

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 HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN AUS DEN REAKTIONEN VON MONO(ARYL-UND ALKYLTHIO)- SUBSTITUIERTEN 2-NITROTETRACHLORBUTADIENEN UND 2-NITROHALOBUTADIEN MIT CYSTAMIN UND DITHIOLEN

Ceml İş<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemie-Ableitung, Fakultät für Ingenieurwesen, İstanbul Üniversitesi, Avcılar-İstanbul, Türkiye

**To cite this Article** İş, Ceml(1997) 'NEUE HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN AUS DEN REAKTIONEN VON MONO(ARYL-UND ALKYLTHIO)- SUBSTITUIERTEN 2-NITROTETRACHLORBUTADIENEN UND 2-NITROHALOBUTADIEN MIT CYSTAMIN UND DITHIOLEN', *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 130: 1, 79 — 87

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509708033700

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708033700>

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 HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN AUS DEN REAKTIONEN VON MONO(ARYL- UND ALKYLTHIO)- SUBSTITUIERTEN 2-NITROTETRACHLORBUTADIENEN UND 2-NITROHALOBUTADIEN MIT CYSTAMIN UND DITHIOLEN

CEMİL İBİŞ

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

(Received 18 March 1997; In final form 3 June 1997)

Mono(thio)substituted 2-nitro-tetrachloro-1,3-butadiene (**1**) gives **3a**, **b**, **4a–b** and **5a–b** by the reaction with 2-mercaptoethylaminehydrochloride in EtOH containing sodium hydroxide. Heterocyclic thioether **9** was obtained from reaction of 2-nitropentachlorobutadiene (**7**) with 1,3-dithioacetone (**8**). Ketene dithioacetal **11** is prepared by reacting 2-nitropentachlorobutadiene (**7**) with o-dithiophenole (**10**). Mono(4-chlorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**12**) in water-ethanol mixture in the presence of sodium hydroxide reacted with dithiols **13a–b** to give cyclic thioethers **14a–b** and linear chain thioethers **15a–b**.

**Keywords:** Thioether; thiols; 1,3-dithioacetone; o-dithiophenole; 2-mercaptoethylaminehydrochloride; 2-nitropentachlorobutadiene; 2-nitro-tetrachloro-mono(arylthio)-1,3-butadiene; 2-nitro-tetrachloromonosubstituted-alkylthio)-1,3-butadiene

Reaktionen von 2-Nitro-pentachlor-1,3-Butadienen in Ethanol (in Gegenwart von Natronlauge), in DMF (in Gegenwart von Triethylamin ( $C_2H_5)_3N$ ) sowie ohne Lösungsmittel mit Thiolen und Dithiolen wurden schon früher beschrieben.<sup>[1–5]</sup>

Durch die Reaktionen der 2-Nitropolychlordinen mit Thiolen wurden Mono(thio)-, Bis(thio)-, Tris(thio)- und Tetrakis(thio) substituierte Dienverbindungen erhalten. Die Reaktionen mit S,S-, N,S-, N,N- und S,O-Nucleophilen liefern cyclische Thioether wie Dithiolan-, Dithian-, Oxathiolan-, Thiazol- und Benzthiazolverbindungen.<sup>[3,6–8]</sup>

Die starke Koordinationsfähigkeit der Thiokronenether mit Übergangsmetallen ist bekannt. Wir wissen, daß Liganden dieser Art bei Ligandierungen, De-

toxifikationen, permeablen Elektroden für die Industrie und den Umweltschutz eine wichtige Rolle spielen.<sup>[9-11]</sup>

In einem US-Patent wird berichtet, daß Dichlor-tetrakis(thio)butadien biologische Eigenschaften (wie fungizide, insektizide, herbizide und nematizide Wirkung) zeigt.<sup>[12]</sup>

Wir haben früher publiziert, daß wir thiosubstituierte Buten-, Butin- und Butadienverbindungen durch die Reaktionen von Pentachlor-, Hexachlor- und Tetrachlor-1,3-Butadienverbindungen mit Thiolen (aromatische und aliphatische Thiole) in EtOH, DMF und DMSO hergestellt haben.<sup>[13-17]</sup>

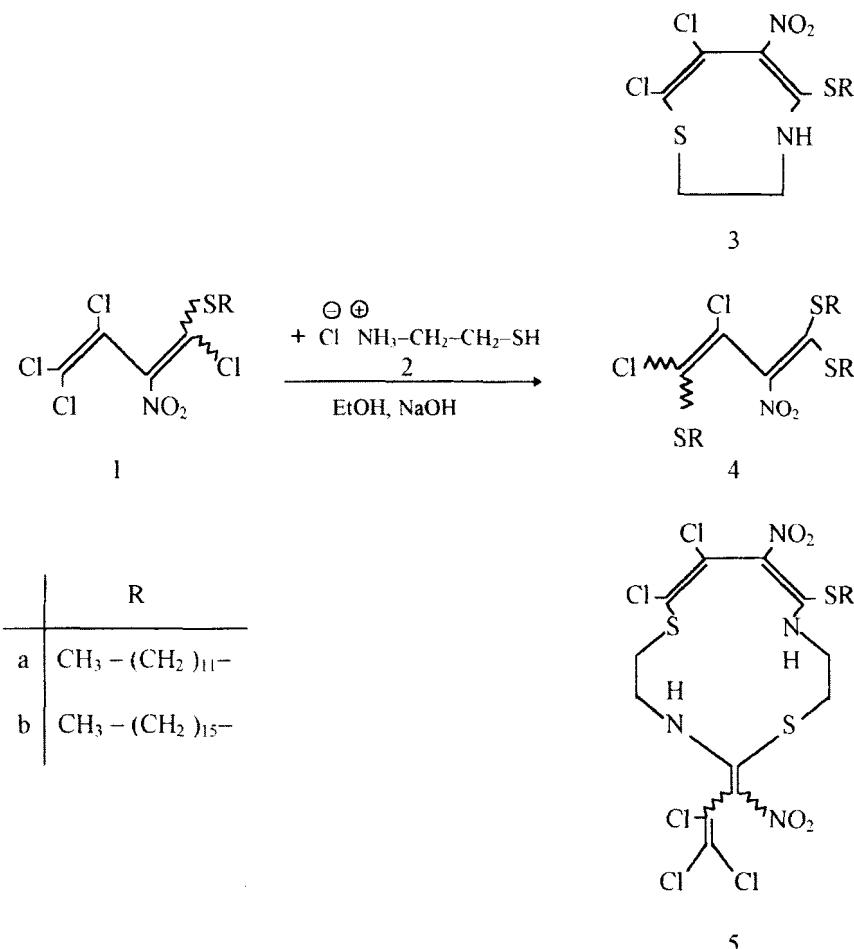
Unser Ziel war, durch die Darstellungen von neuen heterocyclischen und offenkettigen Thioetherverbindungen aus 2-Nitro-polychlor-dien und ihren Derivaten mit N,S-und S,S-Nucleophilen die vorherigen Untersuchungen weiterzuführen. In dieser Arbeit haben wir einige noch nicht bekannte cyclische und offenkettige Thioetherverbindungen aus 2-Nitrotetrachlorbutadien- und 2-Nitropentachlorbutadienverbindungen dargestellt und charakterisiert.

Die C=C-Bindung der Nitrovinylgruppe in der Nitrodienverbindung **7** hat wegen des negativen Induktiveffekts eine starke elektrophile Wirkung.

Die Substitution des Cl-Atoms in der Nitrovinylgruppe der thiosubstituierten Dienverbindung  $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-(\text{NO}_2)\text{C}=\text{CCl}(\text{SR})]$  mit N- und S-Nucleophilen und auch die Substitution eines Cl-Atoms in der  $(\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-)$  Gruppe der Nitrodienverbindungen **7** und **1** mit S-Nucleophilen in protischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Natronlauge sind untersucht worden.

Die 2-Nitro-mono(alkylthio)-1,3-butadienverbindungen **1a** und **1b** liefern in EtOH in Gegenwart von Natronlauge mit Cystamin die Verbindungen **3a**, **b**, **4a**, **b** und **5a**, **b**. Die Verbindungen **3a** und **3b** sind cyclische Thioetherverbindungen, die aus je einem Molekül Dien und Cystamin entstehen. Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen bei  $3300\text{cm}^{-1}$  eine charakteristische  $>\text{N-H}$ -Bande. Die MS-Spektren der Verbindungen **3a** (MS: 440) und **3b** (MS: 496) zeigen die erwarteten Molekülionen-Peaks. **5a** und **5b** sind heterocyclische Verbindungen, die aus je zwei Molekülen der Verbindung **1** (**1a**, **1b**) und Cystamin entstehen. Die Verbindungen **4a** und **4b** sind Nebenprodukte, die dabei mit kleiner Ausbeute entstehen (Schema 1).

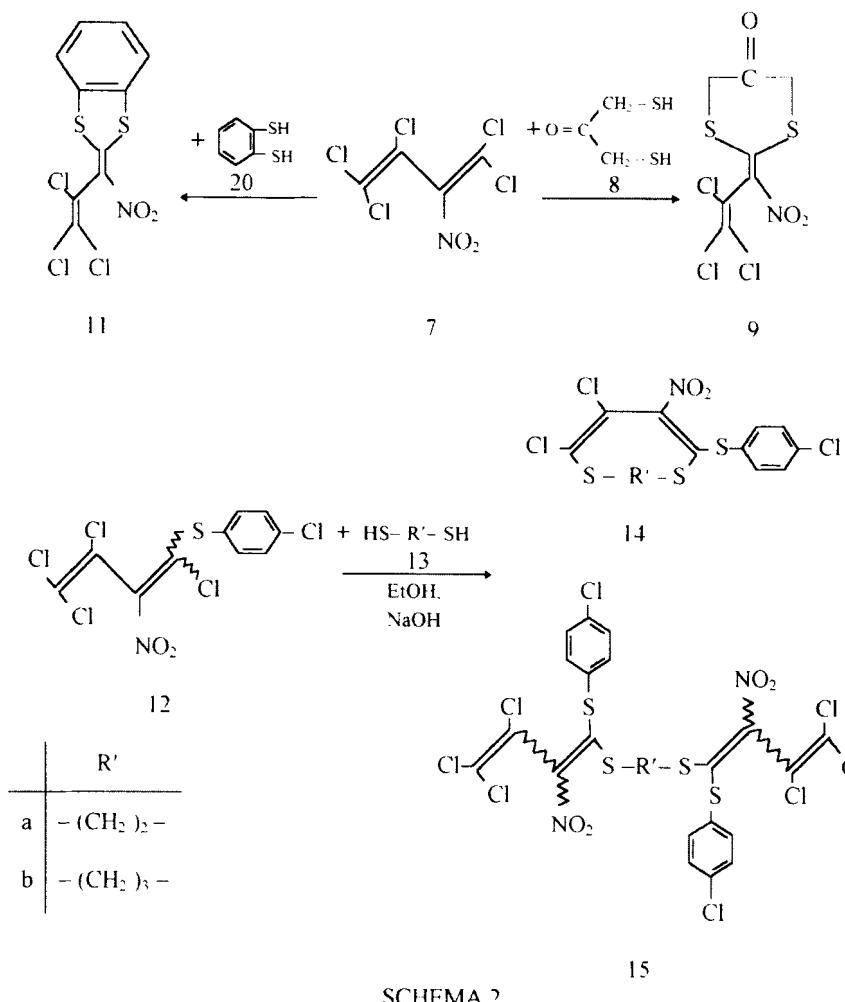
Eine mögliche Erklärung für die Bildung der Verbindungen **3**, **4** und **5**: Zuerst kommt Thiolat als Zwischenprodukt  $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{C}(\text{SR})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}^-\text{Na}^+]$  nach der Reaktion von der Verbindung **1** mit Cystamin zustande. Danach entsteht durch den Ringschluß dieses Zwischenproduktes die Verbindung **3**. Die Reaktion von dem Zwischenprodukt, mit der Verbindung **1** und mit Cystamin liefert die Verbindung **5**. Das Nebenprodukt **4** entsteht durch Reaktion der RS-Gruppen, die bei der Entstehung von der Verbindung **5** entstanden sind,



SCHEMA I

mit den Chloratomen der ersten und vierten Kohlenstoffatomen der Verbindung 1.

Die 2-Nitro-pentachlor-dienverbindung 7 liefert nach längerem Rühren mit o-Dithiophenol die cyclische Verbindung 11. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt für das C-Atom der  $=\text{C}\langle\text{S}\rangle^-$ -Gruppe ein charakteristisches Signal. Mit der 1,3-Dithioacetonverbindung 8 entsteht die cyclische Ketothioetherverbindung 9 (Schema 2). Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt bei  $1701\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische  $>\text{C}=\text{O}$ -Bande. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 9 zeigt für das C-Atom der  $=\text{C}\langle\text{S}\rangle^-$ -Gruppe bei  $\delta = 163\text{ ppm}$  und für das C-Atom der  $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bei  $\delta = 197.74\text{ ppm}$  Signale.



SCHEMA 2

Die Dithioverbindung **13a** liefert mit der (4-chlorphenylthio)substituierten Butadienverbindungen **12** die cyclische Thioetherverbindung **14a** und die Thioetherverbindung **15a** (Schema 2). Die Verbindung **12** gibt mit **13b** die Verbindungen **14b** und **15b**. Die Verbindungen **14a** und **14b** sind cyclische Thioether, die aus je einem Molekül Dien und Dithiol entstehen. Die Elementaranalysen und die Massen-Spektren der Verbindungen **14a** und **14b** zeigen den cyclischen Aufbau dieser Verbindungen. Die Verbindungen **15a** und **15b** sind Polythioetherverbindungen, die ungesättigte Gruppen tragen. Der Aufbau dieser Verbindungen **15a** und **15b** wurde durch Elementaranalysen und spektroskopische Methoden geklärt.

Die Verbindungen **14** und **15** entstehen wahrscheinlich wie unten erklärt: Vor der Reaktion der Verbindung **12** mit der Verbindung **13** entsteht das Zwischenprodukt Thiolat [ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{C}(\text{SR})-\text{S}-\text{R}-\text{S}^-\text{Na}^+$ ]. Durch den Ringschluß dieses Zwischenproduktes kommt die Verbindung **14** zustande. Außerdem ergibt die Reaktion des Zwischenproduktes mit der Verbindung **12** die offenkettige Verbindung **15**.

Dem Fonds der *staatlichen Planungsorganisation (DPT)* (Project Nummer: 91K121030) und dem *Unterstützungsfond für die Forschung der Istanbuler Universität* sprechen wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; Apparat Büchi 510. -IR-Spektren: Spektrometer 983 der Fa. Perkin-Elmer und FTIR-8101 Shimadzu.  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Spektrometer AC 200L der Fa. Bruker. -MS: VG-ZAB-SPEC-Spektrometer. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngrösse 0.063–0.20 mm (Fa. Merck), der verwendete Petrolether hat den Siedebereich 30–50°C. Dünnenschichtchromatographie (DC): 0.25 mm Silica-Fertigplatten mit Fluoreszenz-Indikator UV<sub>254</sub> (Merck DC Alufolien Kieselgel 60F). Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elemental-Analyser. 2-Nitropentachlor-1,3-butadien: Aus 2H-Pentachlorbutadien und 58%  $\text{HNO}_3$  nach Lit.<sup>[18]</sup> Ausb. 45%, Sdp<sub>1</sub> 69–71°C (Lit.<sup>[18]</sup> 43%, Sdp<sub>1</sub> 68–70°C).

### *I) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitro-mono(alkylthio)tetrachlorbutadien-1,3(1) mit 2-Aminoethanthiolhydrochlorid (2)*

Zu 2.0 g (4.57 mmol) **1a** der **1b** (4.05 mmol) werden bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge 2-Aminoethanthiol (**2**) in 30 ml EtOH gegeben. Dazu tropft man unter Rühren 2.0 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und röhrt 3 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. eingeengt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert.

**II) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitro-pentachlorbutadien (7) mit der Dithiolen 8, 10**

Zu 2.0 g (7.37 mmol) **7** werden bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Thiol **8** (oder **10**) gegeben und 30 h gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird chromatographisch gereinigt.

**III) Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 2-Nitro-mono(4-chlorphenylthio)tetrachlorbutadien-1,3 mit den Dithiolen 13a, 13b**

Zu 2.0 g (5.27 mmol) **12** werden bei Raumtemp. die jeweils angegeben Menge Thiol **13a** (oder **13b**) in 30 ml EtOH gegeben. Dann tropft man unter Rühren 2.0 g NaOH in 8 ml Wasser zu und röhrt 3 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe vom 100 ml Wasser wird mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser gewaschen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel chromatographiert.

**1-Aza-2-(dodecylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-6-thia-cycloocta-2,4-dien (3a), 2-Nitro-3,4-dichlor-tris(dodecylthio)-1,3-butadien (4a) und 1,9-Di-aza-2-(dodecylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-6,11-dithia-10-(1-nitro-2,3,3-trichlor-propenyl)-cyclotridecan-2,4-dien (5)**

Dargestellt nach der AAV aus **1a** und 0.52g (4.57 mmol) 2-Aminoethanthsiohydrochlorid (**2**). Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlormethan/Petrolether (1:1) werden **3a**, **4a** und **5a** erhalten.

**3a:** Ausb. 0.50 g (25%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu = 2860, 2930, 2985 \text{ cm}^{-1}$  (C-H), 1595 (C=C), 1293, 1310, 1525( $\text{NO}_2$ ), 3300 ( $>\text{N-H}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 3.2\text{--}3.4 \text{ ppm}$  (m, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 4.0–4.2 (m, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 2.7–3.0 (m, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 0.8–1.6 (m, 23 H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>3</sub>).  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (441.48): ber. C 48.97, H 6.84, N 6.34; gef. C 49.01, H 6.90, N 6.42. -MS: Molmasse: 440.

**4a:** Ausb. 0.20 g (6%) gelbes, zähes Öl. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.<sup>1191</sup>

**5a:** Ausb. 0.75 g (23%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu = 2865, 2935, 2975 \text{ cm}^{-1}$  (C-H), 1600 (C=C), 1295, 1320, 1530 ( $\text{NO}_2$ ), 3300 ( $>\text{NH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 3.2\text{--}3.3 \text{ ppm}$  (m, 4 H, 2N-CH<sub>2</sub>), 4.0–4.3 (m, 4 H, 2S-CH<sub>2</sub>), 2.8–3.0 (m, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 0.8–1.7 (m, 23 H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>3</sub>).

$C_{24}H_{35}N_4S_3Cl_5O_4$  (717.0): ber. C 40.20, H 4.92, N 7.81; gef. C 40.09, H 5.03, N 7.86. -MS: Molmasse: 715.

***1-Aza-2-(hexadecylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-6-thia-cycloocta-2,4-dien (3b), 2-Nitro-3,4-dichlor-tris(hexadecylthio)-1,3-butadien (4b), 1,9-Di-aza-2-(hexadecylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-6,11-dithia-10-(1-nitro-2,3,3-trichlor-propenyl)-cyclotridecan-2,4-dien (5b)***

Dargestellt nach der AAV aus **1** und 0.46 g (4.05 mmol) 2-Aminoethanthsiohydrochlorid (**2**). Nach chromatographischer Trennung mit Tetrachlormethan/Dichlormethan (1:1) werden **3b**, **4b** und **5b** erhalten.

**3b:** Ausb. 0.40 g (20%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu$  = 2855, 2925, 2965  $cm^{-1}$  (C=C), 1295, 1310, 1530 (NO<sub>2</sub>), 3300 (>NH). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 3.3–3.5 ppm (m, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 4.1–4.3 (m, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 9.5 (s, 1H, N-H), 3.0–3.2 [m, 2H, S-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub>], 0.8–1.8 [m, 31 H, S-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub>].  $C_{22}H_{38}S_2Cl_2N_2O_2$  (497.59): ber. C 53.10, H 7.69, N 5.62; gef. C 53.02, H 7.58, N 5.66. -MS: Molmasse: 496.

**4b:** Ausb. 0.30 g (8%) gelbe Kristalle von Smp. 44–45°C (aus Ethanol) (Lit.:<sup>[11]</sup> 44–45°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

**5b:** Ausb. 0.75 g (24%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu$  = 2860, 2925, 2960  $cm^{-1}$  (C-H), 1598 (C=C), 1290, 1310, 1520 (NO<sub>2</sub>), 3310 (>N-H). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 3.2–3.4 ppm (m, 4 H, 2N-CH<sub>2</sub>), 3.9–4.3 (m, 4 H, 2S-CH<sub>2</sub>), 0.9–1.9 [m, 31 H, S-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub>].  $C_{28}H_{43}S_3Cl_5N_4O_4$  (773.13): ber. C 43.49, H 5.60, N 7.24; gef. C 43.46, H 5.63, N 7.21. -MS: Molmasse: 771.

***1,3-Dithia-2-(1-nitro-3,4,4-trichlor-propylen)-5-oxo-cyclohexan (9)***

Dargestellt nach der AAV aus **7** und 0.90 g (7.37 mmol) 1,3-Dithioaceton (**8**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 30 cm) mit Petrolether wird **9** erhalten. Ausb. 1.85 g (78%) gelbbraune Kristalle vom Smp. 146–147°C (aus Ethanol). -IR(KBr):  $\nu$  = 2950, 2990  $cm^{-1}$  (C-H), 1701 (C=O), 1595 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 3.6–4.0 ppm (m, 4 H, 2CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 39.94, 40.43 (2S-C), 124.11 (=C-Cl), 129.10 (=C(Cl)), 163.0 (=C(S)), 143.49 (=C-NO<sub>2</sub>), 197.74 (>C=O).  $C_7H_4Cl_3S_2NO_3$  (320.59): ber. C 26.22, H 1.25, N 4.36; gef. C 26.12, H 1.33, N 4.31. -MS: Molmasse: 319.

**2-(1-Nitro-3,4,4-trichlor-propylen)-benzo-1,3-dithiol (11)**

Dargestellt nach der AAV aus 7 und 1.07 g (7.37 mmol) o-Dithiophenol (**10**). Nach chromatographischer Trennung (Säule 4 × 30 cm) mit Petrolether wird **11** erhalten. Ausb. 2.0 g (80%) rotbraune Kristalle vom Smp. 164–166°C,  $R_f$ : 0.629 [CHCl<sub>3</sub>/Petrolether (1:2)]. -IR(KBr):  $\nu$  = 3069 cm<sup>-1</sup> (Aromaten-H), 1577, 1598 (C=C) 1295, 1462, 1495, 1500 (C-NO<sub>2</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 7.2–8.3 ppm (m, 4 H, Aromaten-H). -<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 165.19 ppm (= C<sub>S</sub><sup>2</sup>), 139.15 (= C-NO<sub>2</sub>), 134.18 (S-C<sub>arom.</sub>), 128.48 (=CCl<sub>2</sub>), 122.50, 124.41, 127.78 (Aromaten Vinyl - C - Atome). C<sub>19</sub>H<sub>4</sub>C<sub>13</sub>S<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (340.63): ber. C 35.26, H 1.18, N 4.11; gef. C 35.20, H 1.21, N 4.05. -MS: Molmasse: 339.

**2-(4-Chlorphenylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-1,6-dithia-cycloocta-2,4-dien (14a)  
und 1,4-Bis(1-(4-chlorphenylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-butadienyl)-1,4-dithiabutan (15a)**

Dargestellt nach der AAV aus **12** und 0.49 g (5.27 mmol) Ehandithiol (**13a**). Nach chromatographischer Trennung mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) werden **14a** und **15a** erhalten.

**14a:** Ausb. 0.55 g (26%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu$  = 3060, 3080 cm<sup>-1</sup> (C-H-Aromaten), 2940, 2960 (C-H-Aliphatisch), 1560, 1620, 1630 (C = C), 1290, 1450, 1490, 1510 (C-NO<sub>2</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 7.3–7.5 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.5–3.8 (m, 4 H, 2 S-CH<sub>2</sub>). C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (400.75): ber. C 35.96, H 2.01, N 3.49; gef. C 35.83, H 2.08, N 3.34. -MS: Molmasse: 401.

**15a:** Ausb. 0.85 g (21%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu$  = 3060, 3070 cm<sup>-1</sup> (C-H-Aromaten), 2860, 2940 (C-H-Aliphatisch), 1560, 1640 (C = C), 1280, 1470, 1510 (C-NO<sub>2</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 7.3–7.6 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 3.4–3.8 (m, 4 H, 2 S-CH<sub>2</sub>). C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (780.22): ber. C 33.86, H 1.55, N 3.59; gef. C 33.76, H 1.48, N 3.62. -MS: Molmasse: 777.

**2-(4-Chlorphenylthio)-3-nitro-4,5-dichlor-1,6-dithia-cyclonanon-2,4-dien (14b)  
und 1,5-Bis(1-(4-chlorphenylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-butadienyl)-1,5-dithiapentan (15b)**

Dargestellt nach der AAV aus **12** und 0.57 g (5.27 mmol) Propandithiol (**13b**). Nach chromatographischer Trennung mit Methylenchlorid/Petrolether (1:1) werden **14b** und **15b** erhalten.

**14b:** Ausb. 0.65 g (30%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu = 3060, 3070 \text{ cm}^{-1}$  (C-H-Aromaten), 2860, 2950, 2960 (C-H-Aliphatisch), 1570, 1630 (C = C), 1290, 1480, 1515, (C-NO<sub>2</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta = 7.3\text{--}7.6 \text{ ppm}$  (m, 4 H, Aromaten-H), 2.5–3.2 (m, 6 H, 3CH<sub>2</sub>). C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (414.77): ber. C 37.64, H 2.43, N 3.37; gef. C 37.67, H 2.40, N 3.42. -MS: Molmasse: 413.

**15b:** Ausb. 0.95 g (24%) gelbes, zähes Öl. -IR(Film):  $\nu = 3060, 3075 \text{ cm}^{-1}$  (C-H-Aromaten), 2940, 2960 (C-H-Aliphatisch), 1540, 1630, 1660 (C = C), 1290, 1470, 1510 (C-NO<sub>2</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta = 7.3\text{--}7.5 \text{ ppm}$  (m, 8 H, Aromaten-H), 2.6–3.2 (m, 6 H, 3CH<sub>2</sub>). C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>8</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (794.25): ber. C 34.78, H 1.77, N 3.52; gef. C 34.75, H 1.72, N 3.58. -MS: Molmasse: 792.

### References

- [1] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **92**, 39 (1994).
- [2] C. İbiş und F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **97**, 165 (1994).
- [3] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Synth. Commun.*, **24**, 2797 (1994).
- [4] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, (im Druck).
- [5] C. İbiş, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 317 (1996).
- [6] Yu. A. Ol' dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin und I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 46 (1979).
- [7] Yu. A. Ol' dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin und I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 276 (1979).
- [8] Yu. A. Ol' dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
- [9] P. Osvath, A. M. Sargeson, B. V. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **15**, 1036 (1991).
- [10] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen und D. Sen, *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
- [11] J. M. Desper, D. R. Powell und S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4321 (1990).
- [12] Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone), US-Pat. 3021370 (13 Febr. 1962), *Chem. Abstr.* **57**, 32930 (1962).
- [13] A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.* **114**, 684 (1981).
- [14] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1873.
- [15] A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1614.; *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1606.
- [16] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1009.
- [17] C. İbiş, Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 257 (1992).
- [18] Yu. A. Ol' dekop und R. V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.*, **12**, 2039 (1976).
- [19] C. İbiş und Ç. Sayıl, submitted for publication.