

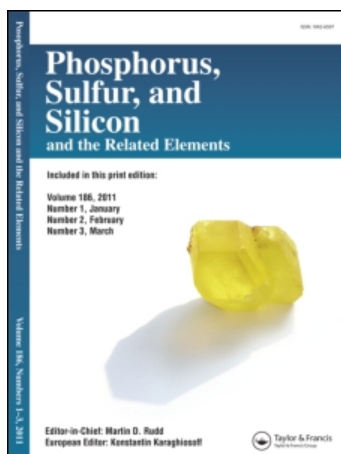
This article was downloaded by:

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 OFFENKETTIGE ODER CYCLISCHE THIOETHER MIT DIEN-, TETRAEN-UND HEXAENSTRUKTUR AUS HEXACHLORBUTADIEN

Cemil Ibiş^{ab}, F. Serpil Göksel^a, Çiğdem Sayıl^b

^a Ingenieur fakultät der Universität Istanbul, Avcılar-Istanbul, Türkei ^b Das Wissenschaftlich-Technische Forschungsinstitut Fachbereich Chemie, Gebze-Kocaeli, Türkei

To cite this Article Ibiş, Cemil, Göksel, F. Serpil and Sayıl, Çiğdem (1995) 'NEUE OFFENKETTIGE ODER CYCLISCHE THIOETHER MIT DIEN-, TETRAEN-UND HEXAENSTRUKTUR AUS HEXACHLORBUTADIEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 107: 1, 227 – 233

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027938

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027938>

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 OFFENKETTIGE ODER CYCLISCHE THIOETHER MIT DIEN-, TETRAEN- UND HEXAENSTRUKTUR AUS HEXACHLORBUTADIEN

CEMİL İBİŞ*,†,‡ F. SERPİL GÖKSEL† und ÇİĞDEM SAYIL‡

† *Ingenieur fakultät der Universität İstanbul, Avcılar-İstanbul, Türkei;*

‡ *Das Wissenschaftlich-Technische Forschungsinstitut Fachbereich Chemie,
Gebze-Kocaeli, Türkei*

(Received June 1, 1995; in final form July 27, 1995)

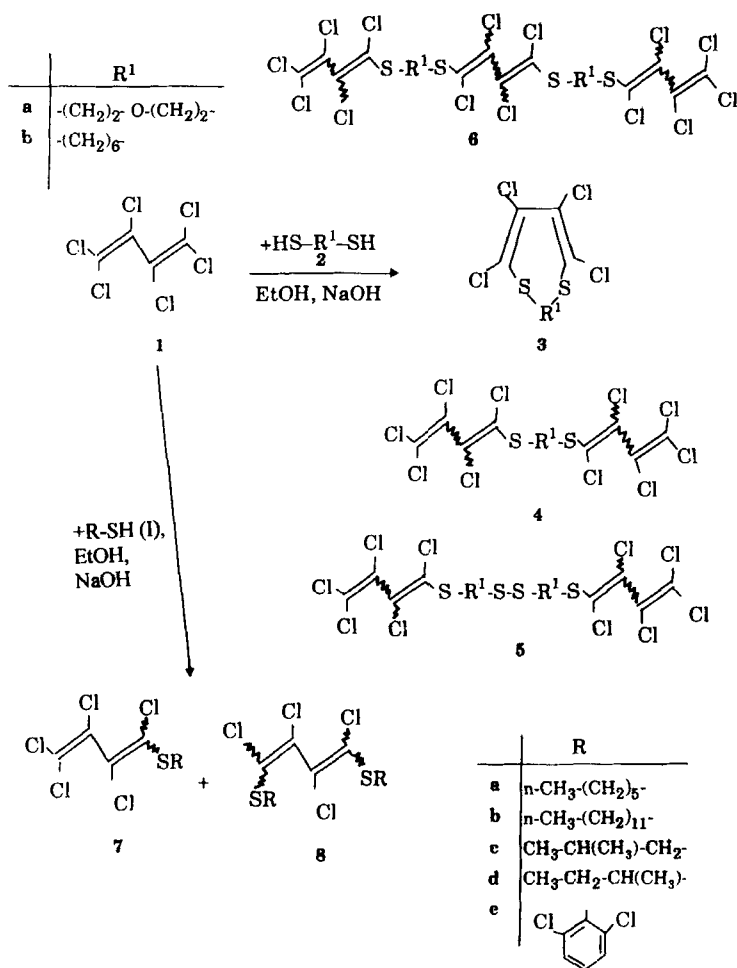
Hexachlorobutadiene (**1**) in water-ethanol mixture in the presence of sodium hydroxide reacted with thiols to give mono(thio)substituted thioethers **7a–e** and di(thio)substituted thioethers **8a–e**. Heterocyclic thioether **3a**, linear chain thioethers **4a**, **6a** and disulfide compound **5a** were obtained from reaction of **1** with 2,2'-oxydiethanethiol in water-ethanol mixture in the presence of sodium hydroxide. Compounds **3b**, **4b**, **5b** and **6b** were obtained under the same reaction conditions from **1** and 1,6-hexanedithiol. Compound **1** from reaction in ethanol with 1,9-nonane-(3,7-dithia)dithiol yielded cyclic polythioether **10** and thioether **11** compounds. Disulfone compound **12**, sulfone-sulfoxide compound **13** and disulfoxide compound **14** were obtained from the reaction of **4a** with 4 moles of m-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) in chloroform. **4a** gave in the reaction with 2 moles of m-CPBA in chloroform compounds **14** and **15**.

Key words: Hexachlor-1,3-butadien, thiols, 2,2'-oxydiethanethiol, 1,9-nonane(3,7-dithia)dithiols, 1,6-hexanedithiol, mono- and bis(organylthio)butadienes, sulfoxide, sulfone, thiocrownethers.

Es ist bekannt, daß die Reaktionen von Hexachlorbutadien (**1**) mit einigen aliphatischen Thiolen in Ethanol in Gegenwart von Natronlauge 1-Thiopentachlorbutadiene und disubstituierte Diene ergeben.¹ Bei der Reaktion der Verbindung **1** mit Morpholin entstehen monosubstituierte und disubstituierte Dienverbindungen.¹ In einem USA-Patent wird berichtet, daß Mono(thio)- und Tetrakis(thio)butadiene von **1** mit Methanthiol erzeugt werden. In diesem Patent wird auch über die fungiziden, herbiziden, insektiziden und nematiziden Wirkungen dieser Verbindungen berichtet.² Die Reaktionen von **1** in DMSO (mit Thiolaten) und in DMF (mit Thiolen in Gegenwart von TEA) sind auch bekannt.^{3,4} Hexachlorbutadien (**1**) ergibt mit einem Überschuß von Natrium-tert. Butanthiolat in DMSO bei Raumtemp. Tetrakis(thio)butatrien, das verschiedene Eigenschaften als die anderen Triene besitzt.⁵

Macrocyclische Thiokronenether können Schwermetallatome binden, indem sie Metallkomplexe bilden. Dadurch können einige Thiokronenether gegen Schwermetallvergiftungen verwendet werden. Seit 20 Jahren versuchen einige Forschungsgruppen spezifische "Fangmoleküle" für Schwermetallatome darzustellen.^{6–10}

Das Ziel dieser Arbeit war, neue Thiokronenether zu erzeugen und unsere vorherigen Untersuchungen weiter zu führen. In dieser Arbeit haben wir durch einige Reaktionen von **1** mit Thiolen vorher unbekannte Mono(thio)- und Bis(thio)butadienverbindungen erhalten. Durch die Reaktionen von **1** mit S,S-Nucleophilen in Ethanol sind die heterocyclischen Verbindungen **3a**, **3b** und **10**, die Thioether **4**, **6**, **11** und die Disulphidverbindung **5** hergestellt worden. Nach der Reaktion der Thioetherverbindung **4** mit m-Chlorperbenzoesäure sind die sulfongruppetragende Verbindung **12**, die sulfoxidgruppe-tragenden Verbindungen **14**, **15** und die sowohl



SCHEMA I

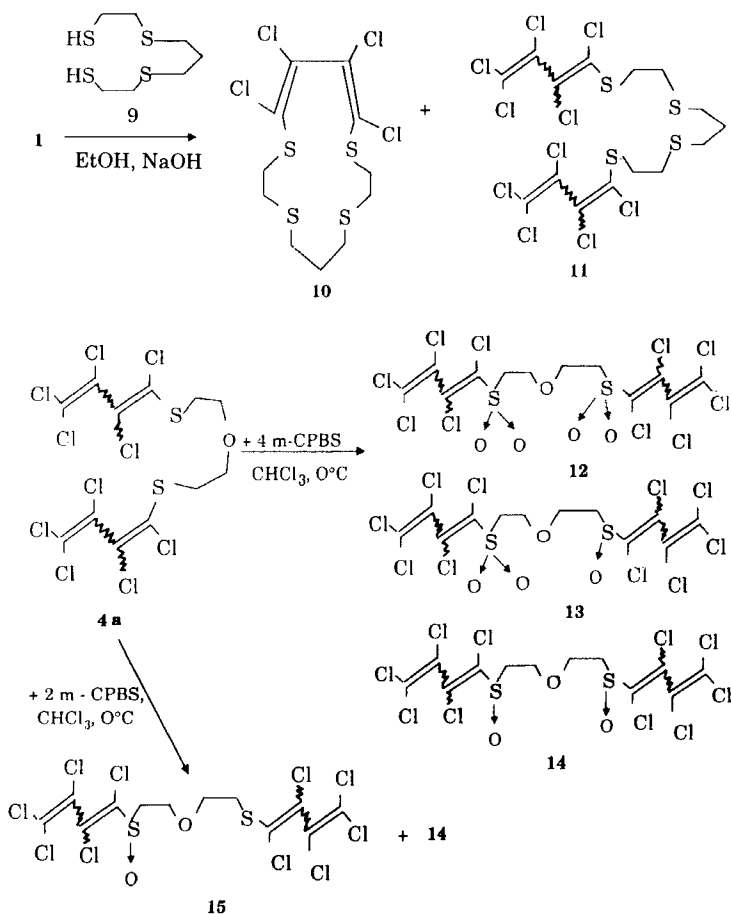
sulfon- als auch sulfoxidgruppe-tragende Verbindung 13 dargestellt und charakterisiert worden.

Bei unseren früheren Arbeiten und auch noch bei dieser Arbeit haben wir gezeigt, daß bei der Reaktion von Hexachlorbutadien mit Thiole in Ethanol 1,4-bis(thio)substituierte Butadienverbindungen entstehen.³ Die Reaktionen, die unten erläutert werden, haben uns gezeigt, daß Thiole mit Butadien 1,4-Bis(thio)substituierte Butadienverbindungen ergeben. Bei den Reaktionen von 1 Mol Hexachlorbutadien(1) mit 1 Mol Dithiol entstehen neben offenkettigen Verbindungen, wie erwartet, auch noch 1,4-Bis(thio)substituierte Produkte.

Die Verbindung 1 liefert mit Thiole in wäßrigem Ethanol in Gegenwart von Natronlauge 7a, 8a, 7b, 8b, 7c, 8c, 7d, 8d, 7e und 8e. 7a, 7b, 7c, 7d und 7e sind mono(thio)substituierte Butadienverbindungen. 8a, 8b, 8c, 8d und 8e sind bis(thio)substituierte Butadienverbindungen (Schema I). Die ¹³C-NMR-Spektren der Verbindungen 8 haben wegen der Symmetrie des Moleküls für die Dien-C-Atome zwei Signale gezeigt. Die Reaktion der Verbindung 1 mit 2,2'-Oxydiethanthiol

(HS—CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—SH) (**2a**) liefert in Gegenwart von Natronlauge in wäßrigem Ethanol die Verbindungen **3a**, **4a**, **5a** und **6a**. **3a** ist eine dithio-substituierte heterocyclische Verbindung. Die Cyclisierung findet durch Substitution der Cl-Atome, die an das erste und vierte C-Atom der Verbindung **1** gebunden sind, mit S-Nucleophilen statt. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **3a** zeigt für die Dien-C-Atome wegen der Symmetrie bei $\delta = 125.5$ und 133.4 ppm zwei Signale. Von diesen Signalen gehört das erste zum 2. und 3. C-Atom und das zweite zum 1. und 4. C-Atom. Bei der Verbindung **3a** haben die Methylengruppenkohlenstoffatome (2 S—CH₂—), die an die S-Atome gebunden sind, bei $\delta = 39.3$ und 33.2 ppm zwei Signale gezeigt. Die anderen Methylengruppen (2 O—CH₂—), die an die Sauerstoffatome gebunden sind, haben bei $\delta = 69.4$ und 69.6 ppm zwei nahe beieinander liegende Signale. Dass die symmetrischen Methylengruppen verschiedene Signale geben, hängt von den verschiedenen Konformationen der Verbindung ab.

Das Massenspektrum beweist den cyclischen Aufbau der Verbindung **3a**. Neben **3a** entstehen die Thioether **4a** und **6a** und die Disulphidverbindung **5a**, die durch Säulenchromatographie von den Endprodukten getrennt worden sind, und einige an-



SCHEMA II

dere Verbindungen mit hohen Molekülmassen. Das zeigt uns, daß die Reaktionen der Verbindung **1** mit bifunktionellen S,S-Nucleophilen zu langkettigen Verbindungen führen kann. Nachdem wir die Verbindung **3a** erhielten, versuchten wir auch die Verbindung **3b** zu produzieren. Tatsächlich ist **3b** mit kleiner Ausbeute erzeugt worden. Neben **3b** haben wir die bekannten Verbindungen **4b**,⁴ **5b**⁴ und **6b** erhalten.

Es ist bekannt, daß es bei der Reaktion von 1,9-Nonan(3,7-dithia)dithiol(**9**) mit einigen Mono- und Dihalogeniden makrocyclische Thioether entstehen.¹¹

Bei der Reaktion von **1** mit 1,9-Nonan(3,7-dithia)dithiol(**9**) in wäßrig-ethanolischer Natronlauge haben wir eine cyclische Polythioetherverbindung **10** und eine offenkettige Polythioetherverbindung **11** erhalten. Das ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **10** zeigt wegen der Symmetrie für die Dien-C-Atome bei $\delta = 129.8, 131.8$ ppm die zwei erwarteten Signale. Das Massenspektrum beweist den cyclischen Aufbau der Polythioetherverbindung **10** (Molmasse: 415).

In der Literatur sind einige Sulfoxid- und Sulfonverbindungen von mono(thio)-, bis(thio)-, tris(thio)-, und tetrakis(thio)substituierten 1,3-Butadienverbindungen beschrieben, die mit m-CPBS hergestellt worden sind.^{3,4,12-15}

Aus **4a** haben wir mit m-CPBS Sulfoxid- und Sulfonverbindungen erhalten. Die Verbindung **4a** ergibt mit 4 Mol m-CPBS in CHCl₃ die Verbindung **12** (mit zwei Sulfongruppen), die Verbindung **13** (mit einer Sulfongruppe und einer Sulfoxidgruppe) und die Verbindung **14** (mit zwei Sulfoxidgruppen). Die Verbindung **4a** ergibt mit zwei Mol m-CPBS in CHCl₃ bei 0°C die Verbindung **14** mit Disulfoxidgruppe und die Verbindung **15** mit Monosulfoxidgruppe (Schema II). Die IR-Spektren von **14** und **15** haben bei 1085 cm⁻¹ eine charakteristische starke >S=O— Bande gezeigt. Das IR-Spektrum von **13** hat sowohl eine S=O— Bande als auch eine SO₂-Bande und dasjenige von **12** nur bei 1150 cm⁻¹ eine SO₂-Bande gezeigt. Auch das Massenspektrum beweist den Aufbau der Oxidationsprodukte.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die physikalischen Daten wurden mit folgenden Geräten bestimmt. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Apparat Büchi 510. —IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin-Elmer. —¹H-NMR- und —¹³C-NMR Spektren: Spektrometer AC 200 L der Fa. Bruker. —MS: VG-ZAB-SPEC- Spektrometer. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementaranalyser.

Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.063–0.20 mm (Fa. Merck). Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroletherfraktion: Siedebereich 40–60°C. R_f-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Hexachlor-1,3-butadien (**1**) mit den Thiolaten **1a–e** (oder **2a, 2b**):* Zu einer Lösung aus 2.0 g (7.66 mmol) **1** und der jeweils angegebenen Menge Thiol (oder Dithiol) in 30 ml EtOH tropft man unter Rühren 2.0 g NaOH in 10 ml Wasser und rührt noch 2 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 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.

*1,2,3,4,4-Pentachlor-mono(hexylthio)-1,3-butadien(**8a**) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(hexylthio)-1,3-butadien (**9a**):* Dargestellt nach der AAV aus **1** und 2.72 g (23.0 mmol) Hexanthiol (**1a**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 30 cm) mit Petrolether werden **7a** und **8a** erhalten.

7a: Ausb. 0.45 g (17%) farbloses, zähes Öl. —R_f: 0.803. —IR (Film): $\nu = 2880, 2855, 2930, 2960$ (C—H), 1540, 1600 cm⁻¹ (C=C). —¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.5–3.1$ ppm (m, 2 H, S—CH₂), 1.2–1.8 (m, 8 H, (CH₂)₄—CH₃), 0.8–1.0 (m, 3 H, CH₃). C₁₀H₁₃SCl₅ (342.54): ber. C 35.06, H 3.82; gef. C 34.97, H 3.76. —MS: Molmasse: 340.

8a: Ausb. 1.80 g (55%) farbloses, zähes Öl. —R_f: 0.780. —IR (Film): $\nu = 2860, 2870, 2930, 2960$

(C—H), 1535, 1580 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.6\text{--}3.1$ ppm (m, 4 H, 2 S— CH_2 —), 1.2–1.7 (m, 16 H, 2—(CH_2) $_4$ — CH_3), 0.8–1.2 (m, 6H, 2 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 122.3$ ppm (2 =CCl—), 153 (2 =CCIS—). $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{Cl}_4$ (424.3): ber. C 45.28, H 6.17; gef. C 45.38, H 6.03. —MS: Molmasse: 423.

1,2,3,4,4-Pentachlor-mono(dodecylthio)-1,3-butadien(8b) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(dodecylthio)-1,3-butadien(9b): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 4.65 g (23.0 mmol) Dodecanthiol(**1b**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4×40 cm) mit Petrolether werden **7b** und **8b** erhalten.

7b: Ausb. 0.5 g (15%) farbloses, zähes Öl. — R_f : 0.801. —IR (Film): $\nu = 2840, 2920, 2960$ (C—H), 1535, 1580 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.7\text{--}3.0$ ppm (m, 2 H, S— CH_2 —), 0.8–1.8 (m, 23 H, (CH_2) $_{10}$ — CH_3). $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{SCl}_5$ (426.7): ber. C 45.03, H 5.90; gef. C 44.89, H 5.88. —MS: Molmasse: 425.

8b: Ausb. 2.6 g (57%) farbloses, zähes Öl. — R_f : 0.723. —IR (Film): $\nu = 2700, 2840, 2910$ (C—H), 1545, 1600 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.2$ ppm (m, 4 H, 2 S— CH_2 —), 0.8–1.7 (m, 46 H, 2 (CH_2) $_{10}$ — CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 123.4$ ppm (2 =CCl—), 149.9 (=CCIS—). $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{Cl}_4$ (592.65): ber. C 56.74, H 8.50; gef. C 56.62, H 8.45. —MS: Molmasse: 591.

1,2,3,4,4-Pentachlor-mono(2-methylpropylthio)-1,3-butadien(7c) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(2-methylpropylthio)-1,3-butadien(8c): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 2.08 g (23.00 mmol) 2-Methyl-1-propanthiol(**1c**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4×30 cm) mit Petrolether werden **7c** und **8c** erhalten.

7c: Ausb. 0.45 g (19%) farbloses Öl. — R_f : 0.780. —IR (Film): $\nu = 2875, 2900, 2930, 2960$ (C—H), 1540, 1600 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.7\text{--}3.1$ ppm (m, 2 H, S— CH_2 —), 1.8–2.0 (m, 1 H, C—H), 0.8–1.2 (m, 6 H, 2 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 21.6$ ppm (CH_3), 27.6 (C—H), 43.8 (CH_2), 139 (=CCIS—), 122, 123.5 (2 =CCl—), 127.5 (=CCl $_2$). $\text{C}_8\text{H}_9\text{SCl}_5$ (314.5): ber. C 30.55, H 2.88; gef. C 30.43, H 2.93. —MS: Molmasse: 312.

8c: Ausb. 1.40 g (50%) farbloses, zähes Öl. — R_f : 0.603. —IR (Film): $\nu = 2870, 2895, 2925, 2960$ (C—H), 1540, 1590 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.3$ ppm (m, 4 H, 2 S— CH_2 —), 1.9–2.2 (m, 2 H, 2 C—H), 0.9–1.3 (m, 12 H, 4 CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 145$ ppm (2 =CCIS—), 123.6 (2 =CCl—). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{S}_2$ (368.2): ber. C 39.14, H 4.92; gef. C 38.98, H 4.88. —MS: Molmasse: 366.

1,2,3,4,4-Pentachlor-mono(1-methyl-1-propylthio)-1,3-butadien(7d) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(1-methyl-1-propylthio)-1,3-butadien(8d): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 2.08 g (23.00 mmol) 1-Methyl-1-propanthiol(**1d**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4×40 cm) mit Petrolether werden **7d** und **8d** erhalten.

7d: Ausb. 0.30 g (12%) farbloses Öl. — R_f : 0.811. —IR (Film): $\nu = 2870, 2900, 2925, 2965$ (C—H), 1535, 1600 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.4\text{--}3.9$ ppm (m, 1 H, C—H), 1.6–1.8 (m, 2 H, CH_2), 1.3–1.5 (m, 3 H, CH_3), 1.1–1.2 (m, 3 H, CH_3). $\text{C}_8\text{H}_9\text{SCl}_5$ (314.5): ber. C 30.55, H 2.88; gef. C 30.43, H 2.80. —MS: Molmasse: 312.

8d: Ausb. 1.55 g (55%) farbloses, zähes Öl. — R_f : 0.703. —IR (Film): $\nu = 2875, 2895, 2930, 2955$ (C—H), 1530, 1595 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.3\text{--}3.9$ ppm (m, 2 H, 2 C—H), 1.5–1.9 (m, 4 H, 2 CH_2), 1.3–1.6 (m, 6 H, 2 CH_3), 1.0–1.3 (m, 3 H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 140$ ppm (2 =CCIS—), 122 (2 =CCl—). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{S}_2$ (368.2): ber. C 39.14, H 4.92; gef. C 38.97, H 5.03. —MS: Molmasse: 366.

1,2,3,4,4-Pentachlor-mono(2,6-dichlorphenylthio)-1,3-butadien(7e) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(2,6-dichlorphenylthio)-1,3-butadien(8e): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 4.12 g (23.00 mmol) 2,6-Di-chlorthiophenol(**1e**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether werden **7e** und **8e** erhalten.

7e: Ausb. 0.35 g (11%) farbloses Öl. — R_f : 0.703. —IR (Film): $\nu = 2860, 2955, 2940, 2965$ cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.4$ ppm (m, 3 H, Aromaten-H). $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SCl}_4$ (403.4): ber. C 29.77, H 0.74; gef. C 29.68, H 0.83.

8e: Ausb. 2.20 g (53%) farbloses, zähes Öl. — R_f : 0.480. —IR (Film): $\nu = 2870, 2950, 2930, 2975$ cm^{-1} (C—H). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.6$ ppm (m, 6 H, Aromaten-H). $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{S}_2\text{Cl}_8$ (545.97): ber. C 35.19, H 1.10; gef. C 35.04, H 1.18. —MS: Molmasse: 542.

1-Oxa-4,9-dithia-5,6,7,8-tetrachlor-cycloundekan-5,7-dien(3a), 1,1,2,3,4,12,13,14,15,15-Decachlor-5,11-dithia-8-oxa-pentadeca-1,3,12,14-tetraen(4a), 1,1,2,3,4,19,20,21,22,22-Decachlor-8,15-dioxa-5,11,12,

18-tetrathia-dodecan-1,3,19,21-tetraen (**5a**) und *1,1,2,3,4,12,13,14,15,23,24,25,26,26-Tetradecachlor-5,11,16,22-tetrathia-8,19-dioxa-dodecan-1,3,23,25-tetraen* (**6a**): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.06 g (7.66 mmol) 2,2'-Oxydiethanthiol (**2a**). Nach chromatographischer Trennung mit Dichlormethan/Petrolether werden **3a**, **4a**, **5a** und **6a** erhalten.

3a: Ausb. 0.35 g (14%) zähes, gelbes Öl. — R_f : 0.861. —IR (Film): ν = 2800, 2880, 2900, 2960 cm^{-1} (C—H), 1550, 1610 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton, TMS int.): δ = 3.6–3.9 ppm (m, 4 H, 2 O—CH₂), 2.9–3.4 (m, 4 H, 2 S—CH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): δ = 69.4, 69.6 ppm (O—CH₂—), 39.3, 33.2 (S—CH₂), 125.0 (2 =CCl—), 133.4 (2 =CClS—). C₈H₈S₂Cl₄O (326.09): ber. C 29.46, H 2.47; gef. C 29.36, H 2.43. —MS: Molmasse: 344.

4a: Ausb. 0.8 g (18%) zähes, gelbes Öl. — R_f : 0.706. —IR (Film): ν = 2800, 2880, 2900, 2950 cm^{-1} (C—H), 1540, 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton, TMS int.): δ = 3.6–3.9 ppm (m, 4 H, 2 O—CH₂), 3.0–3.4 (m, 4 H, 2 S—CH₂). C₁₂H₈S₂Cl₁₀O (586.85): ber. C 24.36, H 1.37; gef. C 24.47, H 1.30. —MS: Molmasse: 584.

5a: Ausb. 1.5 g (27%) zähes gelbes Öl. — R_f : 0.625. —IR (Film): ν = 2780, 2860, 2930 cm^{-1} (C—H), 1540, 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton, TMS int.): δ = 3.7–4.0 ppm (m, 8 H, 4 O—CH₂), 2.9–3.5 ppm (m, 8 H, 4 S—CH₂). C₁₆H₁₆S₄Si₁₀O₂ (723.08): ber. C 26.57, H 2.23; gef. C 26.48, H 2.10.

6a: Ausb. 1.2 g (17%) zähes, gelbes Öl. — R_f : 0.350. —IR (Film): ν = 2780, 2870, 2940 cm^{-1} (C—H), 1540, 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton, TMS int.): δ = 3.5–3.8 ppm (m, 8 H, 4 O—CH₂), 3.1–3.4 (m, 8 H, 4 S—CH₂). C₂₀H₁₆S₄Cl₁₄O₂ (912.9): ber. C 26.31, H 1.76; gef. C 26.35, H 1.79.

2,3,4,5-Tetrachlor-1,6-dithiacyclododecan-2,4-dien (**3b**), *4,4'-Hexamethylenedithia-bis (1,2,3,4-tetrachlorbutadien-1,3)* (**4b**), *11,11'-Dithia-bis(5-thia-1,1,2,3,4-pentachlor-undeca-1,3-dien)* (**5b**) und *6,6'-Dithia-tetrachlorbutadien-1,3-bis(13-thia-14,15,16,17,17-pentachlor-undecadienyl-14,16)* (**6b**): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.15 g (7.66 mmol) Hexandithiol (**2b**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether werden **3b**, **4b**, **5b** und **6a** erhalten.

3b: Ausb. 0.25 g (10%) zähes, gelbes Öl. — R_f : 0.815. —IR (Film): ν = 2850, 2925 cm^{-1} (C—H), 1560, 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): δ = 2.5–3.1 ppm (m, 4 H, 2 S—CH₂), 1.2–1.7 [m, 8 H, S—CH₂—(CH₂)₄—CH₂—S]. C₁₀H₁₂S₂Cl₄ (338.14): ber. C 35.52, H 3.57; gef. C 35.49, H 3.62. —MS: Molmasse: 336.

4b: Ausb. 0.55 g (12%) gelbes Öl. — R_f : 0.304. Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich.

5b: Ausb. 1.6 g (28%) zähes, gelbes Öl. — R_f : 0.765. Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich.

6b: Ausb. 1.5 g (10%) zähes, gelbes Öl. — R_f : 0.417. —IR (Film): ν = 2855, 2940 cm^{-1} (C—H), 1550, 1595 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): 2.5–3.1 ppm (m, 8 H, 4 S—CH₂), 1.3–1.9 [m, 16 H, 2 S—CH₂—(CH₂)₄—CH₂—S]. C₂₄H₂₄S₄Cl₁₄ (937.0): ber. C 30.76, H 2.58; gef. C 30.80, H 2.44.

2,3,4,5-Tetrachlor-1,6,9,13-tetrathia-cyclopentadecadien-2,4 (**10**) und *1,1,2,3,4,16,17,18,19,19-Decachlor-5,8,12,15-tetrathia-nonadecatetraen-1,3,16,18* (**11**): Zu 2.0 g (7.66 mmol) **1** und 1.75 g (7.66 mmol) 1,9-Nonan(3,7-Dithia)dithiol (**9**) in 50 ml Ethanol tropft man eine Lösung von 0.8 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 2 h bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroform-Lösung mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan chromatographiert.

10: Ausb. 1.30 g (41%) gelbes, zähes Öl. — R_f : 0.860. —IR (Film): ν = 2900, 2920, 2960 cm^{-1} (C—H), 1530, 1580 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): δ = 3.0–3.3 ppm (m, 4 H, 2 CH₂), 2.5–2.8 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.7–2.0 (m, 2 H, CH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): 30.09, 30.36 ppm (S—C—C—S), 32.26 (S—C—C—C—S), 33.16 (S—C—C—C—S), 129.8 (2 =CCl—), 131.8 (2 =CClS—). C₁₁H₁₄Cl₄S₄ (416.3): ber. C 31.75, H 3.38; gef. C 31.64, H 3.33. —MS: Molmasse: 415.

11: Ausb. 1.60 g (31%) gelbes, zähes Öl. — R_f : 0.934. —IR (Film): ν = 2840, 2920, 2980 cm^{-1} (C—H), 1540, 1600 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): δ = 3.2–3.6 ppm (m, 4 H, 2 CH₂), 2.2–3.0 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.9–2.1 (m, 2 H, CH₂). C₁₅H₁₄S₄Cl₁₀ (677.0): ber. C 26.60, H 2.08; gef. C 26.57, H 1.98.

1,1,2,3,4,12,13,14,15,15-Decachlor-8-oxa-5,11-disulfonyl-pentadecatetraen-1,3,12,14 (**12**), *1,1,2,3,4,12,13,14,15,15-Decachlor-8-oxa-5-sulfonyl-11-sulfinyl-pentadecatetraen-1,3,12,15* (**13**) und *1,1,2,3,4,12,13,14,15,15-Decachlor-8-oxa-5,11-disulfonyl-pentadecatetraen-1,3,12,15* (**14**): 2.0 g (3.40 mmol) **4a** in 30 ml Chloroform werden mit 2.4 g (13.63 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 25 ml Chloroform bei 0°C vermischt und 12 h bei dieser Temperatur stehengelassen. Dann wird mit 2 n NaOH und Wasser ge-

waschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.063–0.20 mm, 4.5×50 cm) mit Dichlormethan/Chloroform (1:1) chromatographiert.

12: Ausb. 1.0 g (45%) farblose Kristalle vom Smp. $112\text{--}114^\circ\text{C}$ (aus Methanol). — R_f : 0.916. —IR (KBr): $\nu = 2860, 2890, 2940, 2990\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1550, 1610 (C=C), 1120, 1150 ($>\text{SO}_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.5\text{--}3.9$ ppm (m, 4 H, 2 O— CH_2), 3.1–3.3 (m, 4 H, 2 S— CH_2). $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_3$ (650.8): ber. C 22.14, H 1.23; gef. C 22.18, H 1.25. —MS: Molmasse: 648.

13: Ausb. 0.65 g (30%) farblose Kristalle vom Smp. $117\text{--}118^\circ\text{C}$ (aus Ethanol). — R_f : 0.611. —IR (KBr): $\nu = 2800, 2880, 2940, 3000\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1550, 1615 (C=C), 1120, 1145 ($>\text{SO}_2$), 1070 ($>\text{S=O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.7\text{--}3.9$ ppm (m, 4 H, 2 O— CH_2), 2.9–3.4 (m, 4 H, 2 S— CH_2). $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$ (634.8): ber. C 22.70, H 1.27; gef. C 22.65, H 1.32. —MS: Molmasse: 630.

14: Ausb. 0.40 g (19%) farbloses Öl. — R_f : 0.138. —IR (Film): $\nu = 2800, 2870, 2920, 3000\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1560, 1605 (C=C), 1085 ($>\text{S=O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.6\text{--}3.8$ ppm (m, 4 H, 2 O— CH_2), 3.1–3.5 (m, 4 H, 2 S— CH_2). $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_3$ (618.85): ber. C 23.29, H 1.30; gef. C 23.35, H 1.23. —MS: Molmasse: 614.

1,1,2,3,4,12,13,14,15,15-Decachlor-8-oxa-5,11-disulfinyl-pentadecatetraen-1,3,12,15(14) und 1,1,2,3,4,12,13,14,15,15-Decachlor-8-oxa-5-sulfinyl-11-thia-pentadecatetraen-1,3,12,15(15): 2.0 g (3.40 mmol) **4a** in 30 ml Chloroform werden mit 1.77 g (6.81 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Chloroform bei 0°C vermischt und 12 h bei dieser Temperatur stehengelassen. Die Chloroformlösung wird mit 2 n NaOH und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform i. V. eingedampft. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Chloroform (1:1) chromatographiert.

14: Ausb. 0.70 g (33%) farbloses Öl. — R_f : 0.138. Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich.

15: Ausb. 1.20 g (59%) zähes Öl. — R_f : 0.365. —IR (Film): $\nu = 2800, 2860, 2940, 3000\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1605, 1540 (C=C), 1085 ($>\text{S=O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.5\text{--}3.8$ ppm (m, 4 H, 2 O— CH_2), 3.1–3.5 (m, 4 H, 2 S— CH_2). $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{Cl}_{10}\text{O}_2$ (602.82): ber. C 23.90, H 1.33; gef. C 24.03, H 1.23. —MS: Molmasse: 598.

LITERATUR

1. P. Hegenberg und G. Maahs, *Angew. Chem.*, **78**, 939 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed.*, **5**, 895 (1966).
2. Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone), US-Pat. 3021370 (13. Febr. 1962)[*Chem. Abstr.*, **57**, 3293c (1962)].
3. A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
4. C. İbiş und Ç. Gürün, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 225 (1992).
5. A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, *Chem. Ber.*, **110**, 1484 (1977).
6. J. J. H. Edema, J. Buter, F. S. Schoonbeek, A. Meetsma, F. van Bolhuis und R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **58**, 5624 (1993).
7. R. D. Bach und H. B. Vardhan, *J. Org. Chem.*, **51**, 1609 (1986).
8. C. J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, **36**, 254 (1971).
9. J. R. Hartman, E. J. Hintsa und S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1208 (1991).
10. R. S. Glass, G. S. Wilson und W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5068 (1980).
11. W. Rosen und D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4694 (1969).
12. C. İbiş, *Chim. Acta Turc.*, **11**, 253 (1983).
13. C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **86**, 55 (1994).
14. C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **83**, 119 (1993).
15. C. İbiş und F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **97**, 165 (1994).