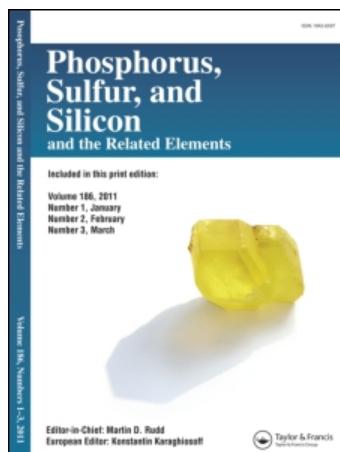


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

NEUE THIOETHER AUS 2-NITRO-PENTACHLOR-1, 3-BUTADIEN UND SULFONYL-UND SULFINYL-1, 3-BUTADIENE AUS TETRAKIS(ORGANYLTHIO)-UND TRIS(ORGANYLTHIO)-1, 3-BUTADIENEN

Cemil İlbib^{a,b}; F. Serpil Göksel^a

^a Ingenieurfakultät der Universität İstanbul, Avcılar-İstanbul, Türkiye ^b Tübitak-Marmara Forschungszentrum Forschungsinstitut für Grundwissenschaften Fachbereich Chemie, Gebze-Türkei

To cite this Article İlbib, Cemil and Göksel, F. Serpil(1994) 'NEUE THIOETHER AUS 2-NITRO-PENTACHLOR-1, 3-BUTADIEN UND SULFONYL-UND SULFINYL-1, 3-BUTADIENE AUS TETRAKIS(ORGANYLTHIO)-UND TRIS(ORGANYLTHIO)-1, 3-BUTADIENEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 97: 1, 165 – 171

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020739

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020739>

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.

NEUE THIOETHER AUS 2-NITRO-PENTACHLOR-1,3-BUTADIEN UND SULFONYL- UND SULFINYL-1,3-BUTADIENE AUS TETRAKIS(ORGANYLTHIO)- UND TRIS(ORGANYLTHIO)-1,3-BUTADIENEN

CEMIL İBİŞ*†‡ und F. SERPİL GÖKSEL†

†Ingenieurfakultät der Universität İstanbul, Avcılar-İstanbul, Türkei; ‡Tubitak-Marmara Forschungszentrum Forschungsinstitut für Grundwissenschaften Fachbereich Chemie, P.K. 21, 41470 Gebze-Türkei^{1,11}

(Received August 9, 1994; in final form September 15, 1994)

2-Nitropentachlorbutadiene (**1**) gives **3a–b**, **3d** and **4c** by the reaction with thiols in DMF containing triethylamine. **5a–b**, **6c** and **6d** are prepared by the reaction of compound **1** with thiols in EtOH containing sodium hydroxide. **7c** and **7d** are formed by the reaction of compound **1** with thiols in the absence of a solvent. Poly(thio)substituted compounds (**8**, **10**, **12**) have been oxidized by 3-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) in chloroform at 0°C. **9a**, **b** and **c** sulfonyl compounds have been obtained from **8a**, **b**, **c** and m-CPBA. Compound **13a** containing sulfone and sulfoxide groups was prepared from compound **12a** by oxidation under the same conditions. Sulfinyl compounds **10a**, **b**, **c** give compounds **11a**, **b**, **c** by reaction with m-CPBA.

Key words: 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene, thiols, mono-, bis-, tris-, tetrakis- and pentakis-(organylthio)butadienes, sulphoxide, sulfone.

Die Reaktionen der 2H- und 1H-Pentachlorbutadiene, der Hexachlorbutene, des Tetrachlorbutadiens und des Perchlorbutadiens mit Thiolaten in DMSO, DMF und EtOH,^{1–4} die Reaktionen des 2H-Pentachlorbutadiens und des Hexachlorbutens mit einigen Dithiolen,^{5,6} die Reaktionen von Perhalonitrodielen mit Thiolen zu mono(alkythio)substituierten Butadienverbindungen^{7,8} und die Reaktionen von Nitrodienen mit Aminen, aliphatischen Alkoholen O,S-, S,S- und N,S-Nucleophilen sind bekannt.^{9,10,11,12}

Vom Mono(ethylthio)butadien ist bekannt, dass es mit Péressigsäure oxidiert wird.¹³ Ebenso sind die Reaktionen von Tetrakis(thio)ethylen mit Trifluorperessigsäure in Methylchlorid bekannt.¹⁴ Vor einigen Jahren haben wir über die Umsetzung von Mono(thio)- und Bis(thio)butadien und Bis(thio)buten mit 3-Chlorperbenzoësäure (m-CPBS) in Chloroform berichtet.^{1,15}

Hier berichten wir über die Reaktionen von 2-Nitrodien mit aromatischen Thiolen in DMF (in Gegenwart von Triethylamin, TEA), in Ethanol (in Gegenwart von Natronlauge) sowie ohne Lösungsmittel. Die mono(thio)-, bis(thio)-, tris(thio)- und tetrakis(thio)substituierten Butadienverbindungen, die wir in dieser Arbeit erhalten haben, sind charakterisiert worden. Außerdem haben wir in dieser Arbeit einige weitere bisher noch nicht bekannte Sulfonyl- und Sulfinylverbindungen aus **8**, **10** und **12** mit m-CPBS dargestellt und charakterisiert.

Durch die Reaktionen von 2-Nitro-pentachlor-1,3-butadien in DMF in Gegenwart von TEA mit einigen aromatischen Thiolen (C_6H_5-SH , $p-CH_3-C_6H_4-SH$, $p-Cl-C_6H_4-SH$, 2-Naphthalenthiol) haben wir die tetrakis(thio)substituierten Butadienverbindungen **3a–b**, **3c** und die pentakis(thio)substituierten Verbindung **4c**

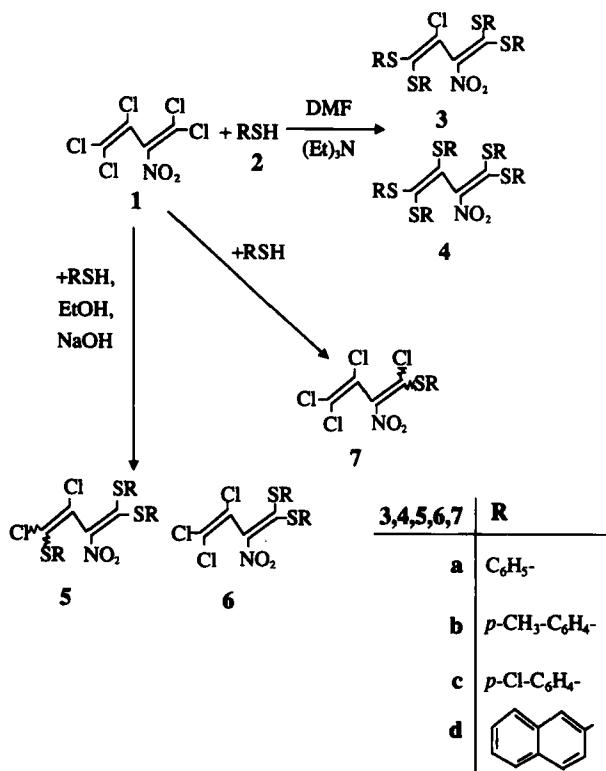
hergestellt. Es zeigt sich, dass trotz Überschuss an Thiol oft nur vier Chlorsubstituenten reagieren, wobei die Substitution an den Chloratomen der 1-C und 4-C Atome stattfindet. Nur die Verbindung **4c** entsteht aus der Substitution aller Chloratome des Nitrodiens. Wahrscheinlich ist der Grund dafür die verschiedene Reaktivität der Thiole.

Durch die Reaktion der Verbindung **1** in Ethanol in Gegenwart von Natronlauge mit Thiolen haben wir bis(thio)- und tris(thio)butadien Verbindungen **6,5** erhalten. Die Verbindungen **5a** und **5b** sind tris(thio)substituierte Butadienverbindungen. Hingegen sind die Verbindungen **6c** und **6d** bis(thio)substituierte Butadienverbindungen (Schema I).

Die Elementaranalysen und die MS-Spektren zeigen, daß die Verbindung **5** drei RS-Gruppen und die Verbindung **6** zwei RS-Gruppen tragen. Die NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen die erwarteten charakteristischen Signale. Die Verbindungen **5** und **6** haben mehr RS-Gruppen als die Verbindung **7**. Der Grund dafür ist, daß Thiolat ein starkeres Nucleophil ist als Thiol.

Wir haben durch die Reaktionen der Verbindung **1** mit den Verbindungen **2c** und **2d** mono(thio)substituierte Butadienverbindungen **7c** und **7d** erhalten. Das MS-Spektrum beweist, daß die Verbindung **7** nur eine RS-Gruppe trägt.

Wird die Verbindung **1** mit dem Thiol ohne Base in Reaktion gebracht, bildet sich trotz Überschuss an Thiol immer die monosubstituierte Verbindung **7**. Bedeutend schneller verlaufen die Reaktionen in Ethanol und DMF in Gegenwart einer Base.



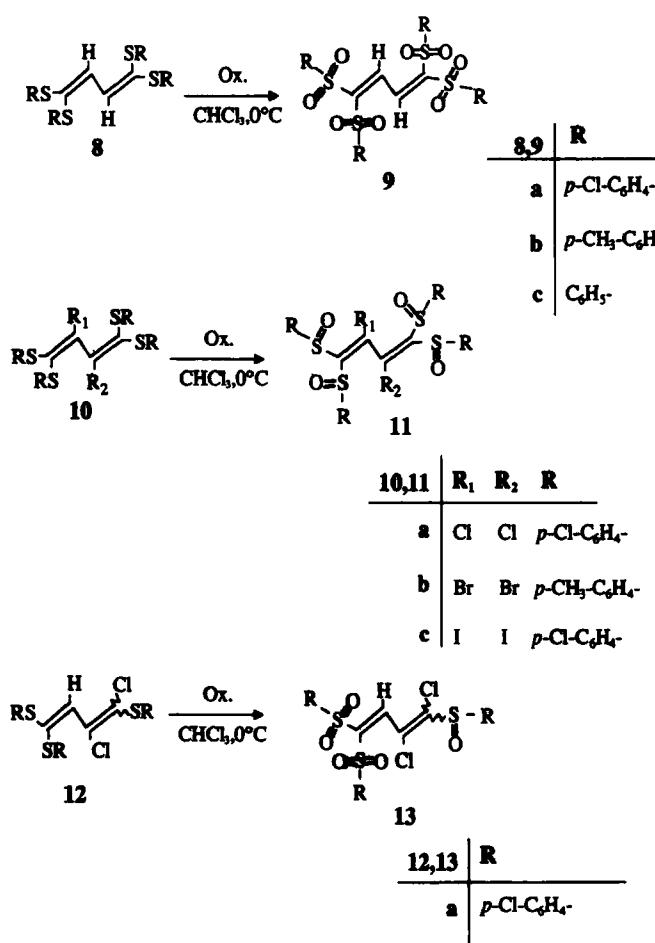
SCHEMA I

Wenn in den Reaktionen der Verbindung **1** mit aromatischen Thiolen TEA als Base benutzt wird, entstehen tetrakis(thio)- und pentakis(thio)substituierte Dienverbindungen.

Vom Ethyl(thio)butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CClSC}_2\text{H}_5$) ist bekannt, dass es mit Peressigsäure sowohl zum Sulfoxid als auch zum Sulfon oxidiert wird,¹³ während Tetrakis(thio)ethylene mit Perfluorperessigsäure bis zum Sulfon oxidiert wird.¹⁴ Es wurde bereits darüber berichtet, dass die Verbindung $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CHSR}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(4)$) mit m-CPBS bis zum Sulfon reagiert und die Oxidationen der Verbindungen $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CClSR}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CBr}=\text{CBrSR}$, $(\text{RS})_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2\text{H}$, $\text{RSClC}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CClSR}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(4)$) mit m-CPBS unter denselben Bedingungen auf der Stufe des Sulfoxids stehenbleiben.^{1,15}

Die Verbindungen **8**, **10** und **12** sind schon bekannt. Die Tetrakis(thio)butadiene **8a**, **b** und **c** ergeben mit m-CPBS in Chloroform die Sulfonylverbindungen **9a**, **b** und **c** (Schema II).

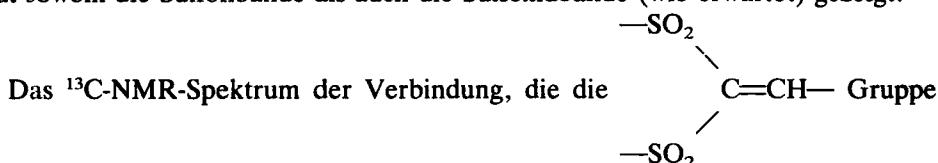
Die Verbindung **12a** ergibt mit m-CPBS in Chloroform **13a**, wobei die Oxidation des Schwefelatoms am C1 auf der Stufe des Sulfoxids stehenbleibt und die Oxidation



SCHEMA II

des Schwefelatoms am C4 bis zum Sulfon führt. Die Verbindungen **10a**, **b** und **c**, ergeben unter gleichen Bedingungen **11a**, **b** und **c**. Bei den Verbindungen **11a**, **b**, **c** bleibt die Oxidation der Schwefelatome auf der Stufe des Sulfoxids stehen. Wenn man einen Überschuß an m-CPBS nimmt, entstehen unter gleichen Reaktionsbedingungen (**8 → 9**, **10 → 11**, **12 → 13**) die Oxidationsprodukte **9**, **11** und **13**.

Früher haben wir berichtet, daß die Sulfoxidverbindungen bei der Oxidation der Verbindungen, die die (RS)ClC=CCl-Gruppe tragen, entstehen.¹ Das IR-Spektrum der Verbindung **13a**, die durch die Oxidation der Verbindung **12a** entsteht, hat sowohl die Sulfonbande als auch die Sulfoxidbande (wie erwartet) gezeigt.



trägt, zeigt für das C-Atom, an dem SO₂-Gruppen gebunden sind, bei $\delta = 158$ ppm ein Signal.⁶ Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **13a** hat für das C-Atom, an dem die SO₂-Gruppen gebunden sind, bei $\delta = 159$ ppm ein Signal gezeigt.

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 hat, den Siedebereich 30–50°C. Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elemental analyser. 2-Nitropentachlor-1,3-butadien: Aus 2H-Pentachlorbutadien und 58% HNO₃ nach Lit.¹⁶ Ausb. 45%, Sdp, 69–71°C (Lit.¹⁶ 43%, Sdp, 68–70°C). 2H-Pentachlorbutadien (Cl₂C=CH—CCl=CCl₂): Aus 1,1,3,3,4,4-Hexachlor-1-butene und Kaliumhydroxid nach Lit.¹⁷ Ausb.: 85%, Sdp₁₂ 75–80°C (Lit.¹⁷ 90%, Sdp₁₂ 79–80°C).

I) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitropentachlorbutadien mit den Thiolen 2a–d: Zu einer Lösung aus 1.0 g (3.68 mmol) **1** und der jeweils angegebenen Menge Thiol **2** in 40 ml DMF tropft man unter Röhren 3 ml Triethylamin (TEA) und röhrt noch 2 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird, wie jeweils angegeben, an Kieselgel chromatographiert.

II) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von **1 mit den Thiolen 2a–d:** Zu einer Lösung aus 1.0 g (3.68 mmol) **1** und der jeweils angegebenen Menge Thiol **2** in 30 ml Ethanol tropft man unter Röhren 2.0 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und röhrt 2 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

III) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitropentachlorbutadien-1,3 mit den Thiolen 2c, 2d: Zu 2.0 g (7.37 mmol) **1** wird bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Thiol **2** dazugegeben und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 75 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das erhaltene Öl wird kristallisiert.

2-Nitro-3-chlor-tetrakis(phenylthio)-1,3-butadien (3a): Dargestellt nach der AAV-I aus **1** und 2.0 g (18.42 mmol) Thiophenol (**2a**). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (1:1) chromatographiert.

3a: Ausb. 1.7 g (81%) gelbes, zähes Öl; —IR (Film): $\nu = 2880, 2920, 2960, 3040, 3060 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1520, 1560, 1600 (C=C), 1400, 1450, 1480 (C—NO₂); — ^1H -NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.0$ –7.8 ppm (m, 20 H, Aromaten-H). —MS: Molmasse 547.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{ClNO}_2$ (548.2) Ber. C 61.35 H 3.67 N 2.55
Gef. C 61.13 H 3.94 N 2.43

2-Nitro-3-chlor-tetrakis(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (3b): Dargestellt nach der AAV-I aus 1 und 2.3 g (18.42 mmol) 4-Methylthiophenol (2b). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (1:1) chromatographiert.

3b: Ausb. 1.2 g (52%) gelbe Kristalle vom Smp. 157–158°C (aus Ethanol);—IR (KBr): $\nu = 2920$, 3020, 3060, 3080 cm^{-1} (C—H), 1535, 1570 (C=C), 1295, 1395, 1485, 1510 (C—NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 6.9\text{--}7.4$ ppm (m, 16H, Aromaten-H), 2.4 (s, 12 H, 4 CH₃).

C₃₂H₂₈S₄ClNO₂ (622.3) Ber. C 61.76 H 4.53 N 2.25
Gef. C 61.69 H 4.88 N 2.11

2-Nitro-pentakis(4-chlorophenylthio)-1,3-butadien (4c): Dargestellt nach der AAV-I aus 1 und 2.66 g (18.42 mmol) 4-Chlorthiophenol (2c). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (1:1) chromatographiert.

4c: Ausb. 1.6 g (54%) gelbe Kristalle vom Smp. 122–124°C (aus Ethanol);—IR (KBr): $\nu = 2860$, 2920, 3060 cm^{-1} (C—H), 1540, 1580 (C=C), 1295, 1440, 1480, 1510 (C—NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.6$ ppm (m, 20H, Aromaten-H).—MS: Molmasse 810.

C₃₄H₂₀Cl₅S₅NO₂ (812.13) Ber. C 50.28 H 2.48 N 1.72
Gef. C 49.99 H 2.24 N 1.61

2-Nitro-3-chlor-tetrakis(2-naphthylthio)-1,3-butadien (3d): Dargestellt nach der AAV-I aus 1 und 2.95 g (18.42 mmol) 2-Naphthalinthiol (2d). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether chromatographiert.

3d: Ausb. 1.6 g (57%) gelbe Kristalle vom Smp. 184–186°C (aus Ethanol);—IR (KBr): $\nu = 3060$ (C—H), 1520, 1590 (C=C), 1280, 1300, 1490 (C—NO₂) cm^{-1} ;—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.1\text{--}8.0$ ppm (m, 28 H, Aromaten-H).—MS: Molmasse 766.

C₄₄H₂₈S₄ClNO₂ (766.423) Ber. C 68.95 H 3.68 N 1.82
Gef. C 69.20 H 3.90 N 1.68

2-Nitro-3,4,4-trichlor-bis(2-naphthylthio)-1,3-butadien (6d): Dargestellt nach der AAV-II aus 1 und 1.77 (11.05 mmol) 2-Naphthalinthiol (2d). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether chromatographiert.

6d: Ausb. 1.2 g (63%) gelbe Kristalle vom Smp. 165–166°C (aus Ethanol);—IR (KBr): $\nu = 1540$, 1600 cm^{-1} (C=C), 1290, 1470, 1505 (C—NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 6.9\text{--}7.9$ ppm (m, 14H, Aromaten-H).—MS: Molmasse 517.

C₁₄H₁₁S₂Cl₃NO₂ (518.87) Ber. C 55.55 H 2.71 N 2.69
Gef. C 55.16 H 2.68 N 2.40

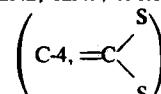
2-Nitro-3,4,4-trichlor-bis(4-chlorophenylthio)-1,3-butadien (6c): Dargestellt nach der AAV-II aus 1 und 3.2 g (22.11 mmol) 4-Chlorthiophenol (2c). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan chromatographiert.

6c: Ausb. 2.4 g (67%) gelbes, zähes Öl;—IR (Film): 1540, 1570 cm^{-1} (C=C), 1295, 1480, 1510 (C—NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 6.9\text{--}7.6$ (m, 8H, Aromaten-H);—¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 128.6, 128.9, 129.2, 129.4, 132.3, 134.8, 135.5, 136.6$ ppm (Vinyl-H tragende aromatische Kohlenstoffatome), 125, 127.3, 140.3, 141.6, 154.7, 158.6 (die anderen Kohlenstoffatome);—MS: Molmasse 485.

C₁₆H₁₄Cl₅S₂NO₂ (487.6) Ber. C 39.40 H 1.65 N 2.87
Gef. C 39.26 H 1.80 N 2.65

2-Nitro-3,4-dichlor-tris(phenylthio)-1,3-butadien (5a): Dargestellt nach der AAV-II aus 1 und 2.45 g (22.11 mmol) Thiophenol (2a). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (1:1) chromatographiert.

5a: Ausb. 1.6 g (44%) hellgelbe Kristalle vom Smp. 104–106°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1595 cm^{-1} (C=C), 1295, 1460, 1515 (C—NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 6.7\text{--}7.7$ ppm (m, 15H, Aromaten-H);—¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 128.2, 128.4, 128.7, 128.9, 129.2, 129.9, 131.8$,

133.9, 135.6 ppm (Vinyl-H tragende aromatische Kohlenstoffatome), 157.4 

;—MS: Molmasse 492.

$C_{22}H_{15}S_3ClNO_2$ (492.5) Ber. C 53.65 H 3.07 N 2.84
Gef. C 53.29 H 3.07 N 2.79

2-Nitro-3,4-dichlor-tris(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (5b): Dargestellt nach der AAV-II aus **1** und 2.75 g (22.11 mmol) 4-Methyl-thiophenol (**2b**). Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether chromatographiert.

5b: Ausb. 2.3 g (58%) gelbe Kristalle vom Smp. 165–167°C (aus Ethanol);—IR (KBr): ν = 1600, 1570 cm^{-1} (C=C), 1285, 1485, 1520 (C=NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 6.8–7.5 (m, 12H, Aromaten-H);—MS:Molmasse 532.

$C_{25}H_{21}S_3Cl_2NO_2$ (534.55) Ber. C 56.17 H 3.95 N 2.62
Gef. C 56.40 H 4.10 N 2.77

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-mono(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (7c): Dargestellt nach der AAV-III aus **1** und 1.0 g (7.37 mmol) 4-Chlorthiophenol (**2c**). Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus heißem Ethanol.

7c: Ausb. 2.2 g (79%) gelbe Kristalle vom Smp. 113–115°C (aus Ethanol);—IR (KBr): ν = 1565 cm^{-1} (C=C), 1295, 1310, 1535 (NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.1–7.5 ppm (m, 4H, Aromaten-H);—MS:Molmasse 377.

$C_{10}H_4S_2Cl_5NO_2$ (379.4) Ber. C 31.65 H 1.06 N 3.69
Gef. C 31.86 H 1.04 N 3.58

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-mono(2-naphthylthio)-1,3-butadien (7d): Dargestellt nach der AAV-III aus **1** und 1.18 (7.37 mmol) 2-Naphthalinthiol (**2d**). Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus heißem Ethanol.

7d: Ausb. 1.98 g (68%) gelbe Kristalle vom Smp. 120–122°C (aus Ethanol);—IR (KBr): ν = 1570 cm^{-1} (C=C), 1290, 1315, 1530 (NO₂);—¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.0–7.9 ppm (m, 7H, Aromaten-H).

$C_{11}H_7S_2Cl_4NO_2$ (395.0) Ber. C 42.56 H 1.78 N 3.54
Gef. C 42.39 H 1.80 N 3.42

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von **8, **10**, **11**, mit 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure:** Eine Lösung der Butadiene in 25 ml Chloroform werden bei 0°C mit einer Lösung von 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 25 ml Chloroform vermischt und 12 h bei dieser Temperatur stehengelassen. Dann wird mit 2 n NaOH und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Chloroform i.Vak. abgezogen. Das erhaltene gelbe Öl wird kristallisiert.

1,1,4,4-Tetrakis(4-chlorpenylsulfonyl)-1,3-butadien (9a): Aus 0.5 g (0.80 mmol) **8a** und 1.3 g (7.53 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach AAV. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus Ethanol/Chloroform. Ausb. 0.45 g (75%) gelbe, glänze Kristalle vom Smp. 189–191.5°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1560 cm^{-1} (C=C), 1322, 1146 (SO₂);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.9–7.3 (m, 18H, Aromaten-H + Vinyl-H);—MS:Molmasse 750.

$C_{38}H_{18}Cl_4S_4O_8$ (752.5) Ber. C 44.69 H 2.41 Cl 18.84 S 17.04
Gef. C 44.46 H 2.47 Cl 18.60 S 16.91

1,1,4,4-Tetrakis(4-methylphenylsulfonyl)-1,3-butadien (9b): Aus 0.5 g (0.9 mmol) **8b** und 1.3 g (7.53 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach der AAV. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus Ethanol/Chloroform. Ausb. 0.43 g (72%) gelbe, glänze Kristalle vom Smp. 184.5–186.5°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1580 cm^{-1} (C=C), 1323, 1149 (SO₂);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.3–6.2 (m, 18 H, Aromaten-H + Vinyl-H), 2.6–2.3 (m, 12H, CH₃).

$C_{32}H_{20}S_4O_8$ (670.8) Ber. C 57.29 H 4.50 S 19.11
Gef. C 57.03 H 4.36 S 19.20

1,1,4,4-Tetrakis(phenylsulfonyl)-1,3-butadien (9c): Aus 0.5 g (1.02 mmol) **8c** und 1.5 g (8.69 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach der AAV. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus Ethanol/Chloroform. Ausb. 0.47 g (75%) hellgelbe Kristalle vom Smp. 199.5–201.5°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1575 cm^{-1} (C=C), 1320, 1147 (SO₂);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.5–7.2 (m, 22 H, Aromaten-H + Vinyl-H).

$C_{28}H_{22}S_4O_8$ (614.7) Ber. C 54.70 H 3.60 S 20.86
Gef. C 54.67 H 3.64 S 20.74

1,2-Dichlor-1-(4-chlorphenylsulfinyl)-4,4-bis(4-chlorphenylsulfonyl)-1,3-butadien (13a): Aus 0.5 g (0.91 mmol) **12a** und 0.93 (5.39 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach der AAV. Das gelbe Öl kristallisiert aus Ethanol/Chloroform. Ausb. 0.46 g (81%) farblose Kristalle vom Smp. 203–204°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1560 cm⁻¹ (C=C), 1325, 1148 (SO₂), 1055 (SO);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.6–7.2 (m, 12 H, Aromaten-H), 6.5 (s, 1 H, Vinyl-H);—¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 159 ppm ;—MS: Molmasse 628.

$C_{22}H_{13}Cl_5S_3O_5$ (630.7) Ber. C 41.88 H 2.07 Cl 28.10 S 15.14
Gef. C 41.59 H 2.22 Cl 27.90 S 15.00

2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylsulfinyl)-1,3-butadiene (11a): Aus 0.3 g (0.43 mmol) **10a** und 0.6 g (3.47 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach der AAV. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert bei längerem Stehen im Tetrachlorkohlenstoff/Ethanol-Gemisch. Ausb. 0.23 g (70%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 152–154°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1563 cm⁻¹ (C=C), 1060 (SO);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.8–7.2 (m, 16 H, Aromaten-H);—MS: Molmasse 754.

$C_{28}H_{16}Cl_{16}S_4O_4$ (757.4) Ber. C 44.40 H 2.12 Cl 28.08 S 16.93
Gef. C 44.30 H 2.17 Cl 27.97 S 16.99

2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylsulfinyl)-1,3-butadiene (11b): Aus 0.38 g (0.48 mmol) **10b** und 0.67 g (3.88 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach der AAV. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert bei längerem Stehen im Ethanol/Methanol-Gemisch. Ausb. 0.32 g (78%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 156–158°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1575 cm⁻¹ (C=C), 1065 (SO);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.9–7.1 (m, 16 H, Aromaten-H).

$C_{28}H_{16}Br_2Cl_4S_4O_4$ (846.3) Ber. C 39.73 H 1.90 Br + Cl 35.63 S 15.15
Gef. C 39.82 H 1.86 Br + Cl 35.41 S 15.03

2,3-Diiod-1,1,4,4-tetrakis(4-chlorphenylsulfinyl)-1,3-butadiene (11c): Aus 0.5 g (0.57 mmol) **10c** und 0.79 g (4.57 mmol) 85 proz. 3-Chlorperbenzoësäure in 50 ml Chloroform nach der AAV.

Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert bei längerem Stehen im Ethanol/Methanol-Gemisch. Ausb. 0.47 g (80%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 157.5–159°C (aus Ethanol);—IR (KBr): 1580 cm⁻¹ (C=C), 1060 (SO);—¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 7.8–7.3 (m, 16 H, Aromaten-H).

$C_{28}H_{16}Cl_4I_2S_4O_4$ (940.3) Ber. C 35.76 H 1.71 Cl + I 42.07 S 13.63
Gef. C 35.67 H 1.79 Cl + I 41.87 S 13.53

LITERATUR

1. A. Roeding, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
2. C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1873 (1984).
3. C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1009 (1987).
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. C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 119 (1993).
7. C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.
8. V. I. Potkin, R. V. Kaberdin und Yu. A. Ol'dekop, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1976).
9. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin und I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1979).
10. Yu. A. Ol'dekop und R. V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
11. V. I. Potkin, *Ser. Khim. Navuk*, **1**, 65 (1991).
12. C. İbiş und Ç. Sayıl, "Synthetic Communications," im Druck.
13. G. Maahs und P. Hegerberg, *Angew. Chem.*, **78**, 939 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 895 (1966).
14. N. P. Petukhova, N. E. Dontsova, O. M. Sazonova und E. N. Prillezhaeva, *Ser. Khim.*, **11**, 2654 (1978); *C.A.*, **90**, 103552u (1979).
15. C. İbiş, *Chim. Acta Turc.*, **11**, 253 (1983).
16. Yu. A. Ol'dekop und R. V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.*, **12**, 2039 (1976).
17. A. Roeding und R. Kloss, *Chem. Ber.*, **90**, 2902 (1957).