

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>

VON 1,3-DI-H-TETRACHLORBUTADIEN UND 2H-PENTACHLORBUTADIEN DARGESTELLTE NEUE THIOSUBSTITUIERTE BUTADIENE

Cemil İbiş^{a,b}, Çidem Sayıl^b

^a Ingenieurfakultät der Universität İstanbul, Avcılar-İstanbul, Türkei ^b Das Wissenschaftlich-Technische Forschungs-Institut Fachbereich Chemie, Gebze-Kocaeli, Türkei

To cite this Article İbiş, Cemil and Sayıl, Çidem(1994) 'VON 1,3-DI-H-TETRACHLORBUTADIEN UND 2H-PENTACHLORBUTADIEN DARGESTELLTE NEUE THIOSUBSTITUIERTE BUTADIENE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 86: 1, 55 — 59

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408018387

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408018387>

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.

VON 1,3-DI-H-TETRACHLORBUTADIEN UND 2H-PENTACHLORBUTADIEN DARGESTELLTE NEUE THIOSUBSTITUIERTE BUTADIENE

CEMIL İBIŞ†‡§ und ÇİĞDEM SAYIL§

*Ingenieurfakultät der Universität İstanbul,‡ Avcilar-İstanbul, Türkei und
Das Wissenschaftlich-Technische Forschungs-Institut Fachbereich Chemie,§
Gebze-Kocaeli, Türkei*

(Received November 23, 1993; in final form January 11, 1994)

Compounds **3a**, **4a**, **6a**, **5b**, **6b**, **3c**, **3d**, **3f**, and **5e**, have been obtained from 1,3-di-H-tetrachlorobutadiene **1** and thiolates in DMSO at room temperature. With the same conditions 2H-pentachlorobutadiene **7** and thiolates give compounds **8a**, **9a**, **8c**, **9c**, **8d**, **9d** and **9f**. Hexachlorobutene **10** with benzylthiolate forms compound **12** in DMSO. The reaction of compounds **3c** and **3d**, with 3-chloroperbenzoic acid forms sulfoxide compounds **13c** and **13d** in chloroform, respectively. The structure of the reaction products was established by spectroscopic techniques.

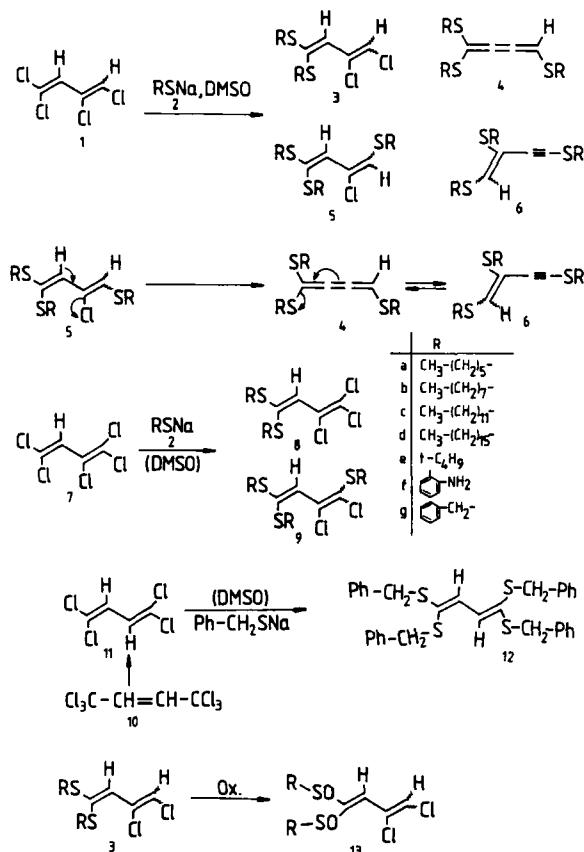
Key words: 1,3-Di-H-Tetrachlorobutadiene; 2H-pentachlorobutadiene; thiols; sulfoxide; thioether; bis-, tris- and tetrakis(organylthio)butadiens.

Die Verbindungen (mit Butadien und Butadienstruktur), die nach der Reaktion von Hexachlorbutene, Perchlorbutadien und Pentachlorbutadien mit Thiolaten entstehen, sind bekannt.^{1–3} Vor kurzer Zeit hat man einige bis(thio)- und tris (thio)-substituierte Butadienverbindungen in der Reaktion von Hexachlorbuten mit Thiolen in wäßriger-ethanolischer Natronlauge hergestellt.⁴ Auch die Reaktionen von Perchlorbutadien und Hexachlorbuten mit einigen Dithiolen wurden beschrieben.⁵ In dieser Arbeit untersuchen wir die Reaktionen von 1,3-Di-H-tetrachlorbutadien und 2H-Pentachlorbutadien mit aromatischen- und aliphatischen Thiolaten in DMSO.

Wir haben auf diese Weise noch nicht bekannte bis(thio)- und tris(thio)substituierte Butadiene dargestellt und diese neuen Verbindungen charakterisiert. Die Umsetzung der Verbindung **1**^{6,7} mit Thiolaten in DMSO liefert die neuen Verbindungen **3a**, **4a**, **6a**, **5b**, **6b**, **3c**, **3d**, **3f** und **5e**. Die Verbindungen der Serie 3 (also **3a**, **3c**, **3d**, **3f**) sind bis(thio)substituierte Verbindungen. Die Verbindung **4** entsteht, wie im Formelschema gezeigt wird, wahrscheinlich aus der Verbindung **5**. Die Verbindung **5** ist eine tris(thio)substituierte Verbindung. Die Verbindung **6a** entsteht wahrscheinlich aus der Verbindung **4a** (Schema I).

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **3** und **5** zeigen bei ca. $\delta = 6.7$ und 6.4 ppm für die Vinyl-H's zwei Singletts. Diese Ergebnisse beweisen die Erhaltung der Vinyl-H's von der Anfangsverbindung **1** in den thiosubstituierten Verbindungen **3** und **5**. In den obigen Reaktionen entstehen neben den Verbindungen **3** und **5** mit niedriger Ausbeute die Nebenprodukte **4** und **6**. Das IR-Spektrum der Verbindung **6a**, die eine Buteninverbindung ist, zeigt bei 2145 cm^{-1} eine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande. Das ¹H-NMR-Spektrum für die Vinyl-H der Verbindung **6a** zeigt bei $\delta = 6.3\text{ ppm}$ ein

†Korrespondenzautoren.



SCHEMA I

Singlett. Das IR-Spektrum von der Verbindung **4a** besitzt eine charakteristische ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) Trien-Bande.

Die Verbindung **7⁸** liefert mit Thiolaten in DMSO die Verbindungen **8a**, **9a**, **8c**, **9c**, **8d**, **9d** und **9f**. Die Verbindungen **9a**, **9c** und **8c** wurden vorher aus Hexachlorbuten hergestellt.⁴ Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **8** und **9** zeigen für Vinyl-H's bei ca. $\delta = 6.4$ ppm ein Singlett, d.h. das Vinyl-H der Verbindung **7** ist nach den Substitution-Reaktionen in DMSO erhalten geblieben. Die Synthese von 1,1,4,4-tetra(thio)substituierten Butadienen aus der Verbindung **10** haben wir bereits berichtet.⁴ Die Verbindung **10** liefert in DMSO mit Benzylthiolat über das Zwischenprodukt **11** die neue Verbindung **12**. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **12** zeigt für die Methylenwasserstoffe bei $\delta = 3.6-4.1$ ppm und für die aromatischen Wasserstoffe bei $\delta = 7.0-7.4$ ppm ein Multiplett und für die Vinyl-H's bei $\delta = 6.7$ ppm ein Singlett.

Die Verbindungen **3c** und **3d** liefern mit m-CPBS in Chloroform bei 0°C die Sulfoxidverbindungen **13c** und **13d**. Die Verbindungen **13c** und **13d** zeigen bei ca. 1050 cm^{-1} eine, $>\text{S}=\text{O}$ -Bande. Unter gleichen Bedingungen aber jetzt mit einem Überschuß von m-CPBS entstehen bei dieser Reaktion keine Sulfonverbindungen. Der Grund dafür ist der sterische Effekt der langkettigen Alkylgruppe.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin-Elmer. **$^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -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. **Dünnenschichtchromatographie:** Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F. **Elementaranalysen:** Carlo Erba 1106 Elemental-Analyser. **1,1,3,3,4,4-Hexachlor-1-butene ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2\text{H}$):** Nach Lit.¹⁰ durch Dimerisation von Trichlorethylen in Gegenwart von Dibenzoylperoxid. Ausb. ca. 60%, Sdp._{1,0}: 74°C (Lit.¹⁰ Sdp._{1,2}: 76°C). 1,1,1,4,4,4-Hexachlor-2-butene(**10**): Aus 1,1,1,4,4-Pentachlor-3-butene-2-ol und Phosphorpentachlorid nach Lit.⁹ Ausb.: 30–35%, Schmp. 81–82°C (Lit.⁹: 23.3%, Schmp. 82–83°C). 1,3-Di-H-tetrachlorbutadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2\text{H}$): Aus 1,1,3,3,4,4-Hexachlor-1-butene und Aluminium-Spänen (oder Zinkpulver) nach Lit.^{6,7}. Ausb.: 55–65%, Sdp._{1,2}: 65–69°C (Lit.^{6,7} 69%, Sdp._{1,2}: 67–71°C).

2H-Pentachlor butadien- $(\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2)$: Aus 1,1,3,3,4,4-Hexachlor-1-butene und Kaliumhydroxid nach Lit.⁸ Ausb.: 85%, Sdp._{1,2}: 75–80°C (Lit.⁸ 90%, Sdp._{1,2}: 79–80°C).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 1,2,4,4-Tetrachlor-1,3-butadien (1**) oder 1,1,2,4,4-Pentachlor-1,3-butadien (**7**) mit den Thiolaten **2a–f**:** Zu 2.0 g (10.42 mmol) **1** oder **7** in 15 ml DMSO werden bei Raumtemp. Natriumthiolat in 40 ml DMSO getropft. Man röhrt noch 15 min. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert.

1,2-Dichlor-4,4-bis(hexylthio)-1,3-butadien (3a**) und 1,1,4-Tris (hexylthio)-1-butene-3-in (**6a**):** Dargestellt nach der AAV aus **1** und 4.38 g (31.27 mmol) Hexanthiolat (**2a**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether/Tetrachlorkohlenstoff werden **3a** und **6a** erhalten.

3a: Ausb. 0.80 g (22%) schwach gelbes Öl.-IR (Film): $\nu = 2880, 2910, 2960 (\text{C—H}), 1580 \text{ cm}^{-1} (\text{C=C})$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.4$ ppm (s, 1 H, Vinyl-H), 6.7 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.6–3.0 (m, 4 H, 2 S— CH_2), 1.1–1.7 [m, 16 H, 2(CH_2)₄— CH_3], 0.8–1.1 (m, 6 H, 2 CH₃).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{S}_2$ (355.4) Ber. C 54.06 H 7.94
Gef. C 53.90 H 7.68

4a: Ausb. 0.30 g (7%) schwach gelbes Öl.-IR (Film): $\nu = 2880, 2910, 2960 (\text{C—H}), 1580 (\text{C=C}), 1080 \text{ cm}^{-1} (\text{C=C=C=C})$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.4$ ppm (s, 1 H Vinyl-H), 2.8–3.1 (m, 6 H, 3 S— CH_2), 1.1–1.7 [m, 24 H, 3(CH_2)₄— CH_3], 0.8–1.1 (m, 9 H, 3 CH₃).

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{S}_3$ (400.7) Ber. C 65.93 H 10.06
Gef. C 65.58 H 10.17

6a: Ausb. 0.75 g (18%) schwach gelbes Öl.-IR (Film): $\nu = 2880, 2910, 2960 (\text{C—H}), 1570 (\text{C=C}), 2135 \text{ cm}^{-1} (\text{C=C=C=C})$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.3$ ppm (s, 1 H, Vinyl-H), 2.7–3.0 (m, 6 H, 3 S— CH_2), 1.0–1.6 [m, 24 H, 3(CH_2)₄— CH_3], 0.8–1.0 (m, 9 H, 3 CH₃).

$\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{S}_3$ (400.7) Ber. C 65.93 H 10.06
Gef. C 65.58 H 10.17

2-Chlor-1,4,4-tris(octylthio)-1,3-butadien(5b**), und 1,1,4-Tris(octylthio)-1-butene-3-in (**6b**):** Dargestellt nach der AAV aus **1** und 5.2 g (31.26 mmol) Octanthiolat (**2b**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether werden **5b** und **6b** erhalten.

5b: Ausb. 1.3 g (24%) schwach gelbes Öl.-IR(Film): $\nu = 2860, 2960 (\text{C—H}), 1560 \text{ cm}^{-1} (\text{C=C})$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7$ (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.9–3.3 (m, 6 H, 3 S— CH_2 —), 0.7–1.8 [m, 45 H, 3 S— CH_2 —(CH_2)₆— CH_3].

$\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{ClS}_3$ (521.4) Ber. C 64.50 H 10.24
Gef. C 64.63 H 9.80

6b: Ausb. 0.85 g (17%) schwach gelbes Öl.-IR (Film): $\nu = 2860, 2940, 2960 (\text{C—H}), 1520, 1560 (\text{C=C}), 2140 \text{ cm}^{-1} (\text{C=C})$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.4$ (s, 1 H, Vinyl-H), 2.8–3.3 (m, 6 H, 3 S— CH_2 —), 0.7–1.8 (m, 45 H, 3 S— CH_2 —(CH_2)₆— CH_3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{S}_3$ (484.9) Ber. C 69.35 H 10.80
Gef. C 69.55 H 11.02

1,2-Dichlor-4,4-bis(dodecylthio)-1,3-butadien (3c): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 7.0 g (31.23 mmol) Dodecanthiolat (**2c**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether wird **3c** erhalten.

3c: Ausb. 1.1 g (20%) schwach gelbes, zähes Öl.-IR (Film): $\nu = 2860, 2930, 2960$ (C—H), 1560, 1610 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7$ (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.8–3.1 ppm (m, 4 H, 2 S—CH₂), 0.8–1.7 [m, 46 H, 2(CH₂)₁₀—CH₃].

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{S}_2$ (523.7) Ber. C 64.21 H 10.00

Gef. C 64.15 H 10.39

1,2-Dichlor-4,4-bis(hexadecylthio)-1,3-butadien (3d): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 8.8 g (31.26 mmol) Hexadecanthiolat (**2d**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether wird **3d** erhalten.

3d: Ausb. 1.8 g (27%) schwach gelbes, zähes Öl.-IR (Film): $\nu = 2850, 2920$ (C—H), 1560 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7$ (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H), 3.0–3.2 (m, 4 H, 2 S—CH₂) 0.8–1.8 (m, 62 H, 2 S—CH₂—(CH₂)₁₄—CH₃).

$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{S}_2$ (635.97) Ber. C 67.98 H 10.77

Gef. C 67.86 H 11.10

2-Chlor-1,4,4-tris(tert-Butylthio)-1,3 butadien (5e): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 3.5 g (31.19 mmol) t-Butanthiolat (**2e**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit n-Hexan wird **5e** erhalten.

5e: Ausb. 1.0 g (28%) schwach gelbes Öl.-IR (Film): $\nu = 2900, 2940, 2960, 2980, 3000$ (C—H), 1570 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7$ (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H), 1.2–1.7 (m, 27 H, 9 CH₃).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClS}_3$ (353.0) Ber. C 54.43 H 8.27

Gef. C 54.85 H 8.17

1,2-Dichlor-1,4,4-tris(hexylthio)-1,3-butadien (9a): Dargestellt nach der AAV aus **7** und 3.7 g (26.51 mmol) Hexanthiolat **2a**. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit n-Hexan wird **9a** erhalten. Ausb. 0.7 g (17%) gebes, zähes Öl(Lit.⁴: 20%). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

1,1,2-Trichlor-4,4-bis(dodecylthio)-1,3-butadien (8c) und 1,2-Dichlor-1,4,4-tris (dodecylthio)-1,3-butadien (9c): Dargestellt nach der AAV aus **7** und 5.9 g (26.51 mmol) Dodecanthiolat **2c**. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit n-Hexan werden **8c** und **9c** erhalten.

8c: Ausb. 0.8 g (16%) (Lit.⁴: 21%) gelbes, zähes Öl. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

9c: Ausb. 1.4 g (22%) (Lit.⁴: 19%) gelbes, zähes Öl. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

1,1,2-Trichlor-4,4-bis(hexadecylthio)-1,3-butadien (8d) und 1,2-Dichlor-1,4,4-tris (hexadecylthio)-1,3-butadien (9d): Dargestellt nach der AAV aus **7** und 7.4 g (26.51 mmol) Hexadecanthiolat (**2d**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit n-Hexan werden **8d** und **9d** erhalten.

8d: Ausb. 1.1 g (19%) gelbes Öl.IR (Film): $\nu = 2900, 2960, 3000$ (C—H), 1610, 1560 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.4$ (s, 1 H, Vinyl-H), 3.0–3.2 (m, 4 H, 2 S—CH₂), 0.8–1.8 [m, 62 H, 2 S—CH₂(CH₂)₁₄—CH₃].

$\text{C}_{36}\text{H}_{67}\text{S}_2\text{Cl}_3$ (670.42) Ber. C 64.49 H 10.07

Gef. C 64.19 H 9.92

9d: Ausb. 1.8 g (23%) gelbes, zähes Öl.-IR (Film): $\nu = 2900, 2970, 3000$ (C—H), 1600, 1570 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.) $\delta = 6.4$ (s, H, Vinyl-H), 2.8–3.2 (m, 6 H, 3 S—CH₂), 0.8–1.9 (m, 93 H, 3 S—CH₂(CH₂)₁₄—CH₃).

$\text{C}_{50}\text{H}_{100}\text{S}_3\text{Cl}_2$ (868.44) Ber. C 69.15 H 11.60

Gef. C 69.50 H 11.58

1,2-Dichlor-1,4,4-tris(2-aminophenylthio)-1,3-butadien (5f): Dargestellt nach der AAV **1** und 4.6 g (31.25 mmol) 2-Aminothiophenolat (**2f**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether wird **5f** erhalten.

5f: Ausb. 1.4 g (29%) gelbes, zähes Öl.-IR (Film): $\nu = 2830, 2860, 3010, 3035, 3200, 3390, 3440$ cm^{-1}

(C—H), 1560, 1610 (C=C).-¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 6.9–7.7 ppm (m, 12 H, Aromaten-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.7 (s, 1 H, = CH—SR), 4.1–4.9 (m, 6 H, 3 NH₂).

C₂₂H₁₉CIS, N₃ (457.0) Ber. C 57.81 H 4.19 N 9.19
Gef. C 57.40 H 3.94 N 8.82

1,1,2-Trichlor-4,4-bis(2-aminophenylthio)-1,3-butadien (8f). Dargestellt nach der AAV aus **1** und 5.20 g (35.34 mmol) 2-Aminothiophenolat (**2f**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Petrolether wird **8f** erhalten.

8f: Ausb. 1.2 g (34%) (Lit.⁴: 39%) gelbes, zähes Öl. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

1,1,4,4-Tetrakis(benzylthio)-1,3-butadien (12g). Zu 2.00 g (7.61 mmol) **10** in 10 ml DMSO werden bei Raumtemp. 5.56 g (38.00 mmol) Phenylmethanthiolat (**2g**) in 30 ml DMSO getropft. Man röhrt noch 15 min. Der nach Zugabe von 75 ml Wasser auftretende Niederschlag wird getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (53%) farblose Kristalle von Schmp. 82–84°C (aus Ethanol).-IR (KBr): ν = 2915, 2930, 2970, 3020, 3060, 3080 cm⁻¹ (C—H), 1595 (C=C).-¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7–7.4 (m, 20 H, Aromaten-H), 6.7 (s, 2 H, Vinyl-H), 3.6–4.1 (m, 8 H, 4—CH₂—).-¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 133 (s, nicht H-tragende aromatische Kohlenstoffe), 132, 129, 128 (Vinyl-H tragende aromatische Kohlenstoffe), 138 (=C ^s), 127 (=C—H), 38,39 (Methylengruppenkohlenstoffe).

C₃₂H₃₀S₄ (542.8) Ber. C 70.80 H 5.57
Gef. C 71.22 H 5.57

1,2-Dichlor-4,4-bis(dodecylsulfinyl)-1,3-butadien (13c). 2.0 g (3.81 mmol) **3c** in 30 ml Chloroform werden mit 2.63 g (15.24 mol) 3-Chlorperbenzoësäure in 20 ml Chloroform bei 0°C vermischt und 12 h bei dieser Temperatur stehengelassen. Dann wird mit 2 n NaOH und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Chloroform i. Vak. entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20 mm) mit Dichlormethan (Säule 4 × 50 cm) chromatographiert. Ausb. 1.5 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 89–90°C (aus Methanol).-IR (KBr): ν = 2900, 2960, 3000 (C—H), 1050 (>S=O), 1600 cm⁻¹ (C=C).-¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 6.7 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.7–3.0 (m, 4 H, 2 S—CH₂), 0.8–1.7 [m, 46 H, 2(CH₂)₁₀—CH₃].

C₂₈H₅₂Cl₂S₂O₂ (555.7) Ber. C 60.51 H 9.43
Gef. C 60.72 H 9.72

1,2-Dichlor-4,4-bis(hexadecylsulfinyl)-1,3-butadien (13d). Darstellung analog **13c** aus 2.0 g (3.14 mmol) **3d** und 2.17 g (12.57 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform in 12 h. Das ölige, farblose Rohprodukt wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20 mm, 4.5 × 50 cm) mit Dichlormethan/Ethylacetat (2:1) chromatographiert; farblose Kristalle vom Schmp. 96–98°C (aus Methanol).-IR (kRr): ν = 2850, 2920, 2960 (C—H), 1050 (>S=O), 1560 cm⁻¹ (C=C).-¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 6.6 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.3 (s, 1 H, Vinyl-H), 2.9–3.1 (m, 93 H, 3 S—CH₂—(CH₂)₁₄—CH₃).

C₃₆H₆₈Cl₂S₂O₂ (667.9) Ber. C 64.73 H 10.26
Gef. C 64.48 H 10.09

LITERATUR

1. A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
2. C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 1873.
3. C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, **1987**, 1009.
4. C. İbiş und Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 251 (1992).
5. C. İbiş und Ç. Gürün, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 225 (1992).
6. A. Roedig und R. Kloss, *Liebigs Ann. Chem.*, **612**, 1 (1958).
7. Yu.A. Ol'Dekop, R. V. Kaberdin, E. E. Buslovskaya und I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 691 (1979).
8. A. Roedig und R. Kloss, *Chem. Ber.*, **90**, 2902 (1957).
9. A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, *Chem. Ber.*, **110**, 1484 (1977).
10. Ch.E. Frank und A. U. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3283 (1950).