**, 276 (1970).
3. A. A. Oswald, K. Griesbaum, B. E. Hudson und J. M. Bregman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2877 (1964).
4. A. T. Blomquist und J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, **23**, 551 (1958).
5. C. Sivertz, *J. Phys. Chem.*, **63**, 34 (1959).
6. T. Posner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **38**, 646 (1905).
7. A. A. Oswald, B. E. Hudson, G. Rogers und F. Noel, *J. Org. Chem.*, **27**, 2439 (1962).
8. A. A. Oswald, *J. Org. Chem.*, **25**, 467 (1960).
9. A. A. Oswald, K. Griesbaum, W. Thaler und B. E. Hudson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3897 (1962).
10. G. Giese und K. Jay, *Chem. Ber.*, **112**, 304 (1979).
11. O. Nuyken und M. Hofinger, *Polymer Bull.*, **4**, 335 (1981).
12. C. Walling und W. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 852 (1947).
13. E. J. Heiba und R. M. Dessau, *J. Org. Chem.*, **32**, 3837 (1967).
14. J. A. Kampmeier und G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2608 (1965).
15. E. Kobayashi, T. Ohashi und J. Furukawa, *Makromol. Chem.* **187**, 2525 (1986).
16. H. Staab und B. Dräger, *Chem. Ber.*, **105**, 2320 (1972).
17. C. Finzi, *Gaz. chim. it.*, **60**, 798 (1930).
18. F. Vögtle, R. G. Lichtenhaler und M. Zuber, *Chem. Ber.* **106**, 719 (1973).
19. R. Deluchat, *Ann. de Chim.*, **11**, 247 (1934).