

DIE SYNTHESE VON EINIGEN NEUEN S-, S,S- UND N,S-SUBSTITUIERTEN 1,3-HALONITRODIENEN

Cemil İb[ı]ş , Wafaa M. D[ı]b Br[ı]mo & Gökşin Aydınli

To cite this article: Cemil İb[ı]ş , Wafaa M. D[ı]b Br[ı]mo & Gökşin Aydınli (2001) DIE SYNTHESE VON EINIGEN NEUEN S-, S,S- UND N,S-SUBSTITUIERTEN 1,3-HALONITRODIENEN, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 170:1, 221-231, DOI: [10.1080/10426500108040600](https://doi.org/10.1080/10426500108040600)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040600>



Published online: 27 Oct 2006.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 14



View related articles [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

DIE SYNTHESE VON EINIGEN NEUEN S-, S,S- UND N,S-SUBSTITUIERTEN 1,3-HALONITRODIENEN

CEMIL İBİŞ*, WAFAA M.DİB BRİMO und GÖKŞİN AYDINLI

*Chemie-Ableitung, Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität,
Avcılar-Istanbul, Türkei*

(Unterlegen October 10, 2000; Annehmen November 16, 2000)

Mono(thio)substituted butadiene compounds **3a-c** are prepared by mixing 2-nitropentachlorobutadiene (**1**) with thiols (**2a-c**). 2-Nitrodiene **1** gives bis(thio)substituted **4a** and **4d** by the reaction with the same thiols in EtOH containing sodium hydroxide. N,S-Substituted 1,3-butadienes **6a-h** were obtained by the reactions of **3a-c** with primary amines. S-Substituted nitrodiene compounds **3a-c** give **8a-c** and **10a-c** by the reaction with piperazines **7** and **9** in ether.

Keywords: S-substituted 1,3-halonitrodienes; S,S-substituted 1,3-halonitrodienes; S,N-substituted 1,3-halonitrodienes

Die Mono(thio)substituierten Butadien-Verbindungen **3a-c** werden durch Umsetzung von 2-Nitropentachlorobutadiene (**1**) mit Thiole (**2a-c**) präpariert. Bei der Reaktion von 2-Nitrodiene **1** mit denselben Thiole in EtOH entstehen bis(thio)-substituierte **4a** und **4d**. N,S-Substituierte 1,3-Butadienen **6a-h** sind durch Umsetzung von **3a-c** mit primären Aminen gewonnen worden. S-Substituierte Nitrodienvverbindungen **3a-c** geben bei der Reaktion mit den Piperazinen **7** und **9** in Ether **8a-c** und **10a-c**.

EINLEITUNG

Wir haben schon einige Reaktionen von polyhalogenierten Dien-, Buten- und Buteninverbindungen mit Thiole und Dithiole beschrieben.^[1-4] Man weiß auch, daß Perchlorbutenin mit sekundären Aminen R₂N-substituierte Butenine und mit primären Aminen Trichlorvinyl-Ketenimin ergibt.^[5,6]

* Correspondent Urheber

Es ist schon bekannt, daß aus den Reaktionen von polyhalogenierten Nitrodienverbindungen mit einigen Thiolen mono(thio)-, bis(thio)-, tris(thio)- und tetrakis(thio) substituierte Nitrodienverbindungen gewonnen werden.^[7–12] Vor kurzer Zeit haben wir die Reaktionen von einigen mono(thio) substituierten Dienverbindungen mit einigen primären und sekundären Aminen beschrieben.^[13–15] In dieser Arbeit ist unser Ziel, bisher unbekannte neue S-, S,S- und N,S-substituierte Halonitrodienverbindungen darzustellen und zu charakterisieren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Substitution des Cl-Atoms der Nitrovinylgruppe der Verbindung **3** durch N-Nucleophile entsteht HCl. Diese Reaktionen sind langsam. Der Grund dafür ist die induktive und sterische Wirkung der RS-Gruppe.

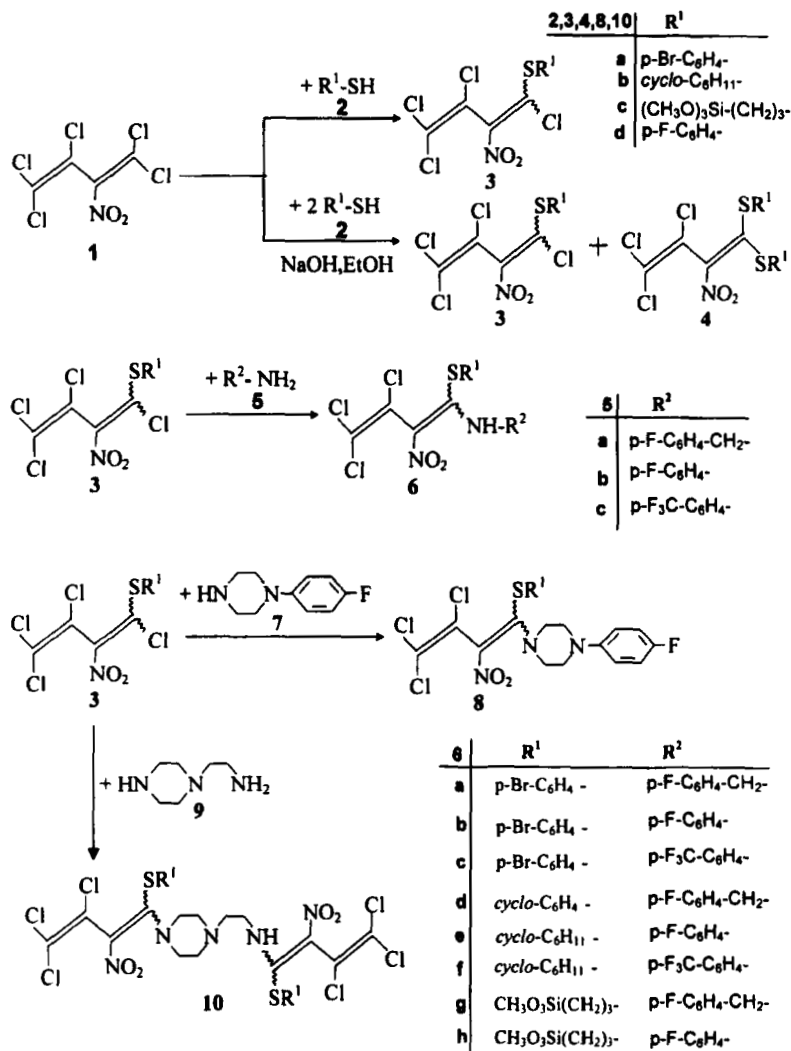
Einige von diesen Verbindungen enthalten zwei verschiedene Halogenatome (Cl, Br oder Cl, F) und einige enthalten drei verschiedene Halogenatome (Cl, Br und F).

Durch die Reaktion der Verbindung **1** mit Thiolen entstehen mono(thio) substituierte Dienverbindungen **3a**, **3b** und **3c**. Dienverbindung **3b**^[16] ist schon bekannt. Die Verbindungen **3a** und **3c** sind hingegen neue Verbindungen.

1 Mol der Verbindung **1** zusammen mit 2 Molen der Verbindung **2** haben in Ethanol in Gegenwart von NaOH die Verbindungen **3** und **4** ergeben. Die Verbindungen **4a** und **4d** sind neue gelbfarbige Produkte. Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen **3a**, **3c**, **4a** und **4d** wurden durch Elementaranalysen und spektroskopischen Verfahren bestätigt.

3 reagiert mit primären Aminen **5a**, **5b** und **5c** in CH₂Cl₂ (oder in Et₂O). (Schema 1) zu den N,S-substituierten 2-Nitrotrihalobutadienen **6a-h**. HCl, das bei dieser Reaktion entsteht, kann mit den Aminen Salze bilden. Um die Ausbeute zu steigern, muß man einen Überschuß der Amine verwenden. Die Verbindungen **6a-h** sind neue stabile Verbindungen. Die ¹H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen haben bei δ = 11.8 ppm charakteristische >NH-Signalen gezeigt.

Arylpiperazinverbindungen sind für die klinische Chemie wichtig und in einigen Medikamenten verwendet worden.^[17–19] Einige Piperazinderivate sind beim Gen-Transport benutzt worden.^[20]



SCHEMA 1

Über die Reaktionen von mono(alkylthio/arylthio) substituierten 2-Nitrodienen mit Piperazin und einigen Piperazinderivaten hat man schon berichtet^(13-15,21)

Die Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** haben zusammen mit der Verbindung **7** die Verbindungen **8a**, **8b** und **8c**, und mit dem Piperazinderivaten **9** die Verbindungen **10a**, **10b** und **10c** ergeben. Diese neue Verbindungen sind Piperazinverbindungen mit interessanten Strukturen. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **10a**, **10b** und **10c** haben bei $\delta = 11.6$ ppm charakteristische $>\text{NH}$ -Signalen gezeigt.

Dem *Unterstützungsfond für die Forschung der Istanbuler Universität* (Project Nummer:B-253-/230799) sprechen wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind korrigiert; Apparat Büchi 510. -IR-Spektren: Spektrometer FTIR-8101 der Fa-Shimadzu, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer AC 200 L der Fa. Bruker. MS: VG-ZAB-SPEC-Spektrometer. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. Dünnschichtchromatographie (DC): 0.25 mm Silica-Fertigplatten mit Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄ (Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F). Kieselgel der Korngröße 0,063–0.20 mm (Fa.Merck), der verwendete Petrolether hat den Siedebereich 30–50°C. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elemental-Analyser.

I. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzungen Von 2-Nitropentachlor-1,3-butadien mit den Thiolen **2a**, **2b** und **2c**

Zu 2.0 g (7.37 mmol) **1** wird bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Thiol **2** dazugegeben und 24h gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen.

1-(4-Bromphenylthio)-1,3,4,4-tetrachlor-2-nitro-1,3-butadien (**3a**)

Dargestellt nach der AAV-I aus 2 g (7.37 mmol) **1** und 1.39 g (22.11 mmol) p-Bromthiophenol (**2a**).

3a: Ausb. 0.82 g (26%) gelbe Kristalle vom Smp. 92–94°C (aus Methanol). R_f (Petrolether): 0.50. -IR(KBr): $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1610 (C=C), 1295, 1540 (C-NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}8.0 \text{ ppm}$ (m, 4 H, Aromaten-H). C₁₀H₄SCl₄BrNO₂ (423.9): ber. C 28.33, H 0.95, N 3.30; gef. C 28.12, H 0.79, N 3.21. – MS: Molmasse = 422.8.

1,3,4,4-Tetrachlor-1(cyclohexylthio)-2-nitro-1,3-butadien(3b)

Dargestellt nach der AAV-I aus **1** und 0.856 g (7.37 mmol), Cyclohexanthiol (**2b**). Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlorkohlenstoff wird **3b** erhalten. Ausb. 1.75 g (68%) gelbe Kristalle vom Smp. 58–60°C^[16] (58–60°C) aus Ethanol). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

1,3,4,4-Tetrachlor-1-[3-(trimethoxysilyl)-1-propanthio]-2-nitro-1,3-butadien (3c)

Dargestellt nach der AAV-I aus **1** und 1.32 g (7.37 mmol) 3-(Trimethoxysilyl)-1-propanthiol (**2c**).

3c: Ausb. 2.40 g (76%) gelbe Kristalle vom Smp 174–175°C (aus Ethanol). -IR(KBr): $\nu = 2800, 2860, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1605 (C=C), 1290, 1535 (C-NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 3.6\text{--}4.2 \text{ ppm}$ (m, 6 H, 3CH₂), 2.6–3.2 (m, 9H, 3 O-CH₃). C₁₀H₁₅NSCl₄SiO₅ (431.2): ber. C 27.85, H 3.50, N 3.24, S 7.43.; gef. C 27.68, H 3.35, N 3.18, S 7.22.

II-Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitropentachlor-butadien mit den Thiolen (2a, 2c)

Zu einer Lösung aus 2.0 g (7.37 mmol) **1** und der jeweils angegebenen Menge Thiol **2** in 25 ml Ethanol tropft man unter Rühren 1.5 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt 2h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

1-(4-Bromphenylthio)-1,3,4,4-tetrachlor-2-nitro-1,3-butadien (3a) und 1,1-Bis(4-bromphenylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadien (4a)

Dargestellt nach der AAV-II aus 2.0 g (7.37 mmol) **1** und 2.78 g (14.74 mmol) p-Bromthiophenol(**2a**).

3a: Ausb. 0.90 g (29%) gelbe Kristalle vom Smp. 92–94°C (aus Methanol). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

4a: Ausb. 1.80 g (42%) gelbe Kristalle vom Smp 114°C (aus Methanol).-IR(KBr): $\nu = 3050, 3090 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1605 (C=C), 1290, 1535 (C-NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}7.9 \text{ ppm}$ (m, 8H, Aromaten-H). C₁₆H₈S₂Cl₃Br₂NO₂ (576.5): ber. C 33.33, H 1.39, N 2.42, S 11.12; gef. C 33.43, H 1.34, N 2.39, S 11.03.

3,4,4-Trichlor-1,1-bis(p-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien(4d)

Dargestellt nach der AAV-II aus 2 g (7.37 mmol) **1** und 1.89 g (14.74 mmol) p-Fluorthiophenol (**2d**).

4d: Ausb. 0.211 g (60%) gelbe Kristalle vom Smp. 88–90°C (aus Methanol). R_f(Petrolether): 0.80. -IR(KBr): $\nu = 3050, 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 (C=C), 1285, 1555 (C-N O₂). -¹H-NMR(CDCl₃, TMSint.): $\delta = 6.8\text{--}7.7 \text{ ppm}$ (m, 8H, Aromaten-H). C₁₆H₈S₂Cl₃F₂NO₂ (454.7): ber. C 42.26, H 1.77, N 3.08 S 14.10; gef. C 41.96, H 1.61 N 2.90 S 14.26. MS: Molmasse: 454.8.

III-Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von mono(thio)-substituierten 2-Nitrobutadienen (3a-c) mit Aminen(2a-c)

Zu 0.2 g **3** werden in Ether bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Amin dazugegeben und 24h gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird die Etherschicht abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak eingedampft.

1-(4-Bromphenylthio)-3,4,4-trichlor-1-(4-fluorbenzylamino)-2-nitro-1,3-butadien(6a)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.2 g (0.471 mmol) **3a** und 0.06 g (0.471 mmol) p-Fluorbenzylamin (**5a**).

6a: Ausb. 0.135 g (56%) gelbes, zähes Öl. R_f(Petrolether): 0.7.-IR (Film): $\nu = 2800, 2900, 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C), 1230, 1520 (C-NO₂), 3400, 3600 (N-H). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int) $\delta = 6.8\text{--}8.0 \text{ ppm}$ (m, 8H, Aromaten-H), 4.0–5.0 (m, 2H, CH₂), 10.8 (S, 1H, NH). C₁₇H₁₁SN₂BrCl₃FO₂ (512.6): ber. C 39.83, H 2.16, N 5.46, S 6.25; gef. C 39.50, H 1.97, N 5.25, S 6.03. – MS: Molmasse = 511.8.

1-(4-Bromphenylthio)-3,4,4-trichlor-1-(4-fluorphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (6b)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.2 g (0.471 mmol) **3a** und 0.052 g (0.471 mmol) p-Fluoranilin (**5b**).

6b: Ausb. 0.234 g (60%) gelbe Kristalle vom Smp. 169–170°C (aus Methanol). R_f (Isopropylalkohol): 0.7. -IR (KBr): $\nu=2900, 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C), 1290, 1560 (C-NO₂), 3300 (N-H). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta=7.0\text{--}7.8$ ppm (m, 8H, Aromaten-H), 11.5 (s, 1H, N-H). C₁₆H₉SN₂FBrO₂ (498.5): ber. C 38.54, H 1.81, N 5.61 S 6.43; gef. C 38.40, H 1.68, N 5.32, S 6.88. – MS: Molmasse = 497.8.

1-(4-Bromphenylthio)-3,4,4-trichlor-1-(4-trifluoromethylphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (6c)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.2 g (0.471 mmol) **3a** und 0.076 g (0.471 mmol) p-Aminotrifluormethylbenzol **5c**.

6c: Ausb. 0.086 g (33%) gelbe Kristalle vom Smp. 147–148°C (aus Methanol). R_f (CHCl₃): 0.88. -IR (KBr): $\nu=2850, 2900, 3050 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C), 1320, 1550 (C-NO₂), 3300 (N-H). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta=6.7\text{--}7.7$ ppm (m, 8H, Aromaten-H), 11.4 (s, 1H, N-H). C₁₇H₉SN₂Cl₂BrF₃O₂ (548.9): ber. C 37.22 H 1.65, N 5.10, S 5.84; gef. C 37.42, H 1.50, N 4.93, S 5.59.

3,4,4-Trichlor-1-cyclohexylthio-1-(4-fluorbenzylamino)-2-nitro-1,3-butadien (6d)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.424 mmol) **3b** und 0.178 g (1.424 mmol) p-Fluorbenzylamin (**5a**).

6d: Ausb. 0.52 g (84%) gelbes, zähes Öl. R_f (Petrolether): 0.60 -IR (Film): $\nu=2800, 2900, 3150 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1610 (C=C), 1240, 1540 (C-NO₂), 3300 (N-H). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta=7.0\text{--}7.7$ ppm (m, 4H, Aromaten-H), 0.9–2.2 (m, 12H, CH₂), 2.3–2.6 (m, 1H, S-CH), 11.9 (s, 1H, N-H). C₁₇H₁₈SN₂Cl₃FO₂ (439.7): ber. C 46.43, H 4.12, N 6.36 S 7.29; gef. C 46.23, H 4.00, N 6.11, S 7.01.

3,4,4-Trichlor-1-cyclohexylthio-1-(4-fluorphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (6e)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.424 mmol) **3b** und 0.158 g (1.424 mmol) 4-Fluoranilin (**5b**).

6e: Ausb. 0.07 g (12%) gelbe Kristalle vom Smp. 107–108°C (aus Methanol). R_f (Retrolether): 0.85. -IR(KBr): ν = 2800, 2950 cm^{-1} (C-H), 1610 (C=C), 1240, 1560 (C-NO₂), 3500, 3600(N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMSint.): δ = 7.0–7.6 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 0.9–1.9 (m, 10H, 5CH₂), 2.4–2.7 (m, 1H, S-CH), 11.9 (s, 1H, N-H). C₁₆H₁₆SN₂Cl₃FO₂ (525.7): ber. C 48, H 3.78, N 6.57, S 7.53; gef. C 48, H 3.73, N 6.28, S 7.3

3,4,4-Trichlor-1-cyclohexylthio-1-(4-trifluormethylphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (6f)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.24 mmol) **3b** und 0.229 g (1.424 mmol) p-Aminobenzotrifluorid (**5c**).

6f: Ausb. 0.141 g (21%) gelbe Öl. R_f (Petrolether)= 0.80. – IR(Film): ν = 2800, 2900 cm^{-1} (C-H), 1590 (C=C), 1260, 1550 (C-NO₂), 3400 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.3–8.0 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 0.8–1.8 (m, 10 H, 5 CH₂), 2.2–2.6 (m, 1H, S-CH), 11.9 (s, 1H, N-H). C₁₇H₁₆SN₂Cl₃F₃O₂(475.7): ber. C 42.91, H 3.39, N 5.88 S 6.73; gef. C 43.23, H 3.24, N 5.67, S 6.49.

3,4,4-Trichlor-1-(p-fluorbenzylamino)-1-[3-(trimethoxysilyl)-1-propanthio]-2-nitro-1,3-butadien(6g)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.15 mmol) **3c** und 0.145 g (1.15 mmol) p-Fluorbenzylamin (**5a**).

6g: Ausb. 0.45 g (75%) gelbe Kristalle vom Smp. 148–150°C (aus Methanol). -IR (Film): ν = 2870, 2960 cm^{-1} (C-H), 1600 (C=C), 1280, 1535 (C-NO₂). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS int.): δ =7.2–7.4 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.7–4.1 (m, 6H, 3 CH₂), 2.8–3.3 (m, 9H 3 O-CH₃). C₁₇H₂₂SN₂Cl₃FSiO₅ (519.8): ber. C 39.27, H 4.26, N 5.38, S 6.16; gef. C 39.14, H 4.20, N 5.08, S 5.98.

3,4,4-Trichlor-1-(p-fluorphenylamino)-1-[3-trimethoxysilyl]-1-propanthio]-2-nitro-1,3-butadien(6h)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.15 mmol) **3c** und 0.128 g (1.15 mmol) p-Fluoranilin (**5b**).

6h: Ausb. 0.44 g (72%) gelbe Kristalle vom Smp. 144–146°C (aus Methanol).-IR(KBr): $\nu=2860, 2970 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1595 (C=C), 1285, 1540 (C-NO₂).-¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta=7.2\text{--}7.4$ ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.6–4.0 (m, 6H, 3 CH₂), 2.9–3.4 (m, 9H, 3 O-CH₃). C₁₆H₂₀SN₂Cl₃FSiO₅ (505.8): ber. C 37.99, H 3.98, N 5.53, S 6.33; gef. C 37.78, H 3.90, N 5.50, S 6.19.

1-[3,4,4-Trichlor-1-(4-bromphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-(4-fluorphenyl)-piperazin (8a)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0,2 g (0.471 mmol) **3a** und 0,084 g (0.471 mmol) 1-(4-Fluorphenyl) piperazin (**7**).

8a: Ausb. 0,186 g (70%) gelbe Kristalle vom Smp. 172–174°C (aus Methanol) $R_f(\text{CHCl}_3):0.85$.-IR(KBr): $\nu=2850, 2950, 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1580(C=C), 1290, 1530 (C-NO₂). -¹H-NMR(CDCl₃, TMS, int.): $\delta=6.6\text{--}7.8$ ppm (m, 8H, Aromaten-H), 2.7–4.0 (m, 8H, 4CH₂). C₂₀H₁₆SN₃Cl₃BrFO₂ (567.6): ber. C 42.31, H 2.84, N 7.40, S 5.64; gef. C 42.01, H 2.74, N 7.23, S 5.36.

1-[3,4,4-Trichlor-1(cyclohexylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-4(4-fluorphenyl)-piperazin (8b)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0,5 g (1,424 mmol) **3b** und 0,178 g (1.424 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)piperazin (**7**).

8b: Ausb. 0.52 g (84%) gelbes, zähes Öl. R_f (Petrolether):0.60.-IR(Film): $\nu= 2850, 2900 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1630 (C=C), 1240, 1520 (C-NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta=6.8\text{--}7.3$ ppm (m, 4H, Aromaten-H), 0.8–2.2 (m, 10H, Cycloheksil-H), 2.6–2.8(m, 1H, S-CH), 2.9–4.5(m, 8H, piperazin-H). C₂₀H₂₃SN₃C₁₃FO₂(494,8): ber. C 48.54, H 4.68, N 8.49, S 6.47; gef. C 48.83, H 4.49, N 8.23, S 6.32.

3,4,4-Trichlor-1-[3-(trimethoxysilyl)-1-propanthio]-4-(4-fluorphenyl) piperazin(8c)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0,5 g (1,15 mmol) **3c** und 0,208 g (1.15 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)piperazin (**7**).

8c: Ausb. 0.40 g (60%) gelbe Kristalle vom Smp. 89–90°C (aus Methanol).- IR-(KBr): $\nu=2870, 2980 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1605 (C=C), 1295, 1595 (C-NO₂).-¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta=7.0\text{--}7.4$ ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.4–4.2 (m, 14H, 7 CH₂), 2.9–3.3 (m, 9H, 3 O-CH₃).C₂₀H₂₇SN₃Cl₃FSiO₅ (574.9): ber. C 41.78, H 4.73, N 7.30, S 5.57; gef. C 41.69, H 4.66, N 7.07, S 5.19.

N,N-Bis[(4-bromphenylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadienyl]-1-(2-aminoethyl)-piperazine (10a)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.1 mmol) **3a** und 0.152 g (1.17 mmol) 1-(2-Aminoethyl)-piperazin(**9**).

10a: Ausb. 0.68 g (64%) gelbe Kristalle vom Smp. 114–115°C (aus Methanol).-IR (KBr): $\nu=2870, 2980 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1605 (C=C), 1280, 1530 (C-NO₂).-¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta=7.2\text{--}7.6$ ppm (m, 4H,Aromaten-H),3.3–4.2 (m,12H, 6 CH₂),11.6(s,1H,N-H) C₂₆H₂₁S₂N₅Cl₆Br₂O₄ (904.1): ber. C 34.53, H 2.34, N 7.74, S 7.09; gef. C 34.38, H 2.24, N 7.58, S 6.89.

N,N-Bis[3,4,4-trichlor-1-(cyclohexylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-1-(2-aminoethyl)-piperazin (10b)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.42 mmol) **3b** und 0.184 g (1.42 mmol) 1-(2-Aminoethyl)-piperazin(**9**)

10b: Ausb. 0.75 g (69%) gelbes, zähes Öl. R_f(Petrolether):0.85.-IR(Film): $\nu=2860,2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1605 (C=C), 1295, 1545 (C-NO₂).-¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta=3.2\text{--}4.3$ ppm (m, 12H, 6CH₂), 2.2–2.3 (m,11H,Cyclohexyl-H), 11.6 (s,1H,N-H).C₂₆H₃₅S₂N₅Cl₆O₄ (758.4): ber. C 41.17, H 4.65, N 9.23, S 8.24; gef. C 40.97, H 4.70, N 8.96, S 8.08.

N,N-Bis[3,4,4-trichlor-1-(3-(trimethoxysilyl)-1-propanthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-1-(2-aminoethyl)-piperazin(10c)

Dargestellt nach der AAV-III aus 0.5 g (1.15 mmol) **3c** und 0.149 g (1.15 mmol) 1-(2-Aminoethyl)-piperazin (**9**).

10c: Ausb. 0.69 g (65%) braune Kristalle vom Smp. 199–200 °C (aus Methanol).- IR (KBr): $\nu=2850, 2955, 2995\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C), 1290, 1535 (C-NO₂). - ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta=3.3\text{--}4.3\text{ ppm}$ (m, 18 H, 6 CH₂), 2.8–3.1 (m, 9H, 3 O-CH₃). C₂₆H₄₃S₂N₅Cl₆Si₂O₄ (918.6): ber. C 33.99, H 4.71, N 7.62, S 6.98; gef. C 33.82, H 4.80, N 7.39, S 6.66.

References

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. A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1614.
5. A. Roedig und M. Foure, G. Zaby, *Chem. Ber.* **109**, 2159 (1976).
6. G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, **78**, 939 (1996).
7. C. İbiş und F.S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **107**, 227 (1995).
8. Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., *Zh. Org. Khim.*, **29**, 56 (1993).
9. Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., *Zh. Org. Khim.*, **16**, 543 (1980).
10. Y. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin and V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
11. C. İbiş und Ç. Sayil, *Synth. Commun.*, **24**, 2797 (1994).
12. C. İbiş, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 317 (1996).
13. C. İbiş und Z. Gökmen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **143**, 67 (1998).
14. C. İbiş und G. Aydınli, *Sulfur Lett.*, **23**, 67 (1999).
15. C. İbiş und N. Yilmaz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **159**, 87 (2000).
16. C. İbiş und Ç. Sayil, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **106**, 29 (1995).
17. S.H. Zhao, A.K. Miller, J. Berger and L.A. Filippen, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4463 (1996).
18. F. Kerrigan, C. Martin and G.H. Thomas, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2219 (1998).
19. M. Nishiyama, T. Yamamoto and Y. Koie, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 617 (1998).
20. I. Solodin and T.D. Heath, *Synlett*, **7**, 619 (1996).
21. C. İbiş und Ç. Sayil, *Rev. Roum. Chim.*, im Druck.