

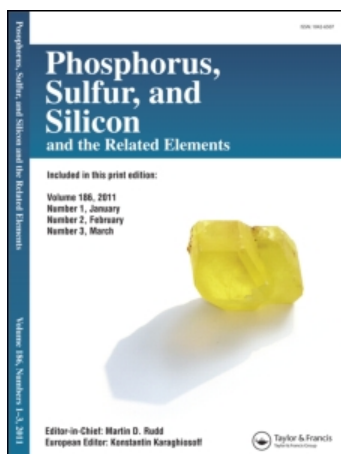
This article was downloaded by:

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 2-NITRO-POLYHALODIENEN MIT S, S-, O, S- UND N, S-NUCLEOPHILEN ZU 1,3-OXATHIOLAN-, 1,3-THIAZOLIDIN, 1,3-DITHIAN-UND THIOETHERVERBINDUNGEN

Cemil Ibiş^{a,b}; Çidem Sayil^b

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

Forschungszentrum, Forschungsinstitut für Grundwissenschaften, Fachbereich Chemie, Gebze, Türkei

To cite this Article Ibiş, Cemil and Sayil, Çidem(1995) 'REAKTIONEN VON 2-NITRO-POLYHALODIENEN MIT S, S-, O, S- UND N, S-NUCLEOPHILEN ZU 1,3-OXATHIOLAN-, 1,3-THIAZOLIDIN, 1,3-DITHIAN-UND THIOETHERVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 106: 1, 29 – 36

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027886

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027886>

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 2-NITRO-POLYHALODIENEN MIT S, S-, O, S- UND N, S-NUCLEOPHILEN ZU 1,3- OXATHIOLAN-, 1,3-THIAZOLIDIN, 1,3-DITHIAN- UND THIOETHERVERBINDUNGEN

CEMIL İBIŞ*†‡ und ÇİĞDEM SAYIL‡

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

(Received January 5, 1995; in final form February 28, 1995)

2-Nitro-1,3-butadiene (**1**) has yielded 1,3-Oxathiolane when reacted with $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ in Ethanol in the presence of NaOH. Mono(thio)substituted butadiene compounds **4a–c** and **4i** were obtained from **1** and thiols (**3a–c**, **3i**). 2-Nitroperhalo-1,3-butadiene (**5**), when reacted with (**3c–t**) thiols, gave compounds **7c–l** and **8e**. 1,3-Thiazolidine **6** was obtained from the reaction of 2-aminoethanol hydrochloride with compound **5** in the presence of ethanol and sodium hydroxide. Compounds **9**, **10** and **11** were obtained by stirring of the compound **5** with an ethanolthiol for a long time. 1,3-Dithiane compound **15** with a heterocyclic structure and thioether compounds **13** and **14** were also obtained from the reaction of **1** with dithiols.

Key words: 2-Nitroperhalo-1,3-butadiene, 1,3-Oxathiolane, 1,3-Thiazolidine, mono (thio) substituted butadienes, 1,3-Dithiane, thioether, thiols, dithiols.

Es ist bekannt, daß die Reaktionen von Polychlorbutadien- und Polychlorbutenverbindungen mit manchen aromatischen und aliphatischen Thiolen und Dithiolen thiosubstituierte Verbindungen mit Butenin-, Butadien- und Butatrienstrukturen liefern.^{1–5}

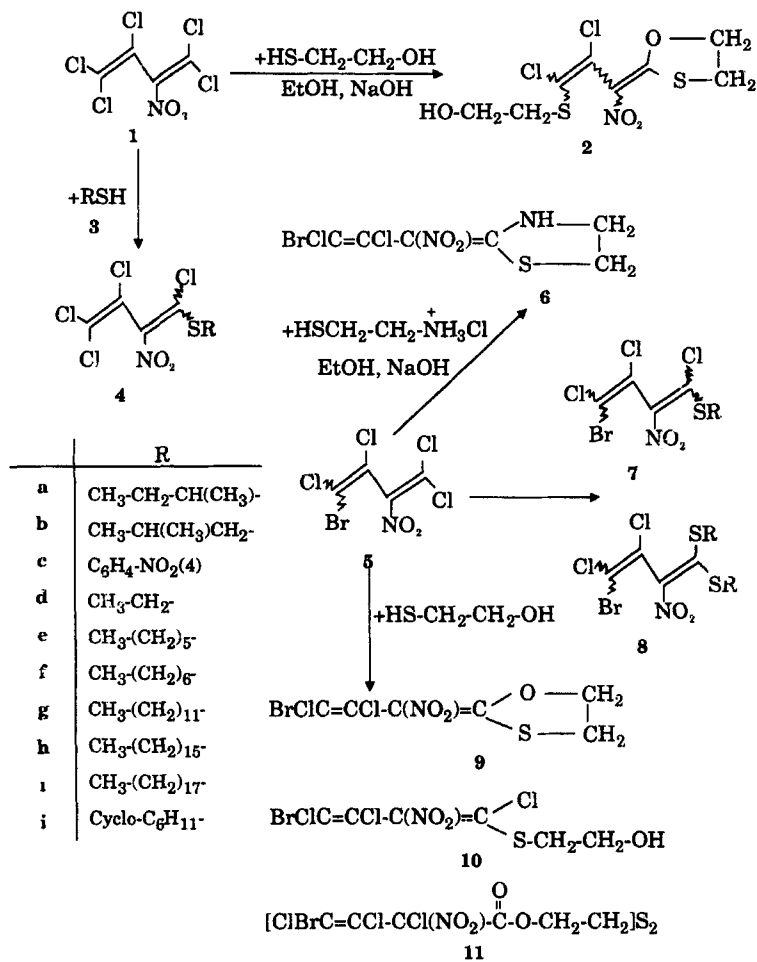
Über die Reaktionen von 2-Nitroperhalo-1,3-butadienen mit N, N-, N,S- und O,S-Nucleophilen wurde schon berichtet.^{6–8} Kürzlich wurden 1,3-Dithiolan- und 1,3-Dithianverbindungen von Perhalonitrodien und Dithiolen erzeugt. Außerdem wurden 1,3-Benzthiazol- und 1,3-Oxathiolanverbindungen aus der Verbindung **1** mit Thiolen, die difunktionelle Gruppen enthalten, erhalten. Durch die Reaktionen von Nitrodien mit Thiolen in DMF und EtOH werden tetrakis(thio)-, pentakis(thio)-, tris(thio)- und bis(thio)substituierte Nitrodien erzeugt. Wir haben schon über die Synthese von mono(thio)substituierten Nitrodien unter Rühren von Nitrodien mit einigen aromatischen und aliphatischen Thiolen berichtet.^{9,10}

In dieser Arbeit haben wir durch die Reaktionen von 2-Nitrodien in Gegenwart von Natronlauge in Ethanol mit Ethanolthiol ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) und 2-Aminoethanthiolhydrochlorid Oxathiolan- und Thiazolidinverbindungen erhalten. Außerdem wurden durch die Reaktionen von Nitrodien mit Thiolen mono(thio)substituierte Nitrodienverbindungen gebildet. Wenn man die Verbindung **5** mit Ethanolthiol reagieren läßt, erhält man das 1,3-Oxathiolanderivat **9**, mono(thio)substituierte Nitrodien- und Disulphidverbindungen. Diese neuen Verbindungen wurden charakterisiert.

Die Reaktion der Verbindung **1** mit Ethanolthiol liefert in Gegenwart von Natronlauge in Ethanol bei Raumtemp. die Oxathiolanverbindung **2**. Am Anfang

dieser Reaktion liefert ein Mol Thiol eine cyclische Verbindung; diese Verbindung reagiert mit einem weiteren Mol Thiol zur Verbindung 2. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 2 hat für die $\text{O}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe im Ring ein Signal bei $\delta = 4.6-5.0$ ppm und für die $\text{S}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe im Ring bei $\delta = 3.2-3.5$ ppm und für die anderen Methylengruppen bei verschiedenen δ -Werten charakteristische Multipletts gezeigt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung 2 hat für das C-Atom der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe im Ring bei $\delta = 31.5$ ppm und für das C-Atom der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe im Ring bei $\delta = 75.5$ ppm Signale gezeigt. Am anderen Ende der Verbindung 2 haben das C-Atom der $\text{HO}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe bei $\delta = 61$ ppm und das C-Atom der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe bei $\delta = 36$ ppm charakteristische Signale gezeigt. Diese NMR-Werte zeigen uns, daß die Verbindung 2 sowohl das Ethersauerstoffatom als auch das Alkoholsauerstoffatom trägt.

Durch die Reaktion der Verbindung 1 mit Thiolen entstehen mono(thio)substituierte Dienverbindungen 4a-c und 4i (Diese Reaktion ist auch möglich, wenn man einen Überschuß an Thiol nimmt) (Schema I).



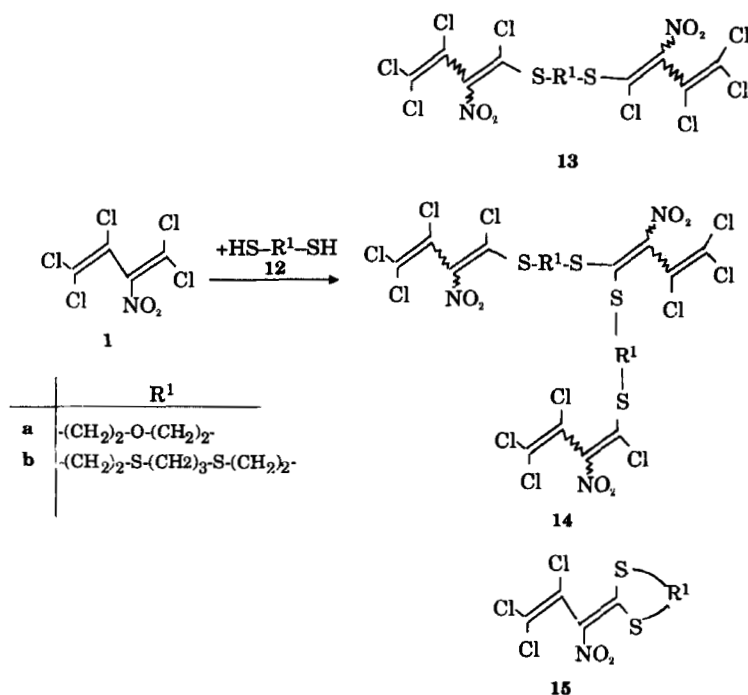
Die Verbindung **5** liefert in Gegenwart von Natronlauge in Ethanol mit 2-Aminoethanthiolhydrochlorid die cyclische Thiazolidinverbindung **6**.

Ausserdem reagiert die Verbindung **5** mit Thiolen zu den mono(thio)substituierten Dienverbindungen **7c-i** und **8d**. Nimmt man bei dieser Reaktion einen Überschuß an Thiol, so sind die entstandenen Verbindungen (außer Ethanthiol) wieder mono(thio)substituierte Dienverbindungen. Der Grund für die Entstehung von **8d** neben der Verbindungen **7d** ist der niedrige sterische Effekt der Alkylgruppen der Verbindung **7d**.

Es ist bekannt, daß die Verbindung **1** mit einigen Alkoholen auch Esterverbindungen $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}(\text{NO}_2)-\text{CO}-\text{OR}]$ ergibt.¹¹

Die Verbindung **5** liefert mit Ethanolthiol unter 48 h Rühren die Verbindungen **9**, **10** und **11**. Die Strukturen dieser Verbindungen sind durch spektroskopischen Methoden bestätigt worden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **9** hat für das C-Atom der $\text{S}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe bei $\delta = 32$ ppm charakteristische Signale gezeigt. Der NMR-Wert des Kohlenstoffatoms der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe zeigt uns, daß diese Verbindung kein Alkohol sondern ein Ether ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **10** zeigt für das C-Atom der $\text{HO}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe bei $\delta = 63.7$ ppm und für das C-Atom der $\text{S}-\text{CH}_2$ Methylengruppe bei $\delta = 33.7$ ppm Signale. Hier zeigt uns der NMR-Wert des C-Atoms der $\text{HO}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe, daß die Verbindung eine Hydroxylgruppe trägt. Das IR-Spektrum der Disulphidverbindung **11** hat bei 1735 cm^{-1} eine charakteristische $\text{C}=\text{O}$ -Bande gezeigt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **11** zeigt für das C-Atom der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Methylengruppe



SCHEMA II

bei $\delta = 41$ ppm und für das C-Atom der S—CH₂-Methylengruppe bei $\delta = 37$ ppm Signale. Außerdem hat das IR-Spektrum der Verbindung **11** anders als die anderen bei 550 cm⁻¹ eine S—S-Disulphidbande gezeigt.

Wahrscheinlich entsteht die Verbindung **11** durch Oxidation der Verbindung [BrClC=CCl—CCl(NO₂)—CO—OCH₂—CH₂—SH].

Wir haben schon die Reaktionen der Verbindung **1** mit einigen Dithiolen untersucht. Lässt man die Verbindung **1** mit der Dithiolverbindung (HS—CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—SH) unter Rühren 48 h reagieren, erhält man die Verbindungen **13a** und **15a**. **15a** ist eine heterocyclische 1,3-Dithianverbindung. **13a** ist ein Thioether, der aus zwei Mol der Verbindung **1** und einem mol Thiol entsteht (Schema II).

Durch die Reaktion der Verbindung **1** mit der Dithiolverbindung¹² [HS—(CH₂)₂S—(CH₂)₃—S—(CH₂)₂—SH] entstehen die Thioetherverbindungen **13b** und **14b**. Hier entsteht die Verbindung **15b** nicht. Der Grund dafür ist die langkettige Form des Dithiols.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; Apparat Büchi 510. IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin Elmer. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer AC200 L der Fa. Bruker. Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F. Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.063–0.20 mm (Fa. Merck), der verwendete Petrolether hatte den Siedebereich 30–50°C. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementalanalyser. -R_f-Werte beziehen sich jeweils auf DC-Test.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitroperhalo-1,3-butadien mit den Thiolen 3a–c: Zu 2.0 g **1** (7.37 mmol) oder **5** (6.33 mmol) wird bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Thiol **3** gegeben und 24 h gerührt. Nach Zugabe von ca. 100 ml Wasser extrahiert man mit Chloroform; die Chloroformphase wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das erhaltene Öl wird entweder wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert oder kristallisiert.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-mono(2-buthylthio)-1,3-butadien (4a): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.66 g (7.37 mmol) 2-Butanthiol (**3a**). Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlorkohlenstoff wird **4a** erhalten.

4a: Ausb. 1.4 g (58%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film): $\nu = 2880, 2915, 2980$ cm⁻¹ (C—H), 1600 (C=C), 1295, 1315, 1530 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 3.6\text{--}3.8$ (m, 1 H, C—H), 1.6–1.8 (m, 2 H, CH₂), 1.4–1.5 (m, 3 H, CH₃), 1.0–1.1 (m, 3 H, CH₃). C₈ H₉ Cl₄ SNO₂ (325.0): ber. C 29.56, H 2.79, N 4.30; gef. C 29.59, H 2.85, N 4.36. -MS: Molmasse: 323.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-mono(2-methylpropylthio)-1,3-butadien (4b): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.66 g (7.37 mmol) 2-Methyl-1-propanthiol **3b**. Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlorkohlenstoff wird **4b** erhalten.

4b: Ausb. 1.5 g (63%) gelbes, zähes Öl. -IR (Film): $\nu = 2840, 2850, 2940, 2960$ cm⁻¹ (C—H), 1596 (C=C), 1295, 1305, 1530 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.2$ ppm (m, 2 H, S—CH₂), 1.8–2.1 (m, 1 H, C—H), 0.8–1.3 (m, 6 H, 2 CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 21.7$ ppm (CH₃), 27.7 (C—H), 43.7 (CH₂), 122.9, 124.9, 139.2, 157.8 (die anderen Kohlenstoffatome). C₈ H₉ Cl₄ SNO₂ (325.0): ber. C 29.56, H 2.79, N 4.30; gef. C 29.50, H 2.71, N 4.17.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-mono(4-nitrophenylthio)-1,3-butadien (4c): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.14 g (7.37 mmol) 4-Nitrothiophenol (**3c**). Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus Methanol.

4c: Ausb. 1.8 g (63%) gelbe Kristalle vom Smp. 138–140°C (aus Methanol). -IR (KBr): $\nu = 1600$ cm⁻¹ (C=C) 1295, 1340, 1530 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.4\text{--}8.0$ ppm (m, 2 H, Aromaten-H), 8.1–8.7 (m, 2 H, Aromaten-H), ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 124.5, 136.8$ (Aromaten-H). C₁₀ H₄ Cl₄ N₂ SO₄ (390.0): ber. C 30.79, H 1.03, N 7.18; gef. C 30.89, H 1.09, N 7.08. -MS: Molmasse: 388.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(ethylthio)-1,3-butadien (7d), 2-Nitro-3,4-dichlor-4-brom-bis(ethylthio)-1,3-butadien 8d: Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.37 g (6.33 mmol) Ethanthiol **3d**. Nach chromatographischer Trennung (4 × 60 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff werden **7d** und **8d** erhalten.

7d: Ausb. 0.8 (37%) gelbe Kristalle vom Smp. 96–98°C (aus Ethanol). -IR (KBr): ν = 2880, 2920, 2980 cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C), 1294, 1310, 1530 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.0–3.3 ppm (q, 2 H, -CH) 1.3–1.5 (t, 3 H, CH_3). $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{BrSNO}_2$ (341.4): ber. C 21.10, H 1.47, N 4.10; gef. C 21.00, H 1.38, N 4.17. -MS: Molmasse: 339.

8d: Ausb. 0.5 g (23%) gelbe, zähes Öl. -IR (Film): ν = 2880, 2930, 2960 cm^{-1} (C—H), 1595 (C=C), 1280, 1300, 1525 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 2.8–3.1 (m, 4 H, 2- CH_2 -), 1.2–1.5 (m, 6 H, 2 CH_3). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{BrSNO}_2$ (335.04): ber. C 28.67, H 3.00, N 4.18; gef. C 28.48, H 2.88, N 4.08. -MS: Molmasse: 333.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(octadecylthio)-1,3-butadien (7t): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.81 g (6.33 mmol) Octadecanthiol (**3e**). Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus heißem Methanol.

7t: Ausb. 2.3 g (64%) gelbe Kristalle vom Smp. 49–51°C (aus Methanol). -IR (KBr): ν = 2860, 2920, 2940 cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C), 1290, 1310, 1520 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.0–3.1 ppm (t, 2 H, -S- CH_2), 0.8–1.70 [m, 35 H, - CH_2 -(CH_2)₁₆- CH_3]. $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{BrSNO}_2$ (565.9): ber. C 46.69, H 6.59, N 2.47; gef. C 46.77, H 6.40, N 2.56. -MS: Molmasse: 563.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(4-nitrophenylthio)-1,3-butadien (7c): Dargestellt nach der AAV aus **5** und 0.98 g (6.33 mmol) 4-Nitrothiophenol (**3c**). Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert aus Methanol.

7c: Ausb. 1.75 (67%) gelbe Kristalle vom Smp. 158–160°C (aus Methanol). -IR (KBr): ν = 1600 (C=C), 1295, 1330, 1530 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 7.4–8.0 ppm (m, 2 H, Aromaten-H), 8.1–8.7 (m, 2 H, Aromaten-H). -¹³C-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 124.5, 136.8 ppm (Aromaten-H). $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{BrN}_2\text{SO}_4$ (402.4): ber. C 29.84, H 1.00, N 6.96; gef. C 29.73, H 1.09, N 6.87. -MS: Molmasse: 400.

2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-mono(cyclohexylthio)-1,3-butadien (4i): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.85 g (7.37 mmol) Cyclohexanthiol (**3i**). Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlorkohlenstoff wird **4i** erhalten.

4i: Ausb. 1.65 g (71%) gelbe Kristalle vom Smp. 58–60°C (aus Ethanol). -IR (KBr): ν = 2870, 2920, 2940 cm^{-1} (C—H), 1605 (C=C), 1295, 1315, 1530 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.3–3.7 ppm (m, 1H, C—H), 1.2–2.2 (m, 10 H, 5 CH_2). -¹³C-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 49.3 ppm (C—H), 24, 25.3, 33.2 (5 CH_2), 123, 129, 139, 158 (die anderen Kohlenstoffatome). $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{SN}_2\text{O}_2$ (315.6): ber. C 38.05, H 3.51, N 4.43; gef. C 38.14, H 3.63, N 4.54.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(hexadecylthio)-1,3-butadien (7h): Dargestellt nach der AAV aus **5** und 1.64 g (6.33 mmol) Hexadecanthiol (**3h**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether wird **7h** erhalten.

7h: Ausb. 2.0 g (64%) gelbes, zähes Öl. -IR (Film): ν = 2860, 2920, 2960 cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C), 1295, 1310, 1520 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.0–3.1 ppm (m, 2 H, S— CH_2), 0.8–1.9 [m, 31H, S— CH_2 -(CH_2)₁₄- CH_3]. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{BrSNO}_2$ (397.5): ber. C 45.66, H 6.18, N 2.60; gef. C 45.73, H 6.22, N 2.55. -MS: Molmasse: 395.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(dodecylthio)-1,3-butadien (7g): Dargestellt nach der AAV aus **5** und 1.28 g (6.33) Dodecanthiol-1 (**3g**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether wird **7g** erhalten.

7g: Ausb. 1.95 (64%) gelbes, zähes Öl. -IR (Film): ν = 2860, 2930 cm^{-1} (C—H), 1600 (C=C), 1295, 1310, 1535 (NO_2). -¹H-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 2.9–3.2 (m, 2 H, S— CH_2), 0.8–1.8 [m, 23 H, CH_2 -(CH_2)₁₀- CH_2 -S]. -¹³C-NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ = 13.9 ppm (CH_3), 22.5, 28.3, 28.6, 28.9, 29.2, 29.4, 29.8, 31.8, 35.9, (CH_2), 122.2, 123.7, 140.3, 158.3 (die anderen Kohlenstoffatome). $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{BrSNO}_2$ (481.7): ber. C 39.89, H 5.23, N 2.90; gef. C 39.78, H 5.30, N 2.98. -MS: Molmasse: 479.

2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(hexylthio)-1,3-butadien (7e): Dargestellt nach der AAV aus **5** und 0.75 g (6.33 mmol) Hexanthiol. Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether wird **7e** erhalten.

7e: Ausb. 1.4 g (56%) gelbes Öl. -IR (Film): ν = 2835, 2860, 289 cm^{-1} (C—H), 1600 C=C, 1295, 1315, 1540 (NO_2). -¹H-NMR (CDH_3 , TMS int.): δ = 2.6–3.0 ppm (m, 2 H, S— CH_2), 1.1–1.7 [m, 8

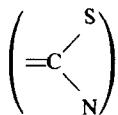
H, $\text{S}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$], 0.8–1.0 (m, 6 H, 2 CH_3). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{BrS NO}_2$ (397.5): ber. C 30.21, H 3.29, N 3.52; gef. C 30.10, H 3.33, N 3.40.

2-(1-Nitro-2,3-dichlor-3-(2-hydroxyethylthio)-propenyliden)-1,3-oxathiolan (2): Zu einer Lösung von 2.0 g (7.37 mmol) **1** und 1.15 g (14.76 mmol) 2-Mercaptoethanol in 30 ml Ethanol tropft man 3 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt noch 3 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft. Das Erhaltene gelbe Öl wird kristallisiert.

2: Ausb. 0.9 g (38%) gelbe, Kristalle vom Smp. 68–69°C (aus Ethanol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 4.6–4.9 ppm (m, 2 H, $=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 3.6–3.9 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.3–3.5 (m, 2 H, $=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2$), 2.6–2.9 (m, 2 H, $=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 1.7–2.1 (m, 1 H, $-\text{OH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 76 ppm ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$), 61 ($=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 36.5 ($=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 31 ($=\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2$). $\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_2\text{NCl}_2\text{O}_4$ (318.2): ber. C 30.19 H 2.85, N 4.40; gef. C 30.07, H 2.69, N 4.32. -MS: Molmasse: 316.7.

2-(1-Nitro-2,3-dichlor-3-brom-propenyliden)-1,3-thiazolidin (6): Zu einer Lösung von 2.0 g (6.33 mmol) **5** und 0.72 g (6.33 mmol) 2-Amino-ethanthiolhydrochlorid in 30 ml Ethanol tropft man 3 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt noch 3 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft.

6: Ausb. 1.4 g (69%) gelbe Kristalle vom Smp. 126–128°C. IR (KBr): ν = 2890, 2940 cm^{-1} (C–H), 3280 (N–H), 1600 (C=C), 1295, 1310, 1575 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 9.5–9.8 ppm (s, br, 1H, N–H), 4.0–4.5 (m, 2 H, N– CH_2), 3.3–3.7 (m, 2 H, S– CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 30.57 ppm (S– CH_2), 51.74 (N– CH_2), 112.75 ($=\text{C}-\text{Cl}$), 124.16 (CCl_2), 129.2 (C– NO_2), 168.3



$\text{C}_6\text{H}_5\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (319.99): ber. C 22.52, H 1.57, N 8.75; gef. C 22.85, H 1.60, N 8.70.

2-(1-Nitro-2,3-dichlor-3-brom-propenyliden)-1,3-oxathiolan (9), 2-Nitro-1,3,4-trichlor-4-brom-mono(2-hydroxyethylthio)-1,3-butadien (10) und 3,4-Dithia-1,6-bis(α -nitro- α -chlor- β - γ -dichlor- γ -brom-vinyl-acetat) hexan (11): Zu 2.0 g (6.33 mmol) **5** werden bei Raumtemp. 0.99 g (12.66 mmol) Ethanolthiol ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) gegeben und 30 h gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit *n*-Butanol extrahiert, die *n*-Butanolphase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert.

9: Ausb. 0.40 g (20%) gelbe Kristalle vom Smp. 115–117°C (aus Ethanol). R_f = 0.57 (Kieselgel, CHCl_3). -IR (KBr): ν = 2910, 2960 cm^{-1} (C–H), 1595 (C=C), 1020, 1050 (C–O–C), 1280, 1310, 1540 (NO_2), 620, 820 (C–Cl). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 4.7–5.0 ppm (m, 2 H, O– CH_2), 3.3–3.6 (m, 2 H, S– CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 36 ppm (S–C), 76 (O–C): $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{BrNO}_2\text{S}$ (320.9): ber. C 22.45, H 1.25, N 4.36; gef. C 22.96, H 1.34, N 3.97. -MS: Molmasse: 320.

10: Ausb. 0.35 g (15%) gelbes zähes Öl. R_f : 0.76 (Kieselgel, CHCl_3). IR (Film): ν = 3100–3500 cm^{-1} (br, OH), 1545, 1590 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.6–3.9 ppm (m, 2 H, HO– CH_2), 2.6–2.9 (m, 2 H, S– CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 33.7 ppm (S–C), 64.5 (HO–C): $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{BrNO}_2\text{S}$ (357.4): ber. C 20.16, H 1.41, N 3.91; gef. C 19.96, H 1.50, N 3.80.

11: Ausb. 0.65 g (13%) gelbes Öl. R_f : 0.16 (Kieselgel, CHCl_3). -IR (Film): ν = 2960, 3000 (C–H), 1580, 1600 (C=C), 1735 (C=O), 550 (S–S). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.3–3.6 ppm (m, 4 H, 2 S– CH_2), 4.6–5 (m, 4 H, 2 O– CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 37 (S–C), 41 (O–C). $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Br}_2$ (774.85): ber. C 18.60, H 1.04, N 3.61; gef. C 18.66, H 1.13, N 3.68.

1,7-Bis(1,3,4,4-tetrachlor-2-nitro-butadienyl)-1,7-dithia-4-oxaheptan (13a), 2-(1-Nitro-2,3,3-trichlor-2-propenyliden)-1,3-dithia-6-oxacyclooctan (15a): Zu 2.0 g (7.37 mmol) **1** werden bei Raumtemp. 1.0 g 2,2'-Oxydiethanthiol **12a** gegeben und 48 h gerührt. 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. abgezogen. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlorkohlentoff chromatographiert.

13a: Ausb. 1.15 g (26%) gelbes, zähes Öl. R_f: 0.233. -IR (Film): $\nu = 2875, 2920, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1600 (C=C), 1290, 1310, 1530 (NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 3.7\text{--}3.9 \text{ ppm}$ (t, 4 H, CH₂—O—CH₂), 3.3–3.5 (t, 4H, S—CH₂—CH₂—O—CH₂—CH₂—S). ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.):

$$\delta = 68.5 \text{ ppm (2 OCH}_2\text{)}, 35.52 \text{ (2 S—CH}_2\text{)}, 157 \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{=C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right), 129 (\text{=C—NO}_2), 125 (\text{=CCl}_2), 121$$

(=C—Cl). C₁₂ H₈ Cl₂ S₂ O₅ N₂ (607.99): ber. C 23.70, H 1.32, N 4.60; gef. C 23.75, H 1.43, N 4.47. -MS: Molmasse: 604.

15a: Ausb. 1.2 g (48%) gelbes, zähes Öl. R_f: 0.133. -IR (Film): $\nu = 2880, 2930 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1600 (C=C), 1290, 1310, 1530 (NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.2 \text{ ppm}$ (m, 4 H, 2 S—CH₂), 3.5–4.0 (m, 4 H, 2 O—CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 36.02, 39.92 \text{ ppm}$ (2 S—CH₂), 70.20,

$$71.49 \text{ (2 O—CH}_2\text{)}, 161.24 \left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right). \text{C}_8 \text{H}_8 \text{S}_2 \text{Cl}_3 \text{O}_3 \text{ (336.64): ber. C 28.54, H 2.39, N 4.16; gef. C 28.64,}$$

H 2.61, N 4.25. -MS: Molmasse: 335.

1,11-Bis(1,3,4,4-tetrachlor-2-nitro-butadienyl)-1,4,8,11-tetrathiaundecan 13b, 1,1-Bis(13,15,16,16-tetrachlor-4-nitro-13,15-dien-2,5,9,12 (tetrathia)-1-(2-nitro-3,4,4-trichlor)-butadien 14b: Zu 2.0 g (7.37 mmol) **1** wird bei Raumtemp. 1.68 g (7.37 mmol) 1,9-(3,7-dithia)nonandithiol **15b** gegeben und 48 h gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das erhaltene Öl wird an Kieselgel chromatographiert.

13b: Ausb. 1.3 g (25%) gelbes, zähes Öl. R_f: 0.375. -IR (Film): $\nu = 2860, 2940 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1600 (C=C), 1290, 1440, 1510 (C—NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS, int.): $\delta = 2.6\text{--}2.9 \text{ ppm}$ (m, 12 H, 6 CH₂), 3.0–3.2 (m, 12 H, 6 CH₂), 3.6–3.8 (m, 4 H, 2 CH₂). -¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 23.0, 24.5, 29.0, 29.8, 30.4, 31.2, 35.9, 26.3, 40.3$ (14 CH₂), 121.7 (=CCl), 129 (=CCl₂), 134.7 (=C—NO₂),

$$169 \left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{=C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right). \text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{S}_4 \text{Cl}_8 \text{N}_2 \text{O}_4 \text{ (698.16): ber. C 25.80, H 2.02, N 4.01; gef. C 25.90, H 2.21,}$$

N 4.13. -MS: Molmasse: 695.

14b: Ausb. 1.70 g (21%) gelbes, zähes Öl. R_f: 0.450. -IR (Film): $\nu = 2860, 2940 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 1600 (C=C), 1280, 1420, 1510 (C—NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS, int.): $\delta = 2.6\text{--}2.8 \text{ ppm}$ (m, 2 H, CH₂), 3.4–3.8 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.7–2.0 (m, 2 H, CH₂). -¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 122.4$ (=C—Cl),

$$129.3 (\text{=CCl}_2), 132.0 (\text{=C—NO}_2), 156.4 \left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{=C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right). \text{C}_{26} \text{H}_{28} \text{S}_8 \text{Cl}_{11} \text{N}_3 \text{O}_6 \text{ (1125.0): ber. C 27.75,}$$

H 2.50, N 3.73; gef. C 27.64, H 2.46, N 3.66.

LITERATURE

1. A. Roeding, C. Ibiş und G. Zaby, *Chem Ber.*, **114**, 684 (1981).
2. C. Ibiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1873 (1984).
3. C. Ibiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1009 (1987).
4. C. Ibiş und Ç. Günün, *Sulfur Lett.*, **14**, 251 (1992).
5. C. Ibiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **86**, 55 (1994).

6. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kabardin und V. I. Potkin und I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1979).
7. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kabardin und V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
8. C. Ibiş und Ç. Sayıl, *Synthetic Communications*, **24**, 2797 (1994).
9. C. Ibiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
10. C. Ibiş und F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
11. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kabardin und N. Yu. Zhidkov, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 484 (1978).
12. W. Rosen und D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4694 (1969).