

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>

NEUE THIOETHER UND DISULFIDVERBINDUNGEN AUS MONO(ARYLTHIO)SUBSTITUIERTEM 2-NITROTETRACHLOR-1,3-BUTADIEN UND NEUE THIOETHER MIT BUTADIEN-, BUTIN UND BUTENINSTRUKTUR AUS HEXACHLORBUTEN

Ceml İbşıl^a

^a Chemie-Abteilung, Fakultät für Ingenieurwesen, Istanbul Universität, Avçılar-İstanbul, Türkei

To cite this Article İbşıl, Ceml(1996) 'NEUE THIOETHER UND DISULFIDVERBINDUNGEN AUS MONO(ARYLTHIO)SUBSTITUIERTEM 2-NITROTETRACHLOR-1,3-BUTADIEN UND NEUE THIOETHER MIT BUTADIEN-, BUTIN UND BUTENINSTRUKTUR AUS HEXACHLORBUTEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 118: 1, 49 – 60

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608038799

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608038799>

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 THIOETHER UND DISULFIDVERBINDUNGEN AUS MONO(ARYLTHIO)SUBSTITUIERTEM 2-NITROTETRACHLOR-1,3-BUTADIEN UND NEUE THIOETHER MIT BUTADIEN-, BUTIN- UND BUTENINSTRUKTUR AUS HEXACHLORBUTEN

CEMİL İBİŞ

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

(Received 7 May 1996; In final form 11 July 1996)

2-Nitro-tetrachlor-mono(4-methylphenylthio)-1,3-butadiene (**1a**) in water-ethanol mixture in the presence of sodium hydroxide reacted with 2,2-Oxydiethanethiol (**2a**) to give heterocyclic thioether **3a**, disulfide compound **7a** and bis(arylthio)-1,3-butadiene **8a**. Compound **1a** from reaction with 1,4,8,11-tetrathiaundecan (**2b**) in ethanol yielded cyclic thioether **3b**, disulfide **5b**, **8b** and tris(arylthio)-1,3-butadiene **9b** compounds. 2-Nitro-tetrachlor-mono(4-chlorophenylthio)-1,3-butadiene (**16b**) gives **3c**, **4c** and **6c** by the reaction with dithiol **2a** in EtOH containing sodium hydroxide. From reaction compound **1b** with **2b** in EtOH yielded **3d**, **10d** and **8b** compounds. Compounds **12b** and **13b**, have been obtained from **1b** and cystamine in EtOH at room temperature. **14** yielded previously unknown **16a–b**, **17a–b**, **18a**, **17c** and **19a–c** thioether compounds from reaction with thiols (**15a–c**). Compound **21** gives **22a**, **23a** and **24a** by the reaction with octanthiol in DMSO.

Keywords: Thiols; thioether; 2,2'-Oxydiethanethiol; 1;4;8;11-tetrathiaundecan; cyclic thioether; disulfides; 2-nitro-tetrachloro-mono(arylthio)-1;3-butadiens

Über einige Reaktionen von 2-H-Pentachlorbutadien, 1-H-Pentachlorbutadien, 1,3-Di-H-Tetrachlorbutadien, 1,3-Di-H-Hexachlorbuten-1, 2,3-Di-H-Hexachlorbuten-2 und 2,3-Di-H-Hexachlorbuten-1 mit Thiolen in DMSO, DMF und EtOH wurde schon berichtet.^{1–4}

Die Reaktionen von 2-Nitrobutadien mit S-, N,N-, S,O-, N,S- und S,S-Nucleophilen (mit und ohne Lösungsmittel) sind ebenfalls bekannt.^{5–8} Durch

diese Reaktionen sind interessante Thioetherverbindungen wie Dithiolan-, Dithian-, Oxathiolan-, Thiazol- und Benzthiazolverbindungen produziert worden.

In den Reaktionen von 2-Nitropentachlor-1,3-butadien mit aliphatischen Alkoholen ist die C=C-Bindung der Vinylgruppe gebrochen worden.

Bindet eine Nitrogruppe an die Polychlorbutadienverbindung, verstärkt sich die Aktivität des Moleküls in den nucleophilen Reaktionen. Die C=C-Bindung der Nitrovinylgruppe von Nitrodien $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{C}=\text{CCl}_2]$ hat eine große Affinität zu Nucleophilen wegen des negativen Induktiveffekts der Nitrogruppe. Deswegen reagiert diese C=C-Bindung mit S-, S,S-, S,O- und S,N-Nucleophilen Reaktionen ohne Katalysator.

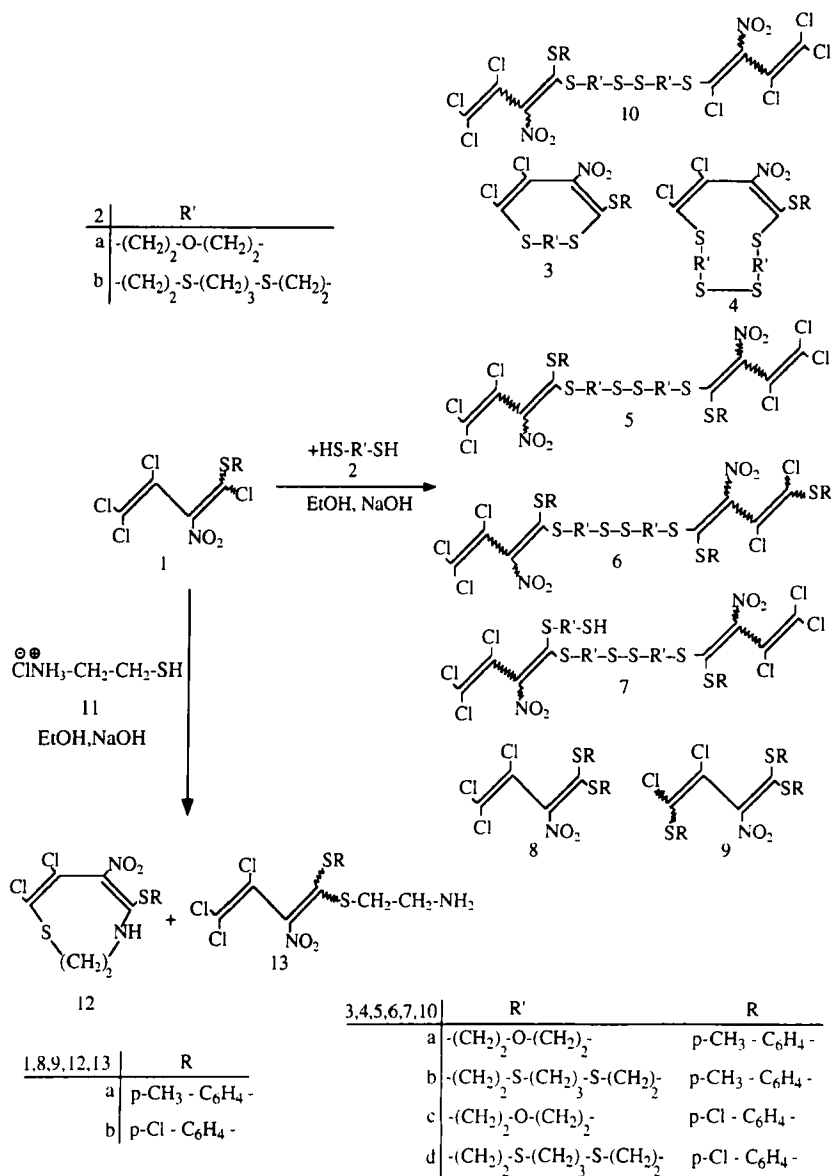
Wir haben in dieser Arbeit neue Thiokronenether und offenkettige Thioether durch Reaktionen von mono(thio)substituierten Nitrodienverbindungen mit S,S- und S,N-Nucleophilen und außerdem neue thiosubstituierte Butin-, Butenin- und Butadienverbindungen durch Reaktionen von 1,3-Di-H-hexachlorbut-1-en mit S-Nucleophilen dargestellt und charakterisiert.

Die Thiokronenether sind als Fangmoleküle für Schwermetallatome bekannt. Wegen dieser Eigenschaft dachte man, sie gegen Schwermetallvergiftungen zu verwenden. Die Metallkomplexe vieler Thiokronenether mit Metallen wie Co, Au, Rh(II), Hg, Ag und Pd sind bekannt.⁹⁻¹³ Wir erwarten, daß auch unsere Thiokronenether, die wir in dieser Arbeit dargestellt haben, mit Schwermetallen reagieren.

Wird ein Mol 2-Nitrodien mit einem Mol Thiol genügend lange gerührt, substituiert das Thiol ein Chloratom der Nitrovinylgruppe $[\dots(\text{NO}_2)\text{C}=\text{Cl}(\text{SR})]$ von 2-Nitropentachlorbuta-1,3-dien. Wenn man ein Mol der Dienverbindung mit zwei Mol Thiol reagieren läßt, entsteht entweder die bis(thio)-substituierte Di-enverbindung nicht oder kommt nur mit niedriger Ausbeute zustande, je nach Stärke des Nucleophils und dem induktiven und sterischen Effekt der RS-Gruppe, die an der Nitrovinylgruppe gebunden ist.

In den Reaktionen der Mono(arylthio)-2-nitrodienverbindungen $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{Cl}(\text{NO}_2)\text{C}=\text{C}(\text{SR})\text{Cl}]$ mit Thiolen und Dithiolen in EtOH in Gegenwart von Natronlauge werden die Chloratome (davon ist ein Cl-Atom am ersten und das andere am vierten C-Atom gebunden) schnell substituiert mit S-Nucleophilen. Der Grund dafür ist die Erhöhung der Nucleophilie durch die Umwandlung der HS-Gruppe zur $\text{Na}^+ \text{S}^-$ -Gruppe.

Die Mono(4-methylphenylthio)-1,3-butadienverbindung **1a** ergibt in EtOH in Gegenwart von Natronlauge mit der 2,2'-Oxydiethanthiolverbindung **2a** die Verbindungen **3a**, **7a** und **8a** (Schema 1). Neben diesen drei Produkten ist auch ein unlösbares Polymerprodukt erhalten. Die Unlöslichkeit hängt von den Kreuzbindungen im Polymer ab. Die Verbindung **3a** ist ein neuer cyclischer

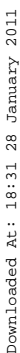


SCHEMA 1

Thioether. Die Verbindung **7a** ist ein neues Tetraen, das S-S-, HS- und RS-Gruppen trägt. Die Verbindung **7a** zeigt für die HS-Gruppe eine charakteristische Bande bei 2255 cm^{-1} . Das zeigt uns, daß die HS-Gruppe an einem Ende

des Dithiols keine Substitution bewirkt hat. Die als Nebenprodukt entstandene dithiosubstituierte Dienverbindung **8a** ist schon bekannt. Die Verbindung **1a** liefert mit 1,4,8,11-Tetrathiaundekan (**2b**) in EtOH in Gegenwart von NaOH die Verbindungen **3b**, **5b**, **8a** und **9a**. Die Verbindung **3b** ist ein cyclische Thioether. Die Verbindung **5b** ist ein neues polythiosubstituiertes Tetraen, das eine S-S-Gruppe trägt. Die Nebenprodukte **8a**¹⁴ und **9a**¹⁵ sind bis (thio)substituierte vorher bekannte Dienverbindungen. Die Strukturen dieser Verbindungen (**8a**, **9a**) sind durch IR-Spektrenvergleiche und durch Schmelzpunktevergleiche identifiziert worden. Die mono(4-chlorphenylthio)substituierte Dienverbindung **1b** liefert in EtOH mit der 2,2'-Oxydiethanthiolverbindung **2a** die Verbindungen **3c**, **4c** und **6c**. Die Verbindungen **3c** und **4c** sind heterocyclische Verbindungen. Die Verbindung **6c** ist ein Thioether, der eine S-S-Bindung trägt. Wahrscheinlich entstehen die Verbindungen **4c** und **6c** über ein Thiolat $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}(\text{NO}_2)\text{C}=\text{C}(\text{SR})\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{S}^- \text{Na}^+]$. Die Thioetherverbindung **1b** ergibt mit der 1,4,8,11-Tetrathiaundekanverbindung in EtOH die Verbindungen **3d**, **10d** und **8b**. **3d** ist eine cyclische Dienverbindung, dagegen ist **10d** ein Tetraen. Die Dienverbindung **8b**¹⁵ ist eine schon bekannte Bis(thio)etherverbindung. Die thiosubstituierten Dienverbindungen **8** und **9** entstehen aus **1** durch Substitution der Cl-Atome die am 1. und 4. C-Atom der Verbindung **1** gebunden sind mit S-Nucleophilen. Die Verbindung **1b** liefert in EtOH in Gegenwart von Natronlauge mit der Thiolverbindung **11** die Verbindungen **12b** und **13b**. Die Verbindung **12b** ist eine interessante heterocyclische Verbindung. **13b** ist ein Bis(thio)ether, das eine primäre Amingruppe trägt. In dieser Reaktion können weitere Reaktionsprodukte entstehen. Die H-tragenden polychlorierten Buten- und Butadienverbindungen ergeben in DMSO mit Thiolaten poly(thio)substituierte Butadienverbindungen (in diesen Reaktionen bleiben die Wasserstoffatome der polychlorierten Buten- und Butadienverbindungen erhalten). Es ist bekannt, daß Perchlor-1,3-butadien bei Reaktionen mit Thiolaten in DMSO Butatrien-, Butenin und Butadienverbindungen liefert. Es ist auch bekannt, daß Tetrakis(thio)- und Tris(thio)butatrienverbindungen in Gegenwart von Basen zu Buteninen isomerisiert werden.¹⁶⁻¹⁸

Die Verbindung **14** liefert in EtOH in Gegenwart von Natronlauge mit der Verbindung **15a** die Verbindungen **16a**, **17a**, **18a** und **19a** (Schema 2). Das IR-Spektrum der Verbindung **16a** hat bei 2135 cm^{-1} eine $\text{C}=\text{C}$ -Bande gezeigt. Die Verbindung **16a** ergibt in Ether mit KO-ter. Butanolat die Buteninverbindung **17a** (entstanden durch die HCl-Elimination aus der Verbindung **16a**). Das IR-Spektrum der Verbindung **17a** hat bei 2140 cm^{-1} eine charakteristische $\text{C}=\text{C}$ -Bande gezeigt. Die Verbindung **18a**, die ein weiteres Substitutionprodukt von **17a** ist, hat auch eine charakteristische $\text{C}=\text{C}$ -Bande im IR-Spektrum bei 2135 cm^{-1} gezeigt. Die Verbindung **19a** ist eine bis(thio)substituierte Butadien-



Downloaded At: 18:31 28 January 2011

Downloaded At: 18:31 28 January 2011

zwei Singletts gezeigt. Die Verbindung **23a**, die für die Vinyl-Wasserstoffatome im gleichen Gebiet ($\delta = 6.4$ und 6.5 ppm) zwei Singletts gezeigt hat, ist ein Substitutionsprodukt der Verbindung **22a**.

Wahrscheinlich entstehen die Verbindungen **16**, **22**, **23** und **24** wie unten erklärt ist. Die Verbindung **14** gibt zuerst mit Thiolat die Alkinverbindung $[\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2\text{H}]$. Durch Substitution dieser entstandenen Alkinverbindung kommt die thiosubstituierte Alkinverbindung **16** zustande. Nach Eliminierung von HCl aus **16** entsteht die Verbindung **17**. Durch die Reaktion der Verbindung **21** in DMSO mit Thiolaten entstehen disubstituierte- und trisubstituierte Dienverbindungen (**22a**, **23a**) ohne dass der Dienaufbau zerstört wird. Die tris (thio) substituierte Butenverbindung **24a** entsteht durch Isomerisierung der Butatrienverbindung $[(\text{RS})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}(\text{SR})]$, die nach Eliminierung von HCl aus **23a** entstanden ist.

Dem Fonds von *Staatliche Planungsorganisation(DPT)*(Projekt Nummer: 91K121030) und dem *Unterstützungsfonds für die Forschung der Istanbul Universität* sprechen wir für die Finanzielle Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin-Elmer, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer AC 200L der Fa. Bruker. -MS: VG-ZAB-SPEC-Spektrometer. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. - R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; Apparat Büchi 510. Dünnschichtchromatographie(DC): 0.25 mm Silica-Fertigplatten mit Fluoreszenz-Indikator UV254 (Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F). Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.063–0.20 mm (Fa. Merck), der verwendete Petrolether hatte den Siedebereich 30–50°C. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementaranalyser.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Mono(arylthio)-2-nitrotetrachlorbutadien mit den Dithiolen 2a–b: Zu einer Lösung aus 2.0 g (5.57 mmol) **1** und der jeweils angegebenen Menge Dithiol in 35 ml EtOH tropft man unter Rühren 2.0 g NaOH in 10 ml Wasser und rührt noch 2 h bei Raumtemp.. 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 oder die erhaltenen Kristalle werden wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert.

5-(4-Methylphenylthio)-6-nitro-7,8-dichlor-4,9-dithia-1-oxa-cycloundekan-5,7-dien (3a), 1,1,2,21,22,22-Hexachlor-5,11,12.18-tetrathia-3,20-dinitro-4-

mono(2,2'-oxidiethanthio)-19-mono(4-methylphenylthio)-8,15-dioxa-doeikosan-1,3,19,21-tetraen (7a) und 1,1-Bis(4-methylphenylthio)-2-nitro-3,4,4-trichlor-1,3-butadien(8a): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.77 g (5.57 mmol) 2,2'-Oxydiethanthiol (**2a**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 60 cm) mit Tetrachlormethan/Ethylacetat werden **3a**, **7a** und **8a** erhalten.

3a: Ausb. 0.60 g (25%) gelbe Kristalle vom Smp. 145–147°C (aus Ethanol). -IR (KBr): $\nu = 2860, 2910, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1570 (C=C), 1285, 1320, 1520 (C-NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}8.0 \text{ ppm}$ (d, J = 7.8 Hz, 2 H, Aromaten-H), 7.0–7.2 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, Aromaten-H), 3.5–4.0 (m, 4 H, 2 O-CH₂), 2.9–3.3 (m, 4 H, 2 S-CH₂), 2.3 (s, 3 H, CH₃). -¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 21.3 \text{ ppm}$ (CH₃), 36.3, 37.6 (S-C), 70, 80(O-C), 157 (C=C), 135.5, 129.8 (Vinyl-H tragende aromatische Kohlenstoffatome), 144.1 (=CClS-), 140.2 (=C-NO₂). -MS: Molmasse: 424. C₁₅H₁₅S₃NO₃ (424.3): ber. C 42.45, H 3.56, N 3.30; gef. C 42.26, H 3.38, N 3.48.

7a: Ausb. 1.2 g (23%) gelbes, zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2875, 2920 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1570 (C=C), 2255 (C-SH), 1285, 1360, 1560 (C-NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.2 \text{ ppm}$ (m, 2 H, J = 7.8 Hz, Aromaten-H), 7.3–7.5 (m, 2 H, J = 7.8 Hz, Aromaten-H), 2.6–3.3 (m, 12 H, 6 CH₂), 3.4–4.0 (m, 12 H, 6 CH₂), 2.3 (s, 3 H, CH₃), 1.3 (s, 1H, -SH). -¹³C-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 21.3 \text{ ppm}$ (CH₃), 24.2, 33.0, 36.7, 37.2 (6 S-C), 69.1, 69.7, 70.6, 71.6 (6 O-C), 129.8, 135.5 (Vinyl-H tragende aromatische Kohlenstoffatome), 155.2 (=C < S), 140.2(C-NO₂), 128.3(=CCl₂), 125.5(=CCl). -MS: Molmasse: 931. C₂₇H₃₂Cl₆S₇N₂O₇ (933.7): ber. C 34.73, H 3.45, N 3.00; gef. C 34.68, H 3.48, N 3.12.

8a: Ausb. 0.30 g (12%) gelbe Kristalle vom Smp. 89.5–91°C (Lit.¹⁴ 89–91°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

1-Mono(4-methylphenylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-1,6,9,13-tetrathia-cyclopenta-dekan-2,4-dien (3b), 4,27-Bis(4-methylphenylthio)-1,1,2,29,30,30-hexachlor-3,28-dinitro-5,8,12,15,16,19,23,26- oktathia-triakontan-1,3,27,29-tetraen (5b), 1,1-Bis(4-methylphenylthio)-2-nitro-3,4,4-trichlor-1,3-butadien (8a) und 1,1,4-Tris(4-methylphenylthio)-2-nitro-3,4-dichlor-1,3-butadien (9a): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.27 g (5.51 mmol) 1,4,8,11-Tetrathiaundekan (**2b**). Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlormethan werden **3b**, **5b**, **8a** und **9a** erhalten.

3b: Ausb. 0.70 g (24%) gelbes, zähes Öl. -IR (Film): $\nu = 2890, 2925, 2945 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 (C=C). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.2 \text{ ppm}$ (d, J = 8.0 Hz, 2 H, Aromaten-H), 7.3–7.5 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, Aromaten-H), 2.2–2.4 (s, 3 H, CH₃), 2.6–3.4 (m, 14 H, 7CH₂). -¹³C-NMR(CDCl₃, TMS int.): $\delta = 21.3 \text{ ppm}$ (CH₃), 24.6, 26.5, 28.7, 29.2, 29.3, 30.5, 30.8, 31.1, 31.3, 36.0, 37.5 (7CH₂). -MS: Molmasse: 514. C₁₈H₂₁Cl₂S₅NO₂ (514.59): ber. C 42.01, H 4.11, N 2.72; gef. C 42.06, H 4.22, N 2.69.

2-(4-chlorphenylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-1,6,9,13-tetrathia-cyclopentadekan-2,4-dien (**3d**), 4-(4-chlorphenylthio)-1,1,2,27,29,30,30-heptachlor-3.28-dinitro-5,8,12,15,16,19,23,26-oktathia-triakontan-1,3,27,29-tetraen(**10d**) und 1,1-Bis(4-chlorphenylthio)-2-nitro-3,4,4-trichlor-1,3-butadien (**8b**): Dargestellt nach der AAV aus **1** und 1.21 g (5.29 mmol) 1,4,8,11-Tetrathiaundekan (**2b**). Nach chro-

matographischer Trennung mit Chloroform/Ethylacetat werden **3d**, **10d** und **8b** erhalten.

3d: Ausb. 0.65g (23%) gelbes, zähes Öl. - IR (Film): $\nu = 2830, 2860, 2940 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C) . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.3 \text{ ppm}$ (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, Aromaten-H), $7.4\text{--}7.6$ (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2 H, Aromaten-H), $2.5\text{--}3.5$ (m, 14 H, 7CH_2). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 24.5, 26.4, 28.6, 29.1, 29.2, 30.3, 30.9, 31.2, 31.4, 36.1, 37.4$ (7 CH_2). -MS: Molmasse: 534. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{S}_5\text{NO}_2$ (534): ber. C 38.16, H 3.39, N 2.16; gef. C 38.18, H 3.43, N 2.14

10d: Ausb. 1.22 g (22%) gelbes zähes Öl. - IR(Film): $\nu = 2820, 2855, 2945 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1605 (C=C) . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.1\text{--}7.5 \text{ ppm}$ (m, 4 H, Aromaten-H), $2.3\text{--}3.7$ (m, 28 H, 14 CH_2). - MS: Molmasse: 1030. $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cl}_8\text{S}_9\text{N}_2\text{O}_4$ (1032.77): ber. C 32.56, H 3.12, N 2.71; gef. C 32.50, H 3.03, N 2.61.

8b: Ausb. 0.20 g (8%) gelbes, zähes Öl (Lit.).¹⁵ Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich. *1-Aza-2-(4-chlorphenylthio)-4,5-dichlor-3-nitro-5-thiooctan-2,4-dien (12)* und *1-Mono(4-chlorphenylthio)-1-mono(2-aminoethylthio)-2-nitro-3,4-trichlor-1,3-butadien (13)*: Zu 2.0 g (5.47 mmol) **1b** und 0.62 g (5.47 mmol) Cystamin in 30 ml Ethanol tropft man eine Lösung von 2g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt noch 60 min bei Raumtemp.. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Tetrachlormethan chromatographiert.

12: Ausb. 0.75 g (37%) gelbes, zähes Öl. - IR (Film): $\nu = 2880, 2940, 3060, 3080 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), $3280\text{--}(\text{NH-})$, 1550, 1560, 1580(C=C) , 1290, 1315, 1525 (C- NO_2). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.1\text{--}3.5 \text{ ppm}$ (m, 2 H, N- CH_2), $3.9\text{--}4.3$ (m, 2 H, 5CH_2), $7.1\text{--}7.8$ (m, 4 H, Aromaten-H), $9.2\text{--}9.4$ (s, 1 H, -NH-). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 30.5 \text{ ppm}$ (S-C), 51.0 (N-C), 128.9, 136.5 (Vinyl-H tragende aromatische Kohlenstoffatome), 167.7(=C < S) . -MS: Molmasse: 382. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{S}_2\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ (383.7): ber. C 37.56, H 2.36, N 7.30; gef. C 37.51, H 2.33, N 7.09.

13: Ausb. 0.60 g (27%) gelbes, zähes Öl. -IR (Film): $\nu = 2845, 2940, 3060, 3080 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 3240, 3440, $3580\text{(C-NH}_2\text{)}$, 1640, 1560(C=C) , 1295, 1310, $1520 \text{ (C-NO}_2\text{)}$. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.2\text{--}7.3 \text{ ppm}$ (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$; 2 H, Aromaten-H), $7.3\text{--}7.5$ (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, Aromaten-H) $3.7\text{--}4.0$ (m, 2 H, S- CH_2), $2.6\text{--}2.9$ (m, 2 H, N- CH_2). -MS: Molmasse: 419. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (420.1): ber. C 34.29, H 2.39, N 6.66; gef. C 34.17, H 2.30, N 6.58.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Hexachlorbuten mit den Thiolen 15a-c: Zu einer Lösung aus 2.0 g (2.61 mmol) **14** und der jeweils angegebenen Menge Thiol **15** in 30 ml Ethanol tropft man unter Rühren

2.0 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 1 h bei Raumtemp.. 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. entfernt. Das erhaltene Öl wie jeweils angegeben an Kieselgel chromatographiert.

1,2-Dichlor-1,4-bis(oktylthio)-1-buten-3-in (18a), *1,1,2-Trichlor-4-bis-(oktylthio)-1,3-butadien (19a)*, *3,3,4,4-Tetrachlor-1-(oktylthio)-1-butin (16a)* und *1,1,2-Trichlor-4-oktylthio-1-buten-3-in (17a)*: Dargestellt nach der AAV aus **14** und 3.34 g (22.83 mmol) Oktanthiol (**15a**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether werden **16a**, **17a**, **18a** und **19** erhalten.

16a: Ausb. 0.30 g (12%) gelbes Öl. - IR (Film): $\nu = 2860, 2935, 2965, \text{cm}^{-1}$ (C-H), 2135 (C \equiv C), 1560 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7$ ppm (s, 1 H, Aliphaten-H), 2.7–3.3 (m, 2 H, -S-CH $_2$ -), 0.8–1.9 [m, 15 H, S-CH $_2$ -(CH $_2$) $_6$ -CH $_3$]. -MS: Molmasse: 335. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{S}$ (336.15): ber. C 42.87, H 5.39; gef. C 42.68, H 5.32.

17a: Ausb. 0.62 g (27%) gelbes Öl. -IR (Film): $\nu = 2865, 2930, 2955 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1570 (C=C), 2140 (C \equiv C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.8$ –3.2 ppm (m, 2 H, -S-CH $_2$ -), 0.8–1.7 [m, 15 H, S-CH $_2$ -(CH $_2$) $_6$ -CH $_3$]. MS: Molmasse: 298. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{S}$ (299.69): ber. C 48.09, H 5.71; gef. C 47.93, H 5.60.

18a: Ausb. 0.44 g (14%) gelbes Öl. - IR (Film): $\nu = 2860, 2930, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1580 (C=C), 2140 (C \equiv C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.6$ –3.2 ppm (m, 4 H, 2S-CH $_2$) 0.8–1.8 [m, 30 H, 2 S-CH $_2$ -(CH $_2$) $_6$ -CH $_3$]. -MS: Molmasse: 408. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{S}_2$ (409.5): ber. C 58.65, H 8.36; gef. C 58, 57, H 8.43.

19a: Ausb. 0.55 g (33%) gelbes zähes Öl. - IR (Film): $\nu = 2860, 2940, 2965 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.7$ –3.1 ppm (m, 4 H, 2S-CH $_2$ -), 0.9–1.7 [m, 30 H, 2S-CH $_2$ -(CH $_2$) $_6$ -CH $_3$]. -MS: Molmasse: 445. $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{S}_2$ (445.98): ber. C 53.86, H 7.91; gef. C 53.80, H 7.79.

3,3,4,4-Tetrachlor-1-(2,6-dichlorphenylthio)-1-butin (16b), *1,1,2-Trichlor-4-(2,6-dichlorphenylthio)-1-buten-3-in (17b)* und *1,1,2-Trichlor-4-bis(2,6-dichlorphenylthio)-1,3-butadien (19b)*: Dargestellt nach der AAV aus **14** und 4.0 g (22.83 mmol) 2,6-Dichlorthiophenol (**15b**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether werden **16b**, **17b** und **19b** erhalten.

16b: Ausb. 0.45 g (16%) gelbes Öl. - IR (Film): $\nu = 2860, 2945, 2965 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590, 1600 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.0$ –7.3 ppm (m, 3 H, Aromaten-H).—MS: Molmasse: 366. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_6\text{S}$ (368.9): ber. C 32.55, H 1.09; gef. C 32.49, H 1.14.

17b: Ausb. 0.54 g (21%) gelbes zähes Öl.—IR (Film): $\nu = 2860, 2950, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1585, 1600 (C=C), 2135 (C \equiv C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\nu = 7.0$ –7.3 ppm (m, 3 H, Aromaten-H).—MS: Molmasse: 330. $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Cl}_5\text{S}$ (332.4): ber. C 36.12, H 0.90; gef. C 35.98, H 0.95.

19b: Ausb. 0.95 g (24%) gelbes zähes Öl.—IR (Film): $\nu = 2865, 2940, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590, 1610 (C=C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS <nt.): $\delta = 7.0\text{--}7.4$ ppm (m, 6 H, Aromaten-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H).—MS: Molmasse: 509. $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Cl}_7\text{S}_2$ (511.5): ber. C 37.56, H 1.37; gef. C 37.48, H 1.42.

1,1,2-Trichlor-4-(4-nitrophenylthio)-1-buten-3-in (17c) und 1,1,2-Trichlor-4-bis(4-nitrophenylthio)-1,3-butadien (19c): Dargestellt nach der AAV aus **14** und 3.54 g (22.83 mmol) 4-Nitrothiophenol (**15c**). Nach chromatographischer Trennung mit Chloroform/Petrolether (3:1) werden **17c** und **19c** erhalten.

17c: Ausb. 0.85 g (36%) gelbes Öl.—IR (Film): $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 2135 (C≡C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}8.0$ ppm (m, 2 H, Aromaten-H), 8.1–8.6 (m, 2 H, Aromaten-H).—MS: Molmasse: 307. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{SNO}_2$ (308.5): ber. C 38.92, H 1.30, N 4.53; gef. C 39.04, H 1.29, N 4.48.

19c: Ausb. 1.20 g (34%) gelbes zähes Öl.—IR (Film): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ (C=C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.4\text{--}7.9$ ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 8.0–8.6 (m, 4 H, Aromaten), 6.3 (s, 1 H, Vinyl-H).—MS: Molmasse: 462. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (463.7): ber. C 41.44, H 1.95, N 6.04; gef. C 41.50, H 1.88, N 5.96.

1,2-Dichlor-4-bis(oktylthio)-1,3-butadien (22a), 2-Chlor-1,3,3-tris(oktylthio)-1,3-butadien (23a) und 1,2,4-Tris(oktylthio)-1-buten-3-in (24a): Dargestellt nach der AAV aus **21** und 4.57 g (31.27 mmol) Oktanthiol (**15a**). Nach chromatographischer Trennung mit Petrolether werden **22a**, **23a** und **24a** erhalten.

22a: Ausb. 0.90 g (21%) gelbes Öl.—IR (Film): $\nu = 2860, 2935, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1585 (C=C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.6\text{--}3.2$ ppm (m, 4 H, 2-SCH₂), 0.9–1.8 [m, 30 H, 2 S-CH₂-(CH₂)₆-CH₃], 6.2 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1H, Vinyl-H).—MS: Molmasse: 407. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{S}_2\text{Cl}_2$ (407.5): ber. C 58.94, H 7.91; gef. C 58.78, H 7.78.

23a: Ausb. 1.20 g (22%) gelbes zähes Öl.—IR (Film): $\nu = 2865, 2930, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 (C=C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.8\text{--}3.4$ ppm (m, 6 H, 3 S-CH₂-), 1.0–1.9 [m, 45 H, 3 S-CH₂-(CH₂)₆-CH₃], 6.2 (s, 1 H, Vinyl-H), 6.4 (s, 1 H, Vinyl-H).—MS: Molmasse: 515. $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{S}_3\text{Cl}$ (515.3): ber. C 65.26, H 9.19; gef. C 65.13, H 9.22.

24a: Ausb. 0.80 g (16%) gelbes zähes Öl. IR (Film): $\nu = 2870, 2935, 2965 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 (C=C), 2140 (C≡C).— $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 2.75\text{--}3.3$ ppm (m, 6 H, 3 S-CH₂), 1.1–1.9 [m, 45 H, 3 S-CH₂-(CH₂)₆-CH₃], 6.3 (s, 1H, Vinyl-H).—MS: Molmasse: 478. $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{S}_3$ (478.8): ber. C 70.23, H 9.68; gef. C 70.11, H 9.57.

Literatur

- [1] A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
- [2] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1873 (1984).

- [3] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1009 (1987).
- [4] C. İbiş und Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 251 (1992).
- [5] Yu. A. Ol'dekop, R.V. Kabardin, V.I. Potkin und I.A. Shingal, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1979).
- [6] Yu. A. Ol'dekop, R.V. Kabardin und V.I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
- [7] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Synth. Commun.*, **24**, 2797 (1994).
- [8] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **106**, 20 (1995).
- [9] C.J. Pedersen, *J. Org. Chem.*, **36**, 254 (1971).
- [10] W. Rosen und D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4694 (1969).
- [11] R.D. Bach und H.B. Vardhan, *J. Org. Chem.*, **51**, 1609 (1986).
- [12] J.R. Hartman, E.J. Hüntsa und S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1208 (1991).
- [13] J.J.H. Edema, J. Buter, F.S. Schoonbeek, A. Mectmsa, F. Van Bolhuis und R.M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **58**, 5624 (1993).
- [14] C. İbiş, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, (im Druck).
- [15] C. İbiş und F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **97**, 165 (1994).
- [16] A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.*, 1614 (1979).
- [17] A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1606 (1979).
- [18] A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, *Chem. Ber.*, **110**, 1484 (1977).