

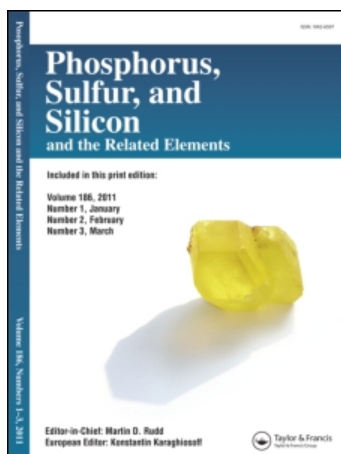
This article was downloaded by:

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>

S,N-SUBSTITUIERTE DIENE UND S,N-SUBSTITUIERTE TETRAENE AUS MONO(THIO)SUBSTITUIERTEN 2-NITRODIENVERBINDUNGEN

Cemil Ibiş^{ab}, Zeliha Gökmen^a

^a Chemie-Ableitung, Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität, Türkei ^b Istanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Avelar-Istanbul, Turkey

To cite this Article Ibiş, Cemil and Gökmen, Zeliha(1998) 'S,N-SUBSTITUIERTE DIENE UND S,N-SUBSTITUIERTE TETRAENE AUS MONO(THIO)SUBSTITUIERTEN 2-NITRODIENVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 143: 1, 67 — 75

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808045486

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808045486>

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.

S,N-SUBSTITUIERTE DIENE UND S,N-SUBSTITUIERTE TETRAENE AUS MONO(THIO)SUBSTITUIERTEN 2-NITRODIENVERBINDUNGEN

CEMİL İBİŞ* and ZELİHA GÖKMEN

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

(Received 31 July, 1998; In final form 22 September, 1998)

Mono(thio)substituted nitrodienes **1a-b** give the compounds **7a** and **7b** when treated with piperazine. S, N-substituted nitrodiene **3a** was obtained from the reaction of **1a** with p-phenylenediamine. Under the same conditions the compounds **1a-b** and benzidine give the compounds **5a-b**. The compounds **1a-b** from the reaction with aniline in ether yielded **9a-b**. Mono(thio)substituted nitrodienes **1a-b** give **11a-b** by the reaction with piperidine in ether. **13a-c** are prepared by the reaction of compounds **1a-c** with morpholine.

Keywords: Thioether; Aniline; Morpholine; Piperazine; Benzidine; p-diaminobenzene; 2-nitro-trichloro-mono(arylthio)-1,3-butadienes; o-aminothiophenol; piperidine; S,N-Substituted 2-nitrodienes

Die Reaktionen des Perchlorbutadiens und des Perchlorbutenins mit sekundären Aminen (wie Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin), die Reaktionen des Pentachlor-1-buten-3-on ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CO}-\text{CHCl}_2$) mit N,N- und N,O-Nucleophilen sind bekannt.^[1-4] Über einige Reaktionen von 2H-Pentachlorbutadien, 1-H-Penta-chlorbutadien, 1,3-H-Tetrachlorbutadien, 1,3-Di-H-Hexachlorbuten-1, 2,3-Di-H-Hexachlorbuten-1 und 2,3-Di-H-Hexachlorbuten-2 mit Thiolen in DMSO, DMF und EtOH wurde schon berichtet.^[5-9] Es ist bekannt, dass die Reaktionen von Pentachlornitrodienen mit einigen Thiolen und Dithiolen zu mono(thio)-, bis(thio)-, tris(thio)- und tetrakis(thio)substituierten 2-Nitrodienverbindungen führt.^[10-12]

* Correspondence Author: Prof. Dr. Cemil İbiş, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar-Istanbul, Turkey.

Die Reaktionen von 2-Nitrobutadien mit S-, N,N-, S,O-, N,S- und S,S-Nucleophilen sind ebenfalls bekannt.^[10–12,13–16] Wir haben in einer anderen Arbeit berichtet, dass wir durch die Reaktionen mono(thio)substituierten 2-Nitrodienen mit manchen S,S- und S,N-Nucleophilen Keten-S,S- und Keten-S,N-Acetate erhalten haben.^[11,12,15–17]

Unser Ziel war, in Weiterführung dieses Themas die Reaktionen von mono(aryl- oder alkylthio)substituierten 2-Nitrohalodienverbindungen mit aromatischen primären Aminen und aliphatischen sekundären Aminen zu untersuchen.

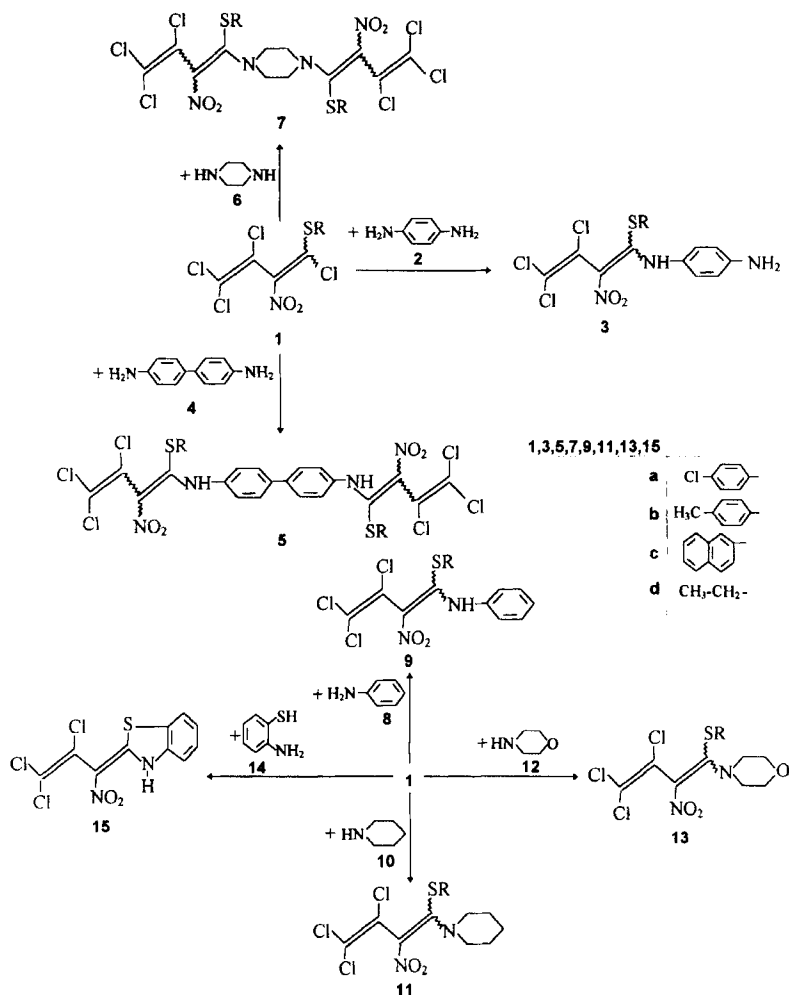
Die Arylbromidverbindungen (Ar-Br) liefern mit Piperazin sowohl Monoarylpiperazinverbindungen als auch Diarylpiperazinverbindungen. Die Monoarylpiperazinverbindungen sind für die klinische Chemie wichtig und finden in einigen Medikamenten Anwendung.^[18,19]

Mono(thio)substituierte 2-Nitrohalodienverbindungen **1a–b** liefern mit Piperazin (**6**) neue S,N-substituierte Dibutadienylpiperazin **7a** und **7b** (Schema 1). Diese Verbindungen sind stabile gelbe Verbindungen. Die MS-Spektren der Verbindungen **7a** und **7b** stehen mit den angegebenen Strukturen in guter Übereinstimmung.

Setzt man jedoch ein Mol 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachlor-mono(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (**1a**) mit einem Mol p-Diaminobenzol um, so entsteht **3a**.

Die IR-Spektrum-Werte zeigen uns, dass die Verbindungen **3a** sowohl die >NH-Bande der sekundären Amingruppe als auch die H₂N-Bande der primären Amingruppe trägt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindungen **3a** zeigt bei $\delta = 11.8$ ppm für >NH-Gruppe ein Singlett.

Mono(thio)substituierte 2-Nitrohalodienverbindungen **1a** und **1b** ergeben mit Benzidin (**4**) neue vorher unbekannte N,N-Butadienylbenzidinverbindungen **5a** und **5b**. Die IR-Spektren dieser Dibutadienylverbindungen besitzen bei 3480 cm^{-1} eine NH-Bande. Die ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen (**5a** und **5b**) zeigen bei $\delta = 11.8$ ppm für das Wasserstoffatom der NH-Gruppe ein Singlett und für die aromatischen Wasserstoffatome bei $\delta = 7.0\text{--}7.8$ ppm ein Multiplett. Die Verbindungen **1a** und **1b** liefern mit Anilin RS- und Ph-NH-substituierte Thioacetaldienverbindungen **9a** und **9b**. Deren IR-Spektren zeigen bei 3480 cm^{-1} eine charakteristische >NH-Bande. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **9a** und **9b** zeigen bei $\delta = 11.7$ ppm für die NH-Gruppe ein Singlett. Die Verbindungen **1a**, **1b** und **1c** geben mit Morpholin in Ether als Lösungsmittel neue S,N-substituierte 1,3-Nitrodienverbindungen **13a**,



SCHEMA 1

13b und **13c**. **1a** und **1b** liefern mit Piperidin neue Verbindungen **11a** und **11b**. Die Spektren dieser Verbindungen sind im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Bei der Substitution des Cl-Atoms der Nitrovinylgruppe der Verbindung **1** durch N-Nucleophile entsteht HCl. Diese Reaktionen sind langsam. Der

Grund dafür ist die induktive und sterische Wirkung der an die Stelle einer von den Cl Atomen der Nitrovinylgruppe gebundenen RS-Gruppe.

Die Reaktion mono(thio)substituierter 2-Nitrodienverbindungen mit o-Aminothiophenol in Ether liefert unter milden Reaktionsbedingungen unter Elimination der RS-Gruppe von **1b** und des Chloratoms bekannte Benzthiazole.^[15] Die geminale Dichlorvinylidengruppe an dem Moleküle (**1**) bleibt unverändert erhalten.

Dem Unterstützungsfonds für die Forschung der Istanbuler Universität (Project Nummer: 940/090597) 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 FTIR-8101 der Fa. Schmadzu. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer AC 200L der Fa. Bruker. MS: VG-ZAB-SPEC-Spektrometer. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 Elementaranalyser. Chromatographie: Kieselgel der Fa. Merck (Korngrösse 0.200–0.063 mm); DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ der Fa. Merck. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt.

N-[2-nitro-3, 4, 4-trichlor-1-(4-chlorphenylthio)-butadienyl]-1, 4-Diaminobenzol (**3a**)

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.263 mmol) **1a** in 20 ml Ether wird eine Lösung von 0.0285 g (0.263 mmol) p-Diaminobenzol in 5ml Ether zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3h nachgerührt. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen.

3a: Ausb. 0.056 g (47 %) gelbe Kristalle vom Smp. 175–176°C (aus Methanol). R_f[CH₂Cl₂/Petrolether (1:1)]: 0.2307. -IR (KBr): ν = 2970, 3010, 3020 cm⁻¹ (C-H), 1600, 1620 (C=C), 1250, 1300, 1510, 1530 (NO₂), 3490, 3500 (N-H). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS, int.): δ = 7.0–7.6 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 11.8 (s, 1 H, >NH). C₁₆H₁₁SN₃Cl₄O₂ (451.15): ber. C 42.59, H 2.45, N 9.31; gef. C 42.23, H 2.34, N 9.09. -MS: Molmasse = 450.5.

N,N-Bis[2-nitro-3, 4, 4-trichlor-1-(4-chlorophenylthio)-1, 3-butadienyl]-Benzidin (5a)

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.263 mmol) **1a** in 20 ml Ether tropft man 0.0485 g (0.263 mmol) Benzidin in 10 ml Ether und rührt noch 12 h bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchloridlösung über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben mit Methanol.

5a: Ausb. 0.062 g (27%) gelbe Kristalle vom Smp. 208–209°C (aus Methanol). R_f [CH_2Cl_2 /Hexan (1:1)]: 0.3333. -IR (KBr): $\nu = 2960, 2980 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1550, 1580, 1600 cm^{-1} (C=C), 1370, 1490 cm^{-1} (NO_2), 3480 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.7$ ppm (m, 12 H, Aromaten-H), 11.8 (s, 2 H, 2 >NH). $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{N}_4\text{C}_{18}\text{S}_2$ (870.27): ber. C 44.16, H 2.08, N 6.43; gef. C 44.27, H 2.07, N 6.22. -MS: Molmasse = 869.7.

N,N-Bis[2-nitro-3, 4, 4-trichlor-1-(4-methylphenylthio)-1, 3-butadienyl]-Benzidin (5b)

Zu 0.1 g (0.278 mmol) **1b** in 20 ml Ether werden allmählich 0.0513 g (0.278 mmol) Benzidin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemp. nachgerührt und danach wie für **5a** angegeben aufgearbeitet. Das gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben aus Methanol.

5b: Ausb. 0.051 g (22%) gelbe Kristalle vom Smp. 194–195°C (aus Methanol). R_f [CH_2Cl_2 /Hexan (1:1)]: 0.3684. -IR (KBr): $\nu = 2970, 3010 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1550, 1600 cm^{-1} (C=C), 1250, 1330, 1365, 1480 (NO_2), 3470, 3490 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): 7.0–7.8 ppm (m, 12 H, Aromaten-H), 11.9 (s, 2 H, 2 >NH), 2.3 (s, 3 H, CH_3) $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{N}_4\text{C}_{16}\text{O}_4$ (829.43): ber. C 49.23, H 2.91, N 6.75; gef. C 49.00, H 2.88, N 6.35. -MS: Molmasse = 829.2.

N,N-Bis[2-nitro-3, 4, 4, trichlor-1-(4-chlorophenylthio)-1, 3-butadienyl]-Piperazin (7a)

Zu 0.1 g (0.263 mmol) **1a** in 20 ml Ether werden mit 0.0226 g (0.263 mmol) Piperazin 4h bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung mit Wasser und Methylenchlorid erhält man ein gelbes Öl, das beim Anreiben aus Methanol kristallisiert.

7a: Ausb. 0.067 g (33%) gelbe Kristalle vom Smp. 217–218°C. R_f [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (1:1)]: 0.3519. -IR (KBr): $\nu = 2960, 2985 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1540, 1590 (C=C), 1270, 1290, 1395, 1440, 1490 (NO_2), $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS int.}): \delta = 7.2\text{--}7.5 \text{ ppm}$ (m, 8 H, Aromaten-H), 3.2–3.8 (m, 8 H, 4 CH_2). $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{N}_4\text{Cl}_8\text{O}_4$ (772.16): ber. C 37.33, H 2.08, N 7.25; gef. C 37.55, H 2.34, N 7.06. -MS: Molmasse = 771.2.

N,N-Bis-[2-nitro-3,4,4-trichlor-1-(4-methylthio-1,3-butadienyl)-Piperazin (7b)

Zu 0.1g (0.279 mmol) **1b** in 20 ml Ether werden allmählich 0.012 g (0.1395 mmol) Piperazin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4h nachgerührt. Nach Wasserzugabe wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchloridlösung mit Wasser gewaschen über Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben aus Methanol.

7b: Ausb. 0.06 g (59 %) gelbe Kristalle vom Smp. 205–206 °C (aus Methanol). R_f [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (1:1)]: 0.7297. -IR (KBr): $\nu = 2985, 3000 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C), 1290, 1380, 1495, 1520 (NO_2). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS, int.}): \delta = 7.2\text{--}7.5 \text{ ppm}$ (m, 8 H, Aromaten-H), 2.3–2.5 (m, 6 H, 2 CH_3), 2.5–3.1 (m, 8 H, 4 CH_2). $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{Cl}_6\text{O}_4$ (731.33): ber C 42.70, H 3.03, N 7.66; gef. C 42.43, H 2.94, N 7.44. -MS: Molmasse = 730.8.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von 1a-c mit den Aminen (Morpholin, Anilin, Piperazin)

Zu 0.1 g (2.53 mmol) **1** in 20 ml Ether werden bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Amin in 5 ml Ether getropft. Man rührt noch 4 h. Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird mit Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchloridphase mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Öl wird kristallisiert.

2-Nitro-3,4,4-trichlor-1-phenylamino-1-(4-chlorphenylthio)-1,3-butadien (9a)

Dargestellt nach der AAV aus **1a** und 0.0245 g (0.263 mmol) Anilin (**8**).

9a: Ausb. 0.088 g (77%) gelbe Kristalle Smp. 204–205°C (aus Methanol). R_f [CH_2Cl_2 /Hexan (1:1)]: 0.280. -IR (KBr): $\nu = 3005, 3020 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1550, 1575 (C=C), 1250, 1390, 1480 (NO_2), 3480 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.) $\delta = 11.6 \text{ ppm}$ (s, 1 H, >NH), 6.8–7.4 (m, 9 H, Aromaten-H). $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ (436.14): ber. C 44.06, H 2.31, N 6.42; gef. C 44.34, H 2.30, N 6.31. -MS: Molmasse = 435.4.

2-Nitro-3, 4, 4-trichlor-1-phenylamino-1-(4-methylphenylthio)-1, 3-butadien (9b)

Dargestellt nach der AAV aus **1b** und 0.0259 g (0.278 mmol) Anilin (**8**).

9b: Ausb. 0.086 g (74%) gelbe Kristalle vom Smp. 184–185°C (aus Methanol), R_f [CH_2Cl_2 /Hexan (1:1)]: 0.444. -IR (KBr): 2920, 2980 cm^{-1} (C-H), 1580, 1600 (C=C) 1250, 1380, 1498, 1520 (NO_2), 3480 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.) $\delta = 11.7 \text{ ppm}$ (s, 1 H, NH), 6.8–7.3 (m, 9 H, Aromaten-H), 2.2 (s, 3 H, CH_3), $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ (415.72) C 49.11, H 3.15, N 6.73 ; gef C 49.00, H 3.06, N 6.49. -MS : Molmasse = 415.0.

2-Nitro-3,4,4-trichlor-1-piperazino-1-(4-chlorphenylthio)-1, 3-butadien (11)

Dargestellt nach der AAV aus **1a** und 0.0224 (0.263 mmol) Piperidin (**10**).

11a: Ausb. 0.080 g (71%) gelbe Kristalle vom Smp. 128–129 °C (aus Methanol). R_f [CH_2Cl_2 /Hexan (1:1)]: 0.1875. -IR (KBr): $\nu = 2980, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1580, 1610 (C=C) 1280, 1390, 1470, 1530 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}7.5 \text{ ppm}$ (m, 4 H, Aromaten-H), 3.2–3.9 (m, 10 H, 5 CH_2). $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{SN}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ (428.16): ber. C 42.07, H 3.29, N 6.54; gef. C 41.92, H 3.42, N 6.44. MS: Molmasse = 427.7.

2-Nitro-3, 4, 4-trichlor-1-piperizino-1-(4-methylphenylthio)-1,3-butadien (11b)

Dargestellt nach der AAV aus **1b** und 0.0237 g (0.278 mmol) Piperidin (**10**).

11b: Ausb. 0.067 g (59 %) gelbe Kristalle vom Smp. 169–170°C (aus Methanol). R_f [CH_2Cl_2]: 0.700. -IR (KBr): 2960, 2980, 3010 cm^{-1} (C-H), 1590 (C=C), 1270, 1395, 1489, 1520 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.):

$\delta = 7.3\text{--}7.5$ ppm (m, 4 H, Aromaten-H), (m, 10 H, 5 CH₂), 2.4 (s, 3 H, CH₃). C₁₆H₁₇SN₂Cl₃O₂ (407.74): ber. C 47.13, H 4.20, N 6.78; gef. C 47.00, H 4.19, N 6.62. MS: Molmasse = 407.2.

2-Nitro-3, 4, 4-trichlor-1-(4-morpholino)-1-(4-chlorphenylthio)-1, 3-butadien (13a)

Dargestellt nach der AAV aus **1a** und 0.0229 g (0.263 mmol) Morpholin (**12**).

13a: Ausb. 0.083 g (73%) gelbe Kristalle vom Smp. 177–178°C (aus Methanol). R_f [CH₂Cl₂]: 0.778. -IR (KBr) $\nu = 2970, 2980\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1565, 1570 (C=C), 1290, 1380, 1480, 1520 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}7.6$ ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 3.2–3.8 (m, 8 H, 4 CH₂). C₁₄H₁₂SN₂Cl₄O₃ (430.13): ber. C 39.09, H 2.81, N 6.51; gef. C 39.00, H 2.52, N 6.43. MS: Molmasse = 429. 3.

2-Nitro-3, 4,4-trichlor-1-(4-morpholino)-1-(4-methylphenylthio) 3butadien (13b)

Dargestellt nach der AAV aus **1b** und 0.0242 (0.278 mmol) Morpholin (**12**).

13b: Ausb. 0.076 g (67%) gelbe Kristalle vom Smp. 134–135°C (aus Methanol). R_f [CH₂Cl₂/Petrolether (1:1)]: 0.3143. – IR (KBr): $\nu = 2980, 2990, 2995\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1580 (C=C), 1290, 1380, 1480, 1520 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}7.5$ ppm (m, 4 H, Aromaten -H), 3.1–3.8 (m, 8 H, 4 CH₂), 2.4 (s, 3 H, CH₃). C₁₅H₁₅SN₂Cl₃O₃ (409.71): ber. C 43.97, H 3.69, 6.83; gef. C 43.69, H 3.49, N 6.78. MS: Molmasse = 409.1.

2-Nitro-3, 4,4-trichlor-1-(4-morpholino)-1-naphtylthio-1, 3-butadien (13c)

Dargestellt nach der AAV aus **1c** und 0.220 g (2.53 mmol) Morpholin (**12**).

13c: Ausb. 0.393 g (35%) gelbe Kristalle vom Smp. 158–159°C (aus Methanol). R_f [CHCl₃]: 0.545. -IR(KBr): $\nu = 2970, 2980\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1600 (C=C), 1290, 1380, 1540, 1540 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMSint.): $\delta = 7.4\text{--}7.5$ ppm (m, 3 H, Aromaten-H), 7.5–8.1 (m, 4 H, Aromaten-H),

3.0–3.8 (m, 8 H, 4 CH₂). C₁₈H₁₅SN₂Cl₃O₃ (445.75): ber. C 48.50, H 3.39, N 6.28; gef. C 48.43, H 3.27, N 6.18. MS: Molmasse = 445.2

2-(1-Nitro-2,3,3-trichlor-2-propenyl)-benzthiazol (15)

0.1 g (0.2792 mmol) **1b** und 0.03496 g (0.2792 mmol) o-Aminothiophenol werden in 30 ml Ether 2h bei Raumtemp. gerührt. Die Etherlösung wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 0.044 g (49%) gelbe. Kristalle vom Smp. 165–167°C (aus Methanol) (Lit.^[15]; Smp. 165–167°C); Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

References

- [1] A. Roedig und M. Fouré; *Chem. Ber.* **109**, 2159 (1976).
- [2] G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966).
- [3] G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 939 (1966).
- [4] V. I. Potkin and R. V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.* **30**, 187 (1994).
- [5] A. Roedig, C. İbiş und G. Zaby, *Chem. Ber.* **114**, 684 (1981).
- [6] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1873.
- [7] A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1614.
- [8] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1009.
- [9] C. İbiş, Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 257 (1992).
- [10] C. İbiş und F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **97**, 165 (1994).
- [11] C. İbiş, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **118**, 49 (1996).
- [12] C. İbiş, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 317 (1996).
- [13] Yu. A., Ol'dekop, R. V., Kaberdin, V. I., Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1597 (1978).
- [14] Yu. A., Ol'dekop, R. V., Kaberdin, V. I., Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 1594 (1979).
- [15] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Synth. Commun.* **24**, 2797 (1994).
- [16] Yu. A., Ol'dekop, R. V., Kaberdin, V. I., Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 543 (1980).
- [17] C. İbiş und Ç. Sayıl, *Submitted for Publication*.
- [18] S. H. Zhao A. K. Miller, J. Berger and L. A. Filippen, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4463 (1996).
- [19] I. Solodin and T. D. Heath, *Synlett*, **7**, 619 (1996).