

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>

Die Reaktionen Von 2-Nitropentachlor-1,3-Butadien Mit Thiolen Und Von Mono(Thio)Substituierten-2-nTrobutadienen Mit Dithiolen

Cem İbş^{ab}; Çgdem Sayıl^b

^a Ingeniurfakültät der Universität Istanbul, Avcılar-Istanbul, Türkei ^b Tübitak-Marmara

Forschungszentrum Forschungsinstitut für Grundwissenschaften Fachbereich Chemie, Gebze-Türkei

To cite this Article İbş, Cem and Sayıl, Çgdem(1994) 'Die Reaktionen Von 2-Nitropentachlor-1,3-Butadien Mit Thiolen Und Von Mono(Thio)Substituierten-2-nTrobutadienen Mit Dithiolen', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 92: 1, 39 – 44

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408021455

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021455>

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 REAKTIONEN VON 2-NITROPENTACHLOR- 1,3-BUTADIEN MIT THIOLLEN UND VON MONO(THIO)SUBSTITUIERTEN- 2-NITROBUTADIENEN MIT DITHIOLLEN

CEMİL İBIŞ*†‡ und ÇİĞDEM SAYIL‡

†Ingeniurfakültät der Universität Istanbul, Avcılar-Istanbul Türkei; ‡Tübitak-
Marmara Forschungszentrum Forschungsinstitut für Grundwissenschaften
Fachbereich Chemie, P.K. 21, 41470 Gebze-Türkei

(Received April 22, 1994; in final form July 15, 1994)

Mono(thio)substituted compounds **3a–g** and **3g** are prepared by mixing 2-nitropentachlorobutadiene (**1**) with thiols **2a–g**. 2-Nitrodienes **1** gives bis(thio)substituted **4c** and tris(thio)substituted **5d** by the reaction with the same thiols in EtOH containing sodium hydroxide. Cyclic thioethers **7a–b**, acyclic thioether **9a** and disulfide derivatives **8a–b** are formed by the reaction of **3a** with 1,2-ethanedithiol (**6a**) and 1,3-propanedithiol (**6b**) in EtOH in the presence of sodium hydroxide.

Key words: 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene, thiols, 1,2-ethanedithiol, 1,3-propanedithiol, mono-, bis- and tris(organylthio)butadienes, disulfides.

Wir haben schon berichtet, daß die Reaktionen von C₄-Polychlorbutadien- und Polychlorbutenverbindungen mit manchen aromatischen und aliphatischen Thiolen und Dithiolen thiosubstituierte Verbindungen mit Butenin, Butadien, Butin- und Butatrienstrukturen liefern.^{1–5} Es ist bekannt, daß die Reaktionen von Perhalonitrodienen mit einigen Thiolen manche mono(thio)substituierte Nitrodienverbindungen geben.⁶ Außerdem wissen wir, daß 2-Nitrodienes mit N—(R—NH₂, R—NH—R) und O-Nucleophilen (R—O—H) Reaktionen geben.^{7,8} Wir haben in einer anderen Arbeit berichtet, daß wir durch die Reaktionen von 2-Nitroperhalobutadienen mit manchen S,S- und S, N-Nucleophilen Keten-S, S- und Keten-S, N-Acetale erhalten haben.⁹

Unser Ziel war, die Reaktionen von **1** mit Thiolen und von **3a** mit Dithiolen zu untersuchen und die vorigen Untersuchungen weiter zuführen.

In dieser Arbeit haben wir durch die Reaktionen von 2-Nitroperchlorbutadien mit manchen Thiolen die mono(thio)substituierten Nitrodienverbindungen erzeugt. Wir haben auch durch die Reaktionen von Nitrodienen mit Thiolen in Gegenwart von Natronlauge in Ethanol die bis(thio)substituierten Nitrodienverbindungen erhalten. Außerdem haben wir durch die Reaktionen der mono(thio)substituierten Butadienverbindung **3a** [Cl₂C=CCl—C(NO₂)=CCl(SC₂H₅)], die wir in dieser Arbeit erhalten haben, mit Dithiolen Keten-S, S-thioacetale **9**, heterocyclische Keten-S, S-thioacetale **7** und Keten-S, S-thioacetaldisulfidverbindungen **8** dargestellt und charakterisiert.

Die Reaktion von einem Mol Nitrodienverbindung **1** mit einem Mol Thiol gibt die mono(thio)substituierte Verbindung **3**. Wenn man ein Mol der Verbindung **1** mit 2 Mol Thiol (außer Ethanthiol), mischt und 24 h rührt, erhält man wieder eine mono(thio)substituierte Nitroverbindung. Aber wenn man die Reaktionen mit

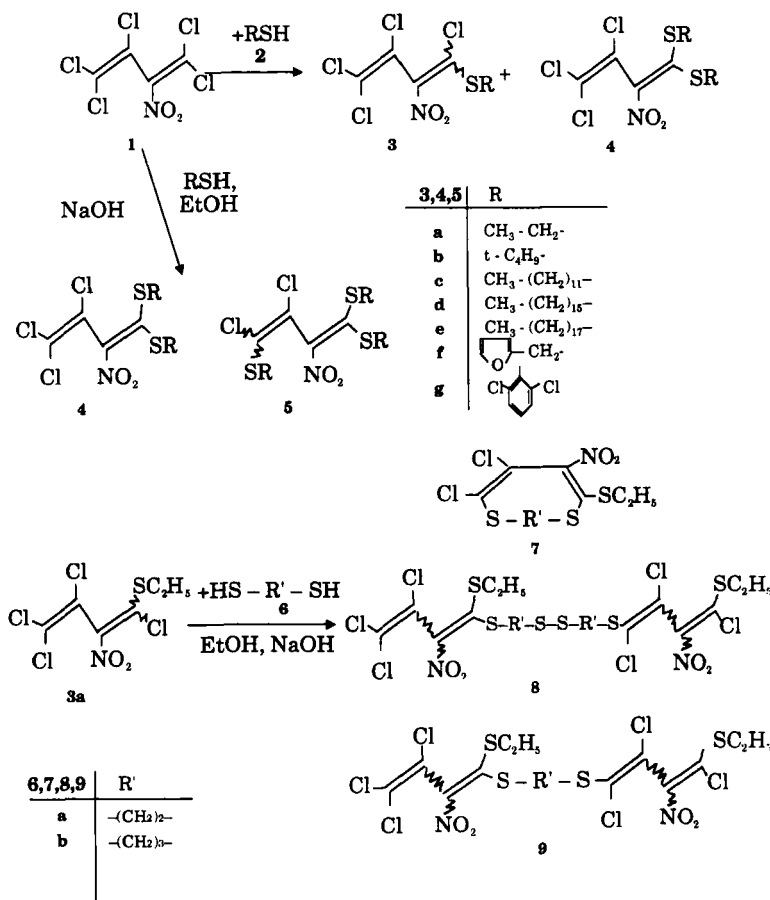
Ethanthiol länger laufen läßt, erhält man neben der Verbindung **3a** mit niedriger Ausbeute auch die bis(thio)substituierte Nitroverbindung **4a**. Mit den anderen Thiolen (**2b–g**) kann man die Verbindung **4** unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht erhalten. Dafür sind der sterische Effekt der R-Gruppe von den Verbindungen **3** und die geringe Reaktionsfähigkeit des benutzten Nucleophils verantwortlich.

Eines der Chloratome der Nitrovinylgruppe in 2-Nitrodien wird substituiert und die Verbindungen **3** (**3a–f**) kommen zustande (Schema I).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4a** hat bei $\delta = 14,15$ ppm für Methylgruppen und bei $\delta = 30, 31,7$ ppm für Methylengruppen Signale gezeigt.

In der Verbindung **4a** zeigen die Kohlenstoffatome der Methylengruppen zwei Signale und die Kohlenstoffatome der Methylgruppen zeigen auch zwei Signale. Der Grund dafür ist, daß die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen verschiedene Umgebungen haben. Anders gesagt: Wenn wir die Struktur der Verbindung **4a** betrachten, können wir sehen, daß die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen im Raum verschiedene Lagen haben und darum nichtäquivalent sind.

Die Reaktion der Verbindung **1** liefert in Gegenwart von Natronlauge in Ethanol mit Thiolen bis(thio)- und tris(thio)substituierte Verbindungen. Beide Chloratome



SCHEMA I

der Nitrovinylgruppe in der Verbindung 1 werden substituiert und man erhält die Verbindung 4. An dem anderen Ende von der Verbindung 4 wird eines der beiden Chloratome substituiert und man erhält die Verbindung 5. Der Grund für die weitere Substitution ist, daß man das Thiolat als Nucleophil benutzt. Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen 4c und 5d werden mit Microanalysen und mit spektroskopischen Verfahren untersucht.

Durch die Reaktion der Verbindung 3 haben wir in Gegenwart von Natronlauge in Ethanol mit Dithiolen ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{HC}_2-\text{SH}$, $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$) die Verbindungen 7a, 8a, 7b, 8b und 9b hergestellt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der cyclischen Verbindungen 7a und 7b, die bei den Reaktionen der Verbindung 3a mit Ethan- und Propandithiolen entstanden sind, haben charakteristische Signale gezeigt (siehe Experimenteller Teil).

Die Verbindungen 9a und 9b wurden bei der Reaktion der Verbindung 3a mit Dithiolen (2 Mol 3a und 1 Mol Dithiol) erhalten. Die Verbindung 8b hat eine schwache Disulphid-Bande ($-\text{S}-\text{S}-$), die verschieden von der anderer Verbindungen ist, bei 470 cm^{-1} gezeigt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; Apparat Büchi 510. IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin-Elmer. Spektrometer AC 200 L der Fa. Bruker. Dünnschichtchromatographie (DC): 0.25 mm Silica-Fertigplatten mit Fluoreszenz-Indikator UV_{254} (Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F). Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.063–0.20 mm (Fa. Merck), der verwendete Petrolether hatte den Siedebereich $30-50^\circ\text{C}$. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementaranalyser. 2-Nitropentachlor-1,3-butadien: Aus 2H-Pentachlor-butadien und 58 proz. HNO_3 nach Lit.¹⁰ Ausb. 45 proz. Sdp, $69-71^\circ\text{C}$, n_D^{20} : 1.5585 (Lit.¹⁰ 43%, Sdp, $68-70^\circ\text{C}$, n_D^{20} : 1.5583).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitropentachlorbutadien mit den Thiolen 2a-g: Zu 2.0 g (7.37 mmol) 1 werden bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Thiol 2 dazugegeben und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das erhaltene Öl oder die erhaltenen Kristalle werden wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert.

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-1-mono(ethylthio)butadien-1,3 (3a), 2-Nitro-3,4,4-trichlor-1,1-bis(ethylthio)butadien-1,3 (4a): Dargestellt nach der AAV aus 1 und 2.14 g (7.90 mmol) Ethanthiol (2a). Nach chromatographischer Trennung (Säule $4 \times 60\text{ cm}$) mit Tetrachlorkohlenstoff werden 3a und 4a erhalten.

3a: Ausb. 1.10 g (50%) gelbe Kristalle vom Smp. $93-95^\circ\text{C}$ (aus Ethanol). IR (KBr): $\nu = 2880, 2960, 3000\text{ cm}^{-1}$ (C—H); 1600, 1535 (C=C), 1295, 1310, 1520. ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.0, 3.3\text{ ppm}$ (q, 2 H, CH_2), 1.3–1.5 (t, 3 H, CH_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 14\text{ ppm}$ (Methylgruppen), 30 (Methylengruppen)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{SNO}_2$ (296.98) Ber. C 24.26 H 1.69 N 4.71%
Gef. C 24.53 H 1.68 N 4.65%

4a: Ausb. 0.30 g (13%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2880, 2925, 2980\text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1600 (C=C), 1920, 1310, 1520 (NO_2). ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.9-3.2$ (m, 4 H, 2 CH_2 —), 1.2–1.5 (m,

6 H, 2 CH_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 160\text{ ppm}$ $\left(\text{C-4, } =\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right)$, 141 (C-3, $=\text{C}-\text{NO}_2$), 122.8 (C-2, $=\text{C}-\text{Cl}$), 127.5 (C-1, $=\text{CCl}_2$), 14, 15 (Methylgruppen), 30, 31.7 (Methylgruppen).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (322.65) Ber. C 29.77 H 3.12 N 4.34
Gef. C 29.58 H 3.04 N 4.47

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-1-mono(tert. Butylthio)butadien-1,3 (3b): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.664 g (7.36 mmol) tert-Butanthiol (**2b**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Petrolether wird **3b** erhalten.

3b: Ausb. 1.20 g (50%) gelbe Kristalle vom Smp. 65–67°C (aus Ethanol). IR (KBr): ν = 2870, 2910, 2925, 2975, 3015 cm^{-1} (C—H), 1540, 1605 (C=C), 1295, 1320, 1530 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 1.5–1.8 (m, 9 H, 3 CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_4\text{SNO}_2$ (325.0) Ber. C 29.56 H 2.79 N 4.30%
Gef. C 29.23 H 2.57 N 4.09%

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-1-mono(dodecylthio)butadien-1,3 (3c): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.49 g (7.36 mmol) 1-Dodecanthiol (**2c**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Petrolether/ CCl_4 wird **3c** erhalten.

3c: Ausb. 2.5 g (78%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): ν = 2860, 2940, 2980 cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C), 1297, 1315, 1530 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 2.9–3.3 (m, 2 H, $\text{S-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$), 0.75–1.9 (m, 23 H, $\text{S-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{SNO}_2$ (437.3) Ber. C 43.95 H 5.76 N 3.20%
Gef. C 43.80 H 5.70 N 3.13%

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-1-mono(hexadecylthio)-1,3-butadien (3d): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.85 g (7.36 mmol) Hexadecanthiol (**2d**). Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert.

3d: Ausb. 2.65 g (73%) gelbe Kristalle vom Smp. 43–45°C (aus Methanol). IR (KBr): ν = 2860, 2925, 2960 cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C), 1295, 1310, 1520 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.0–3.1 ppm (m, 2 H, S-CH_2), 0.8–1.9 (m, 31 H, $\text{S-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_3$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{SCl}_3\text{NO}_2$ (493.4) Ber. C 48.69 H 6.74 N 2.83%
Gef. C 48.80 H 7.03 N 2.59%

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-1-mono(octadecylthio)-1,3-butadien (3e): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 2.11 g (7.36 mmol) Octadecanthiol (**2e**). Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert.

3e: Ausb. 2.70 g (70%) gelbe Kristalle vom Smp. 53–55°C (aus Methanol). IR (KBr): ν = 2820, 2860, 2960 cm^{-1} (C—H), 1535, 1600 (C=C), 1290, 1310, 1525 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.0–3.1 ppm (t, 2 H, $\text{-S-CH}_2\text{-}$), 0.7–1.7 (m, 35 H, $\text{-S-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-CH}_3$).

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-1-mono(2-furanmethanthio)-1,3-butadien (3f): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.84 g (7.36 mmol) (**2f**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 50 cm) mit Tetrachlormethan wird **3f** erhalten.

3f: Ausb. 1.60 g (62%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): ν = 2940, 3035, 3120, 3160 cm^{-1} (C—H), 1530, 1600 (C=C), 1295, 1310, 1500 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 7.3–7.6 (m, 1H, Furan-H), 6.2–6.6 (m, 2 H, Furan-H), 4.1–4.6 (m, 2 H, Methylen-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): 33.10 ppm ($\text{S-CH}_2\text{-}$, Methylengruppe), 110.22, 110.96, 143.34 (Vinyl-H tragende Kohlenstoffatome), 146.5 (nicht Vinyl-H tragende Kohlenstoffatome) 156.26 (=CCl-S), 139.0 (C— NO_2), 129 (=CCl_2), 121.0 (C—C—Cl).

$\text{C}_9\text{H}_3\text{Cl}_4\text{SNO}_3$ (349.0) Ber. C 30.97 H 1.44 N 4.01%
Gef. C 30.71 H 1.48 N 3.82%

2-Nitro-1,3,4-tetrachlor-1-mono(2,5-dichlorophenylthio)-1,3-butadien (3g): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.32 g (7.36 mmol) 2,6-Dichlorthiophenol (**2g**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 40 cm) mit Tetrachlormethan wird **3g** erhalten.

3g: Ausb. 1.7 g (56%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): ν = 2860, 2960, 1940, 2960 cm^{-1} (C—H), 1580, 1600 (C=C), 1295, 1310, 1540 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ CDCl_3 , TMS int.) δ = 7.0–7.3 (m, 3 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{SCl}_6\text{NO}_2$ (414.0) Ber. C 29.01 H 0.73 N 3.38%
Gef. C 28.90 H 0.81 N 3.12%

2-Nitro-3,4,4-trichlor-bis(dodecylthio)-1,3-butadien (4c): Zu 2.0 g (7.37 mmol) **1** und 2.98 g (14.74 mmol) 1-Dodecanthiol (**2c**) in 40 ml Ethanol tropft man eine Lösung von 2 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt noch 60 min bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (2:1) chromatographiert.

4c: Ausb. 2.6 (58%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2860, 2930, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C—H); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.4\text{--}3.1 \text{ ppm}$ (m, 2S— CH_2), 0.8–1.8 (m, 2 (CH_2)₁₀— CH_3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (603.2) Ber. C 55.75 H 8.35 N 2.32%
Gef. C 55.39 H 8.49 N 2.09%

2-Nitro-3,4-dichlor-tris(hexadecylthio)-1,3-butadien (5d): Zu 2.0 g (7.37 mmol) **1** und 3.81 g (14.74 mmol) 1-Hexadecanthiol (**2d**) in 40 ml Ethanol tropft man 2 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt noch 60 min bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Ether extrahiert, die Etherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Petrolether (2:1) chromatographiert.

5d: Ausb. 3.5 (51%) gelbe Kristalle vom Smp. 44–45°C (aus Ethanol). IR (KBr): $\nu = 2860, 2920, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1530 ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.6\text{--}3.0 \text{ ppm}$ (m, 3 S— CH_2), 0.8–1.7 (m, 3-(CH_2)₁₄— CH_3).

$\text{C}_{52}\text{H}_{99}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (937.4) Ber. C 66.62 H 10.64 N 1.49%
Gef. C 67.01 H 10.99 N 1.15%

5-Ethylthio-6-nitro-7,8-dichlor-1,4-dithiocycloocta-5,7-dien (7a), und 1,4,5,8-Tetrathio-bis(1-ethylthio-2-nitro-3,4,4-trichlor-butadienyl)-octan (8a): Zu 1.0 g (3.36 mmol) **3a** und 0.5 g (5.30 mmol) Ethandithiol in 50 ml Ethanol tropft man eine Lösung von 2.5 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 3 h bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Chloroform (1:1) (Säule, 4 × 50 cm) chromatographiert.

7a: Ausb. 0.20 g (18%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2880, 2930, 2980 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1560 ($\text{C}=\text{C}$), 1275, 1295, 1510 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.1\text{--}2.3 \text{ ppm}$ (t, 3 H, CH_3), 2.5–2.7 (m, 2 H, — CH_2 —), 3.5–3.7 (m, 4 H, 2- CH_2 —). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 14.13 \text{ ppm}$ (CH_3), 26.85, 37.92, 40.09 (Methylengruppen), 121.90, 128.95, 129.84, 169.73 (die anderen Kohlenstoffatome).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (318.3) Ber. C 30.19 H 2.85 N 4.40%
Gef. C 29.96 H 2.95 N 4.23%

8a: Ausb. 0.35 (15%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2880, 2930, 2980 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1560 ($\text{C}=\text{C}$), 120.5, 1510 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.5\text{--}3.7 \text{ ppm}$ (m, 8 H), 2.5–2.7 (m, 4 H), 1.1–1.3 (m, 6H, 2 CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{S}_6\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_4$ (707.4) Ber. C 27.16 H 2.56 N 3.95%
Gef. C 27.35 H 2.65 N 4.25%

6-Ethylthio-7-nitro-8,9-dichlor-1,5-dithiocyclonona-6,8-dien (7b), 1,5-Bis (1-ethylthio-3,4,4-trichlor-2-nitrobutadienyl)-1,5-dithiopentan (9b) und 1,5,6,10-Tetrathio-bis(1-ethylthio-2nitro-3,4,4-trichlor-butadienyl)-decan (8b): Zu 1.0 g (53.36 mmol) **3a** und 0.5 g (4.61 mmol) Propandithiol (**6b**) in 50 ml Ethanol tropft man eine Lösung von 2.5 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 3 h bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan/Chloroform (1:1) (Säule, 4 × 40 cm) chromatographiert.

7b: Ausb. 0.25 g (20%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2880, 2940, 298 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1560 ($\text{C}=\text{C}$), 1295, 1510 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.0\text{--}3.2 \text{ ppm}$ (m, 4 H, 2 CH_2), 2.2–2.9 (m, 4 H, 2 CH_2), 1.8–2.0 (m, 3 H, CH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (332.3) Ber. C 32.53 H 3.33 N 4.21%
Gef. C 32.46 H 3.35 N 3.96%

8b: Ausb. 0.30 g (11%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2860, 2940, 2960, 3060 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1510, 1565 ($\text{C}=\text{C}$), 1285, 1310, 1505 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.6\text{--}2.4 \text{ ppm}$ (m, 6H, 2 CH_3), 2.6–2.8 (m, 6 H, 3 CH_2), 2.9–3.3 (m, 10 H, 5- CH_2 —). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 23.11, 23.32, 29.85, 29.93, 30.77 \text{ ppm}$ (Methylengruppen) 15.26 (Methylgruppe), 123.88, 127.48, 138.04, 188.16 (die anderen Kohlenstoffatome).

$C_{18}H_{22}S_6Cl_6N_2O_4$ (735.5) Ber. C 29.39 H 3.01 N 3.80%
 Gef. C 29.78 H 2.82 N 3.78%

9b: Ausb. 0.20 g (9%) gelbe Kristalle vom Smp. 173–175°C (aus Methanol). IR (KBr): ν = 2860, 2880, 2930, 2970 cm^{-1} (C—H), 1560, 1610 (C=C), 1290, 1330, 1510 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 2.5–3.4 ppm (m, 4 H, 2 CH₂), 1.1–2.4 (m, 12 H).

$C_{15}H_{16}S_4Cl_6N_2O_4$ (629.3) Ber. C 28.63 H 2.56 N 4.45%
 Gef. C 28.50 H 2.68 N 4.20%

LITERATUR

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. C. İbiş und Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 251 (1992).
5. C. İbiş und Ç. Sayil, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
6. V. I. Potkin, R. V. Kaberdin und Yu. A. Ol'dekop, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1976).
7. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin und I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1979).
8. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin und V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
9. C. İbiş und Ç. Sayil, Submitted for publication.
10. Yu. A. Ol'dekop und R. V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.*, **12**, 2039 (1976).