

This article was downloaded by:

On: 28 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>

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

Cemil İbş; Wafaa M. Db Brmo^a; Gökşin Aydınli^a

^a Chemie-Ableitung, Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität, Avcılar-Istanbul, Türkei

To cite this Article İbş, Cemil , Brmo, Wafaa M. Db and Aydınli, Gökşin(2011) '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

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040600

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040600>

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.

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 Thiolen (**2a-c**) präpariert. Bei der Reaktion von 2-Nitrodiene **1** mit denselben Thiolen 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 Thiolen und Dithiolen 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.

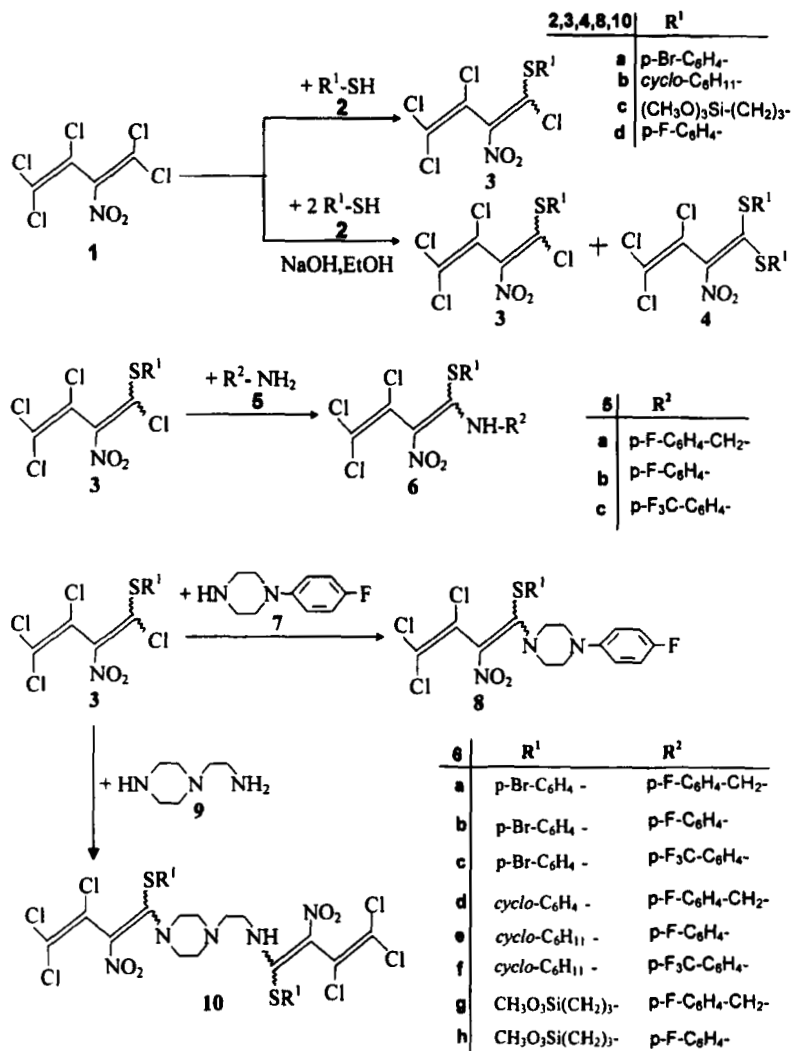
Einige von diesen Verbindungen enthalten zwei verschiedene Halogenatome (Cl, Br oder Cl, F) und einige enthalten drei verschiedene Halogenatome (Cl, Br und F).

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(CHCl₃):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, Cyclohexsil-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.): $\delta=3.3\text{--}4.3$ 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. Aydinli, *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.