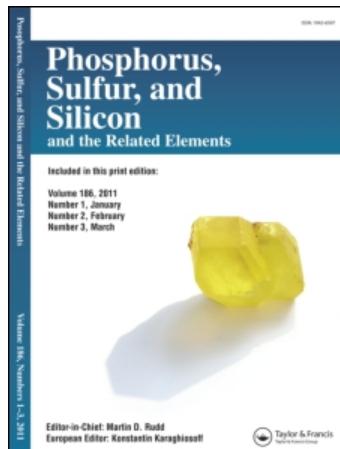


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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 HEXACHLORBUTEN MIT DITHIOLEN

Cemil Ibiş^{a,b}, Çiğdem Gürün^a

^a Ingenieurfakultät der Universität Istanbul, Türkei ^b (Tübitak) Das Wissenschaftlich-Technische Forschungsinstitut Fachbereich Chemie, Türkei

To cite this Article Ibiş, Cemil and Gürün, Ciğdem(1993) 'REAKTIONEN VON HEXACHLORBUTEN MIT DITHIOLEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 83: 1, 119 – 123

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034354

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034354>

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 HEXACHLORBUTEN MIT DITHIOLEN

CEMİL İBİŞ*†‡ und ÇİĞDEM GÜRÜN†

†*Ingenieurfakultät der Universität Istanbul, Avcılar-Istanbul, Türkei und*
‡(*Tübitak*) *Das Wissenschaftlich-Technische Forschungsinstitut Fachbereich*
Chemie, Gebze-Kocaeli, Türkei

(Received June 7, 1993; in final form July 14, 1993)

Compounds **4a**, **5a**, **6a**, **4b**, **5b**, **6b**, **4c**, **5c**, **6c** have been obtained from hexachlorobutene (**1**) or from pentachlorobutadiene **2** and dithiolates in aqueous ethanol solution at room temperature. By the reaction of **4a** and 8 moles of 3-chloroperbenzoic acid in chloroform sulfone compounds **7a** and **8a** are obtained. If 4 moles of 3-chloroperbenzoic acid are used at the same conditions a sulfoxide compound **9a** is obtained.

Key words: Hexachlorobutene; 2H-pentachlorobutadiene-1,3; 1,2-ethanedithiols; 1,3-propanedithiols; 1,6-hexanedithiols; thioether; sulphoxide; sulfone.

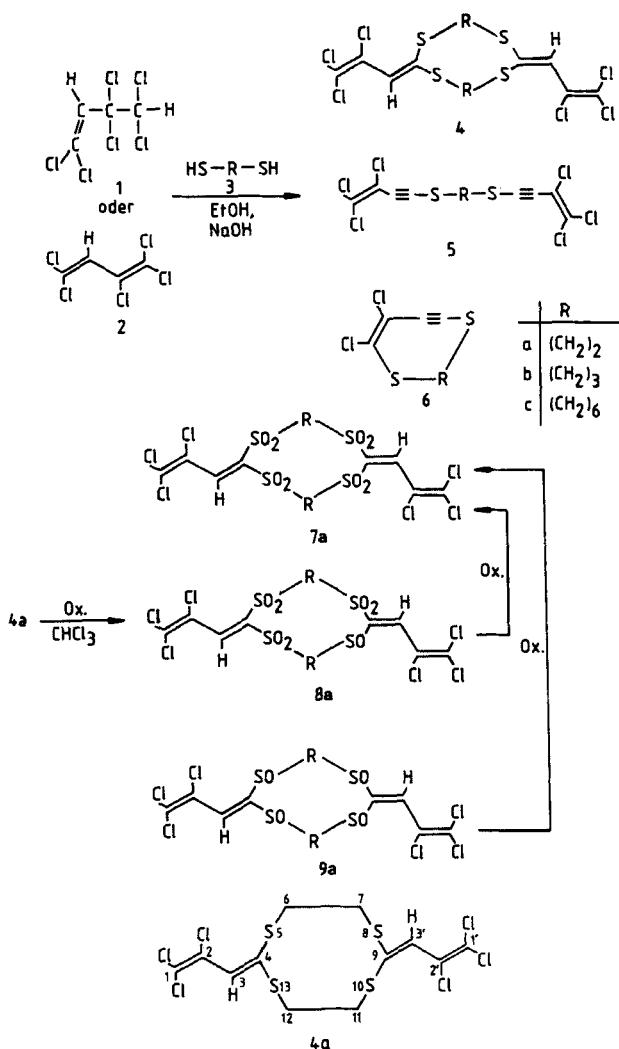
Vom Hexachlorbuten ist bekannt, daß es mit Thiolaten in wäßrigem Ethanol thio-substituierte Butin-, Butenin-, Butadien- und Butatrien-ähnliche Verbindungen liefert.^{1,2,3} In einem US-Patent wird berichtet, daß in der Reaktion von Hexachlorbutadien mit Methanthiol und KOH einige thiosubstituierte Verbindungen entstehen. Diese Verbindungen zeigen fungizide, insektizide, herbizide und nematozide Eigenschaften.⁴

Das Ziel dieser Arbeit war, die Reaktionen von **1** mit Dithiolen in alkoholischer Lösung zu untersuchen und die vorherigen Untersuchungen weiter zuführen.^{1–3}

Als Ergebnis haben wir festgestellt, daß die Verbindung **1** (oder **2**) mit der Verbindung **3** in einer gemeinsamen Reaktion ringförmige Verbindungen **4**, **6** und Diacetylen-Verbindungen **5** ergibt (Schema 1).

Daß sich die Verbindung **2** wie die Verbindung **1** verhält, ist der Beweis dafür, daß die Verbindung **1** über die Verbindung **2** in die Reaktion eintritt.

Die Verbindung **1**⁵ (oder **2**⁶) liefert mit Ethanthydrol und Natronlauge in Ethanol bei Raumtemperatur in 5 min. die Verbindung **4a**. Die Isolierung von **5a**⁷ (früher hat man **5a** durch Umsetzung von Perchlorbutenin mit Ethandithiolat hergestellt) neben **4a** zeigt an, daß die Erzeugung von **4a** aus der Verbindung **1** über **5a** stattfindet. Wenn zur Verbindung **5a** **3a** addiert wird, dann entsteht **4a**. Die Verbindung **4a** ist eine macrocyclische interessante Verbindung, die konjugierte Doppelbindungen enthält. **4a** ist vom Reaktionsgemisch mit Hilfe der Kolonnenchromatografie getrennt worden. Das mit 32% Ausbeute erzeugte **4a** ist durch Microanalyse, IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert worden. Die Verbindung **4a** ist in Lösungsmitteln wie Petrolether oder Chloroform sehr lange stabil. Wenn man das Lösungsmittel entfernt, dann wird das zunächst erhaltenen Öl in sehr kurzen Zeit kristallin. Dieser farblose kristallisierte Stoff verfärbt sich allmählich braun. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4a** zeigt bei $\delta = 6.5$ ppm für die Vinyl-H's ein charakteristisches Singlett. Dagegen zeigten die Methylengruppen bei $\delta = 3.2\text{--}3.5$ ppm ein Multiplett. Das ¹³C-NMR-Spektrum



SCHEMA 1

der Verbindung **4a** gibt bei $\delta = 128$ (C-1, C-1'), 116 (C-2, C-2'), 148 (C-4, C-9), 108 (C-3, C-3'), 35 (C-6, C-7), 39 ppm (C-11, C-12) Signale. Bei diesem symmetrischen Molekül erscheinen die Methylenkohlenstoffe unterschiedlich. Der Grund dafür ist, daß die Kohlenstoffatome C-6 und C-11 verschiedene Umgebungen haben, im Vergleich mit den Kohlenstoffatomen C-7 und C-12. Anders gesagt: Wenn wir die Struktur der Verbindung **4a** betrachten, können wir sehen, daß die C-Atome 6 und 12 bzw. 7 und 11 im Raum verschiedene Lagen haben und darum nichtäquivalent sind.

Die Erzeugung sowohl von Sulfoxid als auch von Sulfon in der Reaktion von Monoethylthiopentachlorbutadien mit 60-proz. Peressigsäure ist bekannt.⁸ Mono(thio)- und Bis(thio) substituierte Butadiene lassen sich mit 3-Chlorperben-

zoësäure (m-CPBS) zu den Sulfoxiden oxidieren. Trotz dem Überschuß von Persäure tritt eine weitere Oxidation zum Sulfon nicht ein. Es ist doch auffällig, daß die Oxidation von Trichlormonothiobutadien mit Persäure bis zum Sulfon durchläuft.^{1,9} Es ist bekannt, daß zwei Mol von Hexachlorbutadien und ein Mol von Propandithiol nach einer Reaktion ein Dithioverbindung [R—S—(CH₂)₃—S—R; R: Cl₂C=CCl—CCl=CCl—] geben. Diese Verbindung oxidiert mit m-CPBS sowohl zum Sulfoxid als auch zum Sulfon.¹⁰ In dieser Arbeit haben wir nur die Oxidation von **4a** mit m-CPBA beobachtet.

Die Verbindung **4a** gibt in CHCl₃ (bei 0°C) mit m-CPBS die Verbindungen **7a**, **8a** und **9a**. **8a** und **9a** liefern unter denselben Bedingungen **7a**. Das IR-Spektrum der Verbindung **7a** hat bei 1150 cm⁻¹ eine charakteristische Sulfon-Bande gezeigt. Daneben hat das IR-Spektrum der Verbindung **8a** sowohl Sulfonbande (bei 1150 cm⁻¹) (wie erwartet) als auch die Sulfoxidbande (1050 cm⁻¹) gezeigt. Das IR-Spektrum der Verbindung **9a** zeigt bei 1050 cm⁻¹ eine charakteristische Sulfoxid-Bande. Wenn das IR-Spektrum der Verbindung **9a** nur eine Sulfon-Bande oder eine Sulfon-Bande und daneben eine Sulfoxid-Bande zusammen gezeigt hätte, dann könnten wir von einigen anderen Isomeren der Verbindung **9a** sprechen. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **4a** gibt für die Methylengruppen bei δ 35 und 39 ppm zwei Peaks. Dagegen zeigen **7a** (bei δ = 48, 52 ppm) und **9a** (bei δ = 43, 45 ppm) die zwei Signale. Die neuen Signale der Methylgruppenkohlenstoffe sind um δ = 13–18 ppm gegen **4a** verschoben. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **4a** zeigt für den vinyl-H-tragenden Kohlenstoff bei δ = 108 ppm ein Signal. Die Werte für dasselbe Kohlenstoffatom sind für **7a** bei δ = 138 ppm, für **8a** bei δ = 137 ppm und für **9a** bei δ = 133 ppm.

Für den Kohlenstoff, an dem die Schwefelatome gebunden sind, zeigt das ¹³C-NMR Spektrum der Verbindung **4a** ein Signal bei δ = 148 ppm. Bei den Verbindungen **7a**, **8a** und **9a** gibt derselbe Kohlenstoff ein Signal bei ca. δ = 158 ppm. Wenn die NMR-Spektren von **4a** und von **7a**, **8a**, **9a** verglichen werden kann feststellen, daß die Signale der C-1 (C=CCl₂) und C-2 (=C—Cl) Kohlenstoffe fast beim gleichen δ-Wert auftreten. Die höchste Verschiebung des δ-Wert zeigt sich beim dritten Kohlenstoff (C-3) (δ fast 30 ppm). Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **4a** zeigt für die Vinyl-H bei δ = 6.6 ppm ein Singlett. Dagegen zeigen die Verbindungen **7a**, **8a** und **9a** ein Singlett für die Vinyl-H bei einem δ-Wert von 8.0 ppm.

1 und **3b** ergeben nach der Reaktion die Verbindungen **4b**, **5b** und **6b**. Aus **1** und **3c** entstehen **4c**, **5c** und **6c**. Die hergestellten Verbindungen **4b** und **4c**, die wie ein zähes Öl aussehen, zersetzen sich beim Stehen. Die Verbindung **5c** ist eine offenkettige Enin-Verbindung. **6c** ist eine ringförmige Enin-Verbindung. Das IR-Spektrum der Verbindung **5c** zeigt eine C≡C-Bande bei 2135 cm⁻¹. Die Verbindung **6c** zeigt eine charakteristische C≡C-Bande bei 2135 cm⁻¹.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin Elmer (Film oder KBr Pressling). ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer AC 200 L 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 F₂₅₄. Zur Elementaranalyse wurde im allgemeinen bei 20°C oder 60°C i.Vak. über P₂O₅ getrocknet. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementar-Analysen. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Büchi SMP 20-Apparatur.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Hexachlorbuten mit den Dithiolen 3a, 3b und 3c. Zu einer Lösung aus 2.0 g (2.61 mmol) 1 und der jeweils angegebenen Menge Thiol 3 in 40 ml Ethanol tropft man unter Röhren 2.0 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und röhrt noch 5–7 min bei Raumtemp. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert.

4,9-(5,8,10,13-Tetrathia)cyclodecenyldien-bis(1,1,2-trichlor-propen-1) 4a, 4,4'-Ethylendithiobis-(1,1,2-trichlor-1-but-en-3-in) 5a und 5,8-Dithia-1-cycloocten-3-in 6a. Dargestellt nach der AAV aus 1 (oder 2) und 1.434 g (15.22 mmol) Ethandithiol. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) werden 4a, 5a und 6a erhalten (mit Petrolether wird 4a getrennt und mit dem Gemisch von Petrolether/Dichlormethan (1:1) werden 5a und 6a getrennt).

4a: Ausb. 1.20 g (32%) gelbes, zähes Öl, das ungefähr nach 20–30 min kristallisiert (Schmp. 54–56°C). R_f : 0.4285. —IR: ν = 2860, 2920, 2960, 3030 cm^{-1} (C—H), 1520, 1560 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.6 (s, 2 H, 2 Vinyl-H), 3.2–3.6 (m, 8 H, 4 CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 128 (C-1, C-1'), 116 (C-2, C-2'), 108 (C-3, C-3'), 39, 35 (C-11, C-12, C-6, C-7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_4\text{Cl}_6$ (495.1) Ber. C 29.10 H 2.03%
Gef. C 28.89 H 1.97%

5a: Ausb. 0.32 g (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 87–88°C (aus Ethanol) (Lit. 7: 88°C) Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

6a: Ausb. 0.40 g (25%) gelbes, zähes Öl. —IR(Film): ν = 2860, 2920, 2960, 3030 cm^{-1} (C—H), 1550, 1570 (C=C), 2155 (C≡C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.2–3.6 ppm (m, 4 H, 2 CH_2).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{Cl}_2$ (211.1) Ber. C 34.13 H 1.90%
Gef. C 34.44 H 1.84%

4,10-(5,9,11,15-Tetrathia)cyclododecenyldien-bis(1,1,2-trichlor-propen-1) 4b, 4,4'-Propylenedithiobis-(1,1,2-trichlor-1-but-en-3-in) 5b und 5,9-Dithia-1-cyclononen-3-in 6b. Dargestellt nach der AAV aus 1 und 1.54 g (14.22 mmol) Propandithiol. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Petrolether/Kohlenstofftetrachlorid werden 4b, 5b und 6b erhalten.

4b: Ausb. 0.73 g (18%) gelbes Öl. R_f : 0.9090. —IR(Film): ν = 2860, 2930, 2970, 3040 cm^{-1} (C—H), 1580, 1610 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.4 (s, 2 H, 2 Vinyl-H), 2.7–3.6 (m, 8 H, 4 CH_2 , 2 S— CH_2 — CH_2 — CH_2 —S), 1.8–2.3 (m, 4 H, S— CH_2 — CH_2 —S).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_4\text{Cl}_6$ (523.2) Ber. C 32.13 H 2.69%
Gef. C 31.93 H 2.56%

5b: Ausb. 0.27 g (9%) gelbes, zähes Öl. R_f : 0.7954. —IR(Film): ν = 2860, 2930, 2970, 3040 cm^{-1} (C—H), 1570, 1600 (C=C), 2160 (C≡C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 2.6–3.3 (m, 4 H, S— CH_2 — CH_2 — CH_2 —S), 1.6–2.4 (m, 2 H, 2 S— CH_2 — CH_2 —S).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{S}_2\text{Cl}_6$ (415.0) Ber. C 31.83 H 1.45%
Gef. C 31.80 H 1.40%

6b: Ausb. 0.45 g (26%) gelbes, zähes Öl. R_f : 0.6818. —IR(Film): ν = 2860, 2930, 2970, 3040 (C—H), 1540, 1600 (C=C), 2160 cm^{-1} (C≡C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 2.5–3.2 (m, 4 H, S— CH_2 — CH_2 — CH_2 —S), 1.6–2.5 (m, 2 H, S— CH_2 — CH_2 — CH_2 —S).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$ (225.6) Ber. C 37.34 H 2.68%
Gef. C 37.07 H 2.56%

4,13-(5,12,14,21-Tetrathia)cyclohexicosenyldien-bis(1,1,2-trichlor-propen-1) 4c, 4,4'-Hexamethylendithiobis-(1,1,2-Trichlor-1-but-en-3-in) 5c und 5,12-Dithia-1-cyclododecen-3-in 6c. Dargestellt nach der AAV aus 1 und 1.15 g (7.69 mmol) Hexanthiol. Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Petrolether/Kohlenstofftetrachlorid werden 4c, 5c und 6c erhalten.

4c: Ausb. 0.50 g (11%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): ν = 2750, 2930 cm^{-1} (C—H), 1550, 1575 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.4 (s, 2 H, 2 Vinyl-H), 2.2–2.8 (m, 8 H, 4 S— CH_2), 1.2–1.8 [m, 16 H, 2 S— CH_2 —(CH_2)₄— CH_2 —S].

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{C}_{16}$ (607.4) Ber. C 39.54 H 4.31%
Gef. C 39.44 H 4.20%

5c: Ausb. 0.65 g (19%) gelbes, zähes Öl. —IR (Film): $\nu = 2850, 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1550, 1580 (C=C), 2150 (C≡C). —¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.4\text{--}3.1$ [m, 4 H, 2 S—CH₂], 1.0–1.8 [m, 8 H, S—CH₂—(CH₂)₄—CH₂—S].

C₁₄H₁₂S₂Cl₆ (457.09) Ber. C 36.78 H 2.64%
Gef. C 36.60 H 2.93%

6c: Ausb. 0.85 g (42%) gelbes, zähes Öl. —IR (Film): $\nu = 2755, 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1550, 1570 (C=C), 2150 (C≡C). —¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.3\text{--}3.0$ [m, 4 H, 2 S—CH₂], 1.1–1.8 [m, 8 H, S—CH₂—(CH₂)₄—CH₂—S].

C₁₀H₁₂S₂Cl₂ (267.24) Ber. C 44.94 H 4.52%
Gef. C 44.74 H 4.80%

4,9-(5,8,10,13-Tetrasulfonyl)cyclodecenyldien-bis(1,1,2-trichlor-1-propen-1) 7a, 4,9-(5,8,10-Trisulfonyl-13 sulfinyl)cyclodecenyldien-bis(1,1,2-trichlor-propen-1) 8a: 1 g (2.0 mmol) **4a** in 25 ml Chloroform werden mit 2.78 g (16.1 mmol) 3-Chlorperbenzoësäure in 25 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 Ethylacetat (Säule, 4 × 40 cm) chromatographiert.

a) 0.6 g (48%) **7a**, farblose Kristalle vom Schmp. 194.5–196.5°C (aus Methanol). —IR (KBr): $\nu = 2880, 2930, 2960, 3040 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1520, 1560 (C=C), 1150 (>SO₂). —¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 3.2\text{--}4.0$ [m, 8 H, 4—CH₂—], 8.0 [s, 2 H, Vinyl-H]. ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 48, 52$ (C-6, C-7, C-11, C-12), 138 (C-3, C-3'), 134 (C-1, C-1'), 124 (C-2, C-2'), 158 (C-4, C-9). MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): m/z = 620 (M⁺).

C₁₂H₁₀S₄Cl₆O₈ (623.17) Ber. C 23.12 H 1.61%
Gef. C 23.20 H 1.68%

b) 0.37 g (30%) **8a**, farblose Kristalle vom Schmp. 174.5–176.5°C (aus Methanol). —IR (KBr): $\nu = 2860, 2930, 2960, 3040 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1580, 1600 (C=C), 1150 (>SO₂), 1050 (>SO). —¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 3.3\text{--}4.0$ [m, 8 H, 4—CH₂—], 8.0 [s, 2 H, Vinyl-H]. ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 48, 51$ (C-6, C-7, C-11, C-12), 137 (C-3, C-3'), 134 (C-1, C-1'), 124 (C-2, C-2'), 158 (C-4, C-9). MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): m/z = 604 (M⁺).

C₁₂H₁₀S₄Cl₆O₇ (607.179) Ber. C 23.73 H 1.66%
Gef. C 23.70 H 1.74%

4,9-(5,8,10,13-Tetrasulfinyl)cyclodecenyldien-bis(1,1,2-trichlor-1-propen-1) 9a: 1 g (2.0 mmol) **4a** in 25 ml Chloroform werden mit 1.4 g (8.0 mmol) 3-Chlorperbenzoësäure in 25 ml Chloroform bei 0°C vermischt und 12 h bei dieser Temperatur stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **7a, 8a** angegeben. Das gelbe Öl kristallisiert aus Methanol beim Anreiben. Der Niederschlag wird abgesaugt und säulenchromatographisch gereinigt; Elutionsmittel: Ethylacetat; Ausb. 0.8 g (71%) **9a** farblose Kristalle vom Schmp. 107–109°C (aus Methanol). —IR (KBr): $\nu = 2860, 2930, 2960, 3040 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1580, 1600 (C=C), 1050 (>SO). —¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.9$ [s, 2 H, Vinyl-H], 3.6–3.9 [m, 8 H, 4—CH₂—]. ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 43, 45$ (C-6, C-7, C-11, C-12), 133 (C-3, C-3'), 134 (C-1, C-1'), 124 (C-2, C-2'), 156 (C-4, C-9).

C₁₂H₁₀S₄Cl₆O₄ (559.182) Ber. C 25.77 H 1.80%
Gef. C 25.49 H 1.63%

LITERATUR

1. A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
2. C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1873 (1984).
3. C. İbiş und Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 251 (1992).
4. Diamond Alkali Company (Er. H. Bluestone), US-Pat. 3021370 (13, Febr. 1962) [*Chem. Abstr.*, **57**, 3293c (1962)].
5. Ch. E. Frank und A. U. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3283 (1950).
6. F. Kaufler, *Liebigs Ann. Chem.*, **433**, 48 (1923).
7. A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, *Chem. Ber.*, **110**, 1484 (1977).
8. G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, **78**, 939 (1966), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 895 (1966).
9. C. İbiş, *Chim. Turc. Acta.*, **11**, 253 (1983).
10. C. İbiş und Ç. Gürün, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 225 (1992).