

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>

REAKTIONEN VON PERCHLORBUTADIEN MIT DITHIOLEN

Cemil Ibiş^{a,b}, Çiçdem Gürün^b

^a Ingeniurfakültät der Universität Istanbul, Avcılar-Istanbul, Türkei ^b (Tübitak) Das Forschungsinstitut Fachbereich Chemie, Gebze-Kocaeli, Türkei

To cite this Article Ibiş, Cemil and Gürün, Çiçdem(1992) 'REAKTIONEN VON PERCHLORBUTADIEN MIT DITHIOLEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 72: 1, 225 — 228

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031555

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031555>

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.

REAKTIONEN VON PERCHLORBUTADIEN MIT DITHIOLEN

CEMIL IBIŞ^{a,b} und ÇİĞDEM GÜRÜN^b

^aIngeniurfakültät der Universität Istanbul, Avcılar-Istanbul, Türkei und ^b(Tübitak)
Das Forschungsinstitut Fachbereich Chemie, Gebze-Kocaeli, Türkei

(Received May 13, 1992, in final form June 23, 1992)

Compounds **3a**, **3b**, **4a**, **5a** and have been obtained from hexachlorobutadiene (**1**) and dithiolates in aqueous ethanol solutions at room temperature. Compound **3a** gives a sulfoxide compound **6a** and a sulfone compound **7a** with 3-chloroperbenzoic acid in chloroform.

Key words: Sulphoxide; sulfone; thioether; disulfide; 1,3-propanedithiols; 1,6-hexanedithiols; hexachlorobutadien-1,3.

Bekannt sind Reaktionen von Hexachlorbutadien-1,3 mit Nucleophilen (wie $C_2H_5O^-$, RS^- und $:N-$), die zu einem Austausch von bis zu vier Chloratomen führen sollen.

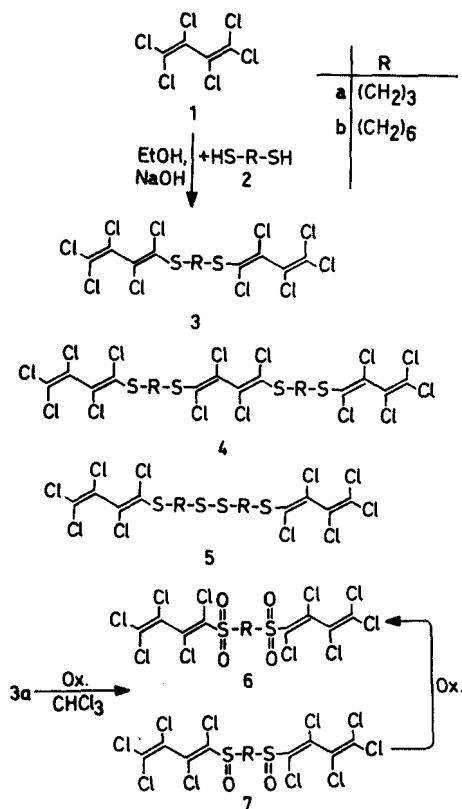
So läßt es sich mit Ethylat in Ethanol in 1-Ethoxypentachlorbutadien überführen.¹ Die thermisch katalytische Abspaltung von Ethylchlorid aus 1-Ethoxypentachlorbutadien liefert, Perchlorcyclobutenon, dessen Hydrolyse einen Weg zur Quadersäure eröffnet.² Später wurde auch die Reaktion mit aliphatischen Thiolen in alkoholischer Natronlauge untersucht. Mit Morpholin gelang es sogar neben einem Monosubstitutionsprodukt ein Trisubstitutionsprodukt darzustellen.^{3,4} In einem amerikanischen Patent wird die Darstellung eines tetrakis-methylthiosubstituierten Dichlorbutadiens mit Methanthiol und Kalilauge beansprucht.⁵ Mit unseren vorigen Untersuchungen haben wir berichtet, daß aus Verbindung **1** (in DMSO und EtOH) mit Thiolaten Bis(thio)-, Tris(thio)-, Tetrakis(thio)- und Pentakis(thio)butadien ergeben.⁶ In dieser Arbeit haben wir als Ziel festgestellt, mit Hilfe unserer vorigen Ergebnissen, die Reaktionen von Hexachlorbutadien mit verschiedenen Dithiolen zu untersuchen. Am Ende dieser Arbeit haben wir einige noch nicht bekannte Thioether und Disulfide aus **1** mit verschiedenen Dithiolen dargestellt und charakterisiert.

Bei der Einwirkung von 2 Mol Propandithiol oder Hexandithiol auf 1 Mol **1** in wäßrig-ethanolischer Natronlauge entstehen die öligen Substitutionsprodukte **3a**, **3b**, **4a**, **5a** und **5b**. Diese Verbindungen **3a**, **3b**, **4a**, **5a** und **5b** sind neue Produkte (Schema I).

Sämtliche Verbindungen **3a**, **4a**, **5a**, **3b** und **5b** sind je farblose Öle, die bei ihrem IR-Spektrum(Film) eine $C=C$ -Bande bei ca. $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ besitzen.

¹³C-NMR-Spektren von der Verbindung **3a** zeigen, daß zwei verschiedene CH_2 -gruppen existieren. Einen eindeutigen Beweis für Butadiengerüst liefert das ¹³C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, TMS int.) von **3a**. Dieses zeigt neben den Signalen für das Butadiengerüst bei 122.2, 124.4, 125.4 und 134.2 ppm auch weitere Signale für die Kohlenstoffatome der Methylengruppen bei 29.3 und 31.9 ppm.

Im ¹³C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, TMS int.) von **5a** treten für die Methylengruppen bei 28.2, 32.1 und 36.2 ppm charakteristische Signalen auf. Neben diesen



SCHEMA I

Signalen treten für die andere C-Atome, bei 121.7, 121.2, 124.8 und 132.8 ppm weitere Signale auf.

Vom Ethylthio-Verbindung ist bekannt, daß es mit 60-proz Peressigsäure sowohl zum Sulfoxid also auch zum Sulfon oxidiert.⁴ Mono(thio)- und Bis(thio)butadiene lassen sich mit 3-Chlorperbenzoesäure zu den Sulfoxiden oxidieren. Eine weitere Oxidation zum Sulfon tritt trotz Überschuß von Persäure nicht ein. Auffällig ist, daß die Oxidation von Trichlormono(4-chlorphenylthio)butadien mit Persäure bis zum Sulfon durchläuft.⁶⁻⁸

3a ergibt mit 4 Mol 3-Chlorperbenzoesäure in Chloroform bei Raumtemp. die Verbindungen 6a und 7a. Die Trennung der Verbindungen 6a und 7a gelingt chromatographisch auf Kieselgel mit Methylenchlorid. 7a liefert mit Persäure unter denselben Bedingungen Sulfon 6a. Die neue Verbindung 6a zeigt im IR-Spektrum eine charakteristische $>\text{SO}_2$ -Bande bei 1150 cm^{-1} 7a hingegen zeigt im IR-Spektrum eine typische $>\text{S}=\text{O}$ -Bande bei 1050 cm^{-1} .

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin-Elmer. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer AC 200L der Fa. Bruker. Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.063-0.20 mm (Fa. Merck),

der verwendete Petrolether hatte den Siedebereich 30–50°C. Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementar-Analyser.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Hexachlorbutadien (1) mit den Dithiolen 2a,b: Zu einer Lösung aus 1.00 g (mmol) **1** und jeweils angegebenen Menge Thiol **2** 40 ml Ethanol tropft man unter Rühren 2.0 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 20 (für **2b**), 120 (für **2a**) min bei Raumtemp. Nach Zugabe von 75 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert.

4,4'-Propylendithio-bis(1,2,3,4-tetrachlorbutadien-1,3) (3a), 4,4'-Tetradekamethylen-1,5,10,14-tetrathia-6,8-dien-bis(1,1,2,3,4-Pentachlor-butadien-1,3) (4a) und 8,8'-Dithiobis(5-thio-1,2,3,4-pentachlor-1,3-undekadien) (5a): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.83 g (7.66 mmol) Propandithiol. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Petrolether werden **3a**, **4a** und **5a** erhalten.

3a: Ausb. 0.55 g (26%) gelbes Öl. $R_f = 0.825$. IR(Film): $\tilde{\nu} = 2850, 2910, 2960$ (CH), 1545, 1600 cm^{-1} (C=C). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.3$ (t, 4 H, S—CH₂—CH₂—CH₂—S), 1.9–2.1 ppm (q, 2H, S—CH₂—CH₂—CH₂—S). ¹³C-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 122.2$ (C-1, C-13), 124.4 (C-2, C-12), 125.4 (C-3, C-11), 134.2 (C-4, C-10), 29.3 (C-7), 31.9 (C-6, C-8).

C₁₁H₆S₂Cl₁₀ (556.8) Ber. C 23.72 H 1.08

Gef. C 23.78 H 1.08

4a: Ausb. 0.10 g (3%) gelbes zähes Öl. $R_f = 0.700$. IR(Film): $\tilde{\nu} = 2850, 2910, 2960$ (C—H), 1545, 1600 cm^{-1} (C=C). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.3$ (t, 8 H, S—CH₂—CH₂—CH₂—S), 1.8–2.1 ppm (q, 4 H, 2 S—CH₂—CH₂—CH₂—S). ¹³C-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 121.5$ (C-1, C-22), 124.4 (C-2, C-21), 124.9 (C-3, C-20), 126.1 (C-11, C-12), 127.1 (C-4, C-19), 133.2 (C-10, C-13), 22.4 (C-6, C-17), 30.8 (C-7, C-16), 33.1 (C-8, C-15).

C₁₈H₁₂S₄Cl₁₄ (852.88) Ber. C 25.34 H 1.41

Gef. C 25.57 H 1.49

5a: Ausb. 0.45 g (18%) gelbes, zähes Öl. $R_f = 0.625$. IR(Film): $\tilde{\nu} = 2850, 2910, 2960$ (CH), 1545, 1600 cm^{-1} (C=C). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.6\text{--}3.4$ (m, 8 H), 1.8–2.2 ppm (m, 4 H). ¹³C-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 28.4$ (C-7, C-12), 32.1 (C-6, C-13), 36.2 ppm (C-8, C-11).

C₁₄H₁₂S₄Cl₁₀ (663.03) Ber. C 25.36 H 1.82

Gef. C 25.15 H 1.85

4,4'-Hexamethyldithio-bis(1,2,3,4-tetrachlorbutadien-1,3) (3b) und 11,11'-Dithiobis(5-thio-1,1,2,3,4-Pentachlor-1,3-undekadien) (5b): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.15 g (7.66 mmol) Hexanthiol. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Petrolether werden **3b** und **5b** erhalten.

3b: Ausb. 0.75 g (33%) gelbes Öl. IR(Film): $\tilde{\nu} = 2855, 2930$ (CH), 1550, 1600 cm^{-1} (C=C). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.6\text{--}3.2$ (m, 4 H, 2 S—CH₂), 1.1–1.8 ppm [m, 8 H, S—CH₂—(CH₂)₄—CH₂—S].

C₁₄H₁₂S₂Cl₁₀ (598.9) Ber. C 28.07 H 2.01

Gef. C 27.98 H 1.98

5b: Ausb. 0.60 g (21%) gelbes, zähes Öl. IR(Film): $\tilde{\nu} = 2855, 2930$ (C—H), 1540, 1600 cm^{-1} (C=C). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.4\text{--}3.2$ (m, 8 H, 4 SCH₂), 1.2–1.8 ppm [m, 16 H, 2 S—CH₂—(CH₂)₄—CH₂—S].

C₂₀H₂₄S₄Cl₁₀ (747.2) Ber. C 32.14 H 3.23

Gef. C 31.96 H 3.48

4,4'-Propylendisulfonyl-bis(1,2,3,4-tetrachlorbutadien-1,3) (6a) und 4,4'-Propylendisulfinyl-bis(1,2,3,4-tetrachlorbutadien-1,3) (7a): Zu 0.50 g (0.89 mmol) **3a** in 15 ml Chloroform gibt man bei Raumtemp. 0.62 g (3.59 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Chloroform und läßt 24 h bei Raumtemp. stehen. Dann wird mit 2N NaHCO₃ und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und Chloroform i. Vak. abgezogen. Das erhaltene Kristalle wird Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20 mm) mit Methylenchlorid chromatographiert.

a) 0.2 g (36%) **6a**, farblose Kristalle vom Schmp. 126–128°C (aus Methanol). IR(KBr): $\tilde{\nu} = 2880, 2890, 2950, 2980, 3005$ (CH), 1570, 1620 (C=C), 1325, 1150, cm^{-1} (SO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.3$ (m, 4 H, S—CH₂—CH₂—CH₂—S), 1.9–2.1 ppm (m, 2 H, S—CH₂—CH₂—CH₂—S). ¹³C-

NMR(CDCl₃, TMS int.): δ = 122.2 (C-1, C-13), 124.2 (C-2, C-12), 125.3 (C-3, C-11), 134.2 (C-4, C-10), 29.3 (C-7), 31.9 (C-6, C-8).

C₁₁H₆S₂O₄Cl₁₀ (620.82) Ber. C 21.28 H 0.97

Gef. C 21.43 H 0.76

b) 0.25 g (47%) **7a**, farblose Kristalle vom Schmp. 106–108°C (aus Methanol). IR(KBr): $\bar{\nu}$ = 2880, 2890, 2950, 2980, 3005 (CH), 1570, 1618 (C=C), 1050 cm⁻¹ (S=O). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): δ = 2.8–3.3 (t, 4 H, S—CH₂—CH₂—CH₂—S), 1.9–2.1 ppm (m, 2H, S—CH₂CH₂—CH₂—S).

C₁₁H₆S₂O₂Cl₁₀ (588.82) Ber. C 22.43 H 1.02

Gef. C 22.65 H 1.12

Darstellung von **6a** aus **7a**: Zu 0.50 g (0.80 mmol) **7a** in 15 ml Chloroform gibt man bei Raumtemp. 0.43 g (2.54 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Chloroform und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Nach Waschen mit 2N NaHCO₃ und Wasser und Trocknen über Na₂SO₄ erhält man durch Eindampfen i. Vak. 0.46 g (87%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 126–128°C (aus Methanol). Identifizierung durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektrenvergleich mit aus **3a** erhaltenem **6a**.

LITERATUR

1. A. Roedig und P. Bernemann, *Liebigs Ann. Chem.*, **600**, 1 (1956).
2. G. Maahs, *Liebigs Ann. Chem.*, **686**, 55 (1965).
3. G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, **78**, 939 (1966).
4. G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, **78**, 927 (1966).
5. *Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone)*, US-Pat. 3021370 (13. Febr. 1962) [*Chem. Abstr.*, **57**, 6, 3293c (1962)].
6. A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
7. C. İbiş und Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, (im Druck).
8. C. İbiş, *Chim. Turc. Acta*, **11**, 253 (1983).