

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 N,S-SUBSTITUIERTE DIENVERBINDUNGEN AUS REAKTIONEN VON MONO(ARYLTIO)SUBSTITUIERTEN POLYHALO-2-NITRODIENEN MIT AMINEN

Cemil ibiř^a; Nihal Yilmaz^a

^a Chemie-Ableitung, Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität, Istanbul, Türkei

To cite this Article ibiř, Cemil and Yilmaz, Nihal(2000) 'NEUE N,S-SUBSTITUIERTE DIENVERBINDUNGEN AUS REAKTIONEN VON MONO(ARYLTIO)SUBSTITUIERTEN POLYHALO-2-NITRODIENEN MIT AMINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 159: 1, 87 — 98

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008043653

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008043653>

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 N,S-SUBSTITUIERTE DIENVERBINDUNGEN AUS REAKTIONEN VON MONO(ARYLTHIO)SUBSTITUIERTEN POLYHALO-2-NITRODIENEN MIT AMINEN

CEMİL İBİŞ* und NİHAL YILMAZ

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

(Unterlegen Juni 24, 1999; Annehmen August 03, 1999)

S-mono to S,S-tetrasubstituted 1,3-nitrodiene compounds **3–6** have been obtained from the reaction of 2-nitropentahalobutadiene with p-methylthiophenol. Mono(thio)substituted diene compound **3** gives dibutadienyl piperazine **10** with piperazine in diethylether, and compounds **12a** and **12b** with piperazine derivatives. From **3**, compounds **14a–h**, with primary amines, and compounds **8a–c**, with secondary amines, are achieved. **16** was obtained from the reaction of compound **3** with p-phenylene diamine in CH_2Cl_2 .

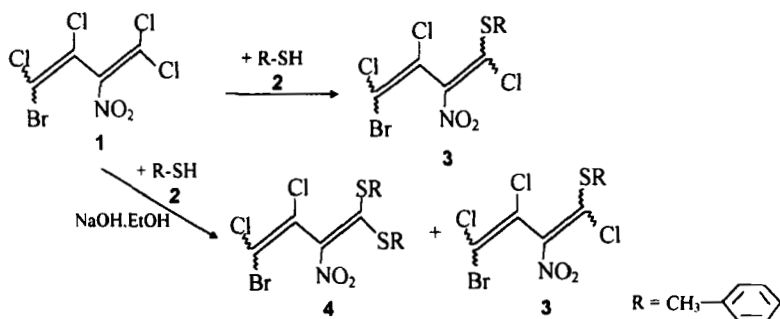
Schlüsselwörter: Thioether; thiols; 2-nitropentahalobutadiene; 2-nitro-tetrahalo-mono(arylthio)-butadiene; aniline; morpholine; p-diaminobenzene; piperidine

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Substitutionen an polyhalogenierten Butadienderivaten ^[1–14,16] haben wir in dieser Arbeit neue Verbindungen durch die Reaktionen von mono(arylthio)-substituierten Nitroverbindungen mit Morpholin, Piperidin, 4-Methylpiperidin, Piperazin, Piperazinderivaten und Aminen dargestellt und charakterisiert.

Die Verbindungen **3** und **4** sind, wie früher beschrieben, durch Austausch von Chlor in den Nitrovinylgruppen der Nitrodienverbindung gegen RS-Gruppen erhalten worden ^[10–15] (Schema 1).

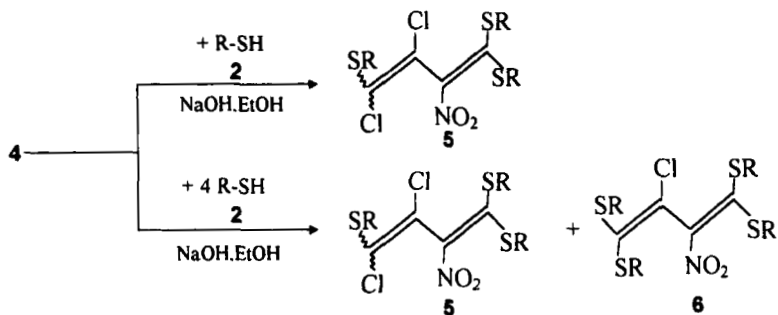
Die Verbindung **4** liefert mit einem Mol Methylthiophenol **2** in Ethanol die Verbindung **5**^[16] und als Nebenprodukt Disulfid (R-S-S-R). Die Reaktion von einem Mol der Verbindung **4** hat mit vier Mol **2** in Ethanol die Verbindungen **5**, **6** gegeben. Weil es in der Verbindung **4** drei Halogen-

* Correspondence author.



SCHEMA 1

atome gibt, haben wir bei der Reaktion mit Thiol als Überschuß 4 Mol verwendet (Schema 2).

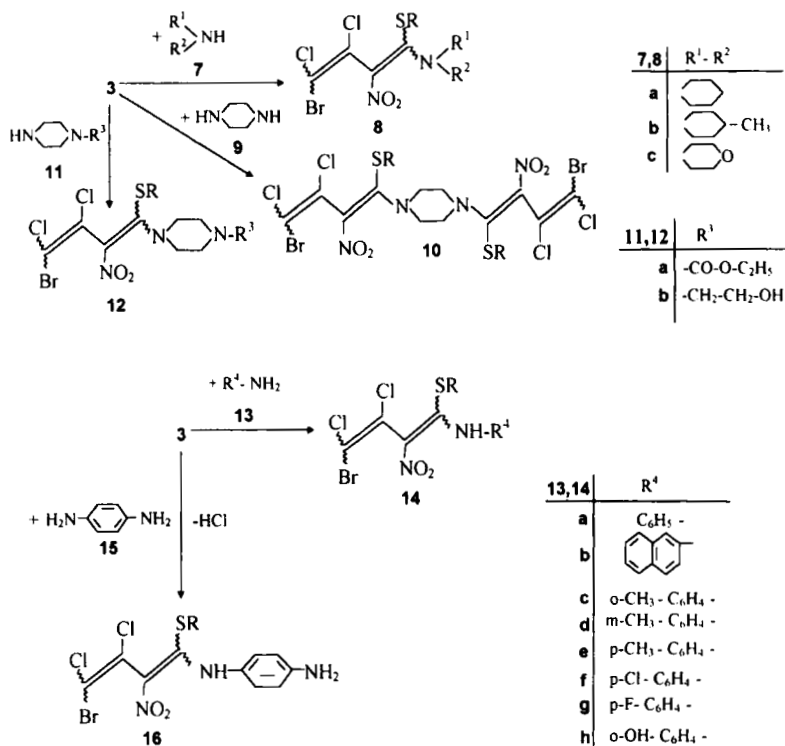


SCHEMA 2

Monoarylpiperazinverbindungen und Diarylpiperazinverbindungen sind für die klinische Chemie wichtig und in einigen Medikamenten verwendet worden.^[17] Einige amphiphile Piperazinderivate sind beim Gen-Transport benutzt worden.^[18]

Über die Reaktionen von mono(alkylthio)substituierten Nitrodienen mit sekundären Aminen hat man schon berichtet.^[14,15,19,20]

Die mono(thio)substituierte 2-Nitrohalo-1,3-butadienverbindung 3 liefert mit 1-Ethoxycarbonylpiperazin in CH₂Cl₂ die neue S,N-substitui-



SCHEMA 3

erte Piperazinverbindung **12a** (Schema 3). Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt bei 1710 cm^{-1} eine charakteristische $>\text{C}=\text{O}$ -Bande. Die Verbindung **3** gibt mit Piperazin in CH_2Cl_2 die neue Dibutadienylpiperazinverbindung **10**. Setzt man jedoch ein Mol **3** mit einem Mol 1-(Hydroxyethyl)-piperazin um, so entsteht **12b**. Das IR-Spektrum der Verbindung **12b** zeigt bei 3480 cm^{-1} die charakteristische HO-Bande.

Aus **3** entstehen mit Piperidin (**7a**) die Verbindung **8a**, mit 4-Methylpiperidin (**7b**) **8b**, und mit Morpholin (**7c**) **8c** als gelbfarbige N,S-substituierte Verbindungen.

3 reagiert mit Anilin, β -Naphthylamin, o-, m- und p-Toluidin, p-Chloranilin, p-Fluoranilin und p-Aminophenol in CH_2Cl_2 (oder in Et_2O) zu den in Schema 3 aufgeführten N,S-substituierten Nitro-trihalobutadienen **14a-h**.

Aus der Verbindung **3** wurde mit Anilin mit einer Ausbeute von 75% **14a** und mit β -Naphthylamin 27% der Verbindung **14b** erhalten. Die niedrige Ausbeute der Verbindung **14b** hängt wahrscheinlich mit der sterischen Wirkung der Naphtylgruppe zusammen. Von den Anilinverbindungen, die Cl-, F- Atome und die HO-Gruppe tragen, sind N,S-substituierte Nitrodienvverbindungen nur mit niedriger Ausbeute erhalten worden. Der Grund für die niedrige Ausbeute kann die Elektronegativität der Cl-, F- Atome und der HO-gruppe sein.

Wir haben beobachtet, daß p-Nitroanilin, o-Aminobenzoesäure und p-N,N-Dimethylanilin unter gleichen Bedingungen mit **3** nicht reagieren. Wahrscheinlich ist der Grund dafür der induktive und mesomere Effekt von O_2N -, $(CH_3)_N$ - und $HOOC$ -Gruppen.

Die Verbindung **3** gibt mit dem bifunktionellen p-Diaminobenzol (**15**) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 , die Verbindung **16**. Die Verbindung **16** entsteht aus einem Mol Dien und einem Mol der Verbindung **15**. Diese Reaktionen sind langsam. Als Grund kann die induktive und sterische Wirkung der an die Stelle einer von den Cl-Atomen der Nitrovinylgruppe ($\dots C(NO_2)=CCISR$) der Nitrodienverbindung **3** gebundenen RS-Gruppe in Betracht gezogen werden.

Im IR- Spektrum zeigt die Verbindung **16** sowohl die $>NH$ -Bande der sekundären Aminogruppe als auch die H_2N -Bande der primären Aminogruppe. Das 1H -NMR-Spektrum der Verbindung **16** zeigt bei $\delta=11.6$ ppm für $>NH$ -Gruppe ein Singlett.

Nach den Reaktionen von Aminoverbindungen mit thiosubstituierten Dienverbindungen entstehen N,S-substituierte Verbindungen die mit HCl Salz bilden.

Dem Fonds der *staatlichen Planungsorganization* (DPT)(Project Nummer: 94K120380) und dem *Unterstützungsfond für die* Forschung der *Istanbuler Universität* sprechen wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Spektrometer FTIR-8101 Shimadzu (Film oder KBr Pressling). 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Spektrometer AC 200L der Fa. Bruker. -MS: VG-ZAB-SPEC-Spektrometer. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Bestimmung in Kapillaren (Apparat Büchi 510). Dünnschicht-

chromatographic: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F. Säulenchromatographie: Kieselgel der Korngröße 0.063–0.20 mm (Fa Merck), Petrolether 30–50°C. Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Elementalanalyser. 2-Nitrotetrachlor-4-brombutadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CClBr}$) und 58% HNO_3 nach Lit. ^[21] Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert.

4-Brom-1,3,4-trichlor-1-mono(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (3)

Zu 0.5 g (1.58 mmol) **1** werden bei Raumtemp. 0.197 g (1.58 mmol) p-Methylthiophenol gegeben und 36 h gerührt. Die nach Zugabe von Methanol entstandenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen. Ausb. 0.48 g (75 %) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 118–119 °C (aus Methanol).

-IR (KBr): $\nu = 2860, 2960, 2980, 3020, 3040 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590, 1595 (C=C), 1290, 1510 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.3$ ppm (dd, 2 H, Aromaten-H), 7.1 (dd, 2 H, Aromaten-H), 2.2–2.3 (m, 3 H, CH_3). $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{SNCl}_3\text{BrO}_2$ (403.5): ber. C 32.74, H 1.74, N 3.47, S 7.94; gef. C 32.78, H 1.67, N 3.41, S 7.88. -MS: Molmasse: 402.8.

4-Brom-1,3,4-trichlor-1-mono(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (3) und 4-Brom-3,4-dichlor-1,1-bis(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (4)

Zu 0.5 g (1.58 mmol) **1** und 0.197 g (1.58 mmol) p-Methylthiophenol **2** in 30 ml EtOH tropft man eine Lösung von 0.2 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt noch 30 min bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) chromatographiert.

3: Ausb. 0.13 g (22 %) gelbe Kristalle vom Smp. 118–119 °C (aus Methanol). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

4: Ausb. 0.005 g (8 %) gelbe Kristalle vom Smp. 127–129°C (aus Methanol). R_f [Petrolether/Dichlormethan (3:1)]: 0.36. -IR (KBr): $\nu = 2860, 2920, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1595, 1630 (C=C), 1290, 1490, 1520 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.8\text{--}7.2$ ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.2–2.5 (m, 6 H, 2 CH_3). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{NCl}_2\text{BrO}_2$ (491.2): ber. C 44.00, H

2.87, N 2.85, S 13.05; gef. C 44.23, H 2.69, N 2.93, S 12.98. -MS: Molmasse: 490.5.

3,4-Dichlor-1,1,4-tris(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (5)

Zu 0.55 g (0.12 mmol) **4** und 0.015 g (0.12 mmol) p-Methylthiophenol **2** in 25 ml EtOH tropft man eine Lösung von 2 g Natriumhydroxid in 8 ml Wasser und rührt noch 30 min bei Raumtemperatur. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit CCl₄ chromatographiert.

5: Ausb. 0.012 g (17 %) gelbe Kristalle vom Smp. 165–166°C Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich^[16].

3,4-Dichlor-1,1,4-tris(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (5) und 3-Chlor-1,1,4,4-tetrakis(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (6)

Zu 0.06 g (0.13 mmol) **4** und 0.065 g (0.52 mmol) **2** in 30 ml EtOH tropft man eine Lösung von 3 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser und rührt 60 min bei Raumtemperatur. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach chromatographischer Trennung mit CCl₄ werden **5** und **6** erhalten.

5: Ausb. 0.026 g (44 %) gelbe Kristalle vom Smp. 165–166°C. Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich^[16].

6: Ausb. 0.035 g (44 %) gelbe Kristalle vom Smp. 137–138°C (aus Methanol). R_f(CCl₄): 0.46 -IR (KBr): ν = 2865, 2910, 2965, 3000 cm⁻¹ (C-H), 1295, 1495, 1520 (NO₂), 1610 (C=C). -¹H-NMR(CDCl₃, TMS int.): δ = 6.9–7.2 ppm (m, 16 H, Aromaten-H), 2.2–2.4 (m, 12 H, 4CH₃). C₃₂H₂₈S₄NCIO₂ (622.3): ber. C 61.76, H 4.53, N 2.25, S 20.61; gef. C 62.05, H 4.34, N 2.03, S 20.38.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Mono(arylthio)-2-nitrobutadien (3) mit den Aminen (7,9,11,13)

Zu 0.2 g (0.49 mmol) **3** werden in Ether bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Amin dazugegeben und 24 h gerührt. Nach Zugabe von

100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit Mg_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird kristallisiert.

1-(4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl)-4-(ethoxycarbonyl)-piperazin (12a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.0392 g (0.24 mmol) 1-Ethoxycarbonylpiperazin **11a**.

12a: Ausb. 0.03 g (25 %) gelbe Kristalle vom Smp. 153–154°C (aus Methanol). R_f [Petrolether/Chloroform (1:1)] = 0.30. -IR (KBr): ν = 2880, 2900, 2995 cm^{-1} (C-H), 1530, 1600 (C=C), 1290, 1520 (NO_2), 1700 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 7.2–7.5 ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 4.0–4.2 (m, 2 H, S- CH_2), 3.0–3.6 (m, 8 H, 4 CH_2), 2.2 (s, 3 H, Ar- CH_3), 1.2–1.6 (m, 3 H, Alkyl- CH_3). $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{SN}_3\text{Cl}_2\text{BrO}_4$ (525.2): ber. C 41.16, H 3.83, N 7.99, S 6.10; gef. C 40.96, H 4.13, N 8.16, S 5.84.

1-(4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl)-4-(2-hydroxyethyl)-piperazin (12b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.065 g (0.24 mmol) 1-(2-hydroxyethyl)piperazin **11b**.

12b: Ausb. 0.13 g (53 %) gelbe Kristalle vom Smp. 123–125 °C (aus Methanol). R_f [Ethylacetat/Petrolether(1:3)] = 0.80. -IR(KBr): ν = 2900, 2995 cm^{-1} (C-H), 1550, 1595 (C=C), 1290, 1530 (NO_2), 3490 (OH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 7.1–7.4 ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 3.3–3.8 (m, 8 H, 4 CH_2), 2.4–2.6 (m, 4 H, 2 CH_2), 2.2 (s, 3 H, CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{SN}_3\text{Cl}_2\text{BrO}_3$ (497.2): ber. C 41.06, H 4.05, N 8.45, S 6.44; gef. C 41.26, H 4.01, N 8.08, S 6.14.

N,N'-bis(4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl)-piperazin (10)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.043 g (0.49 mmol) Piperazin **9**.

10: Ausb. 0.148 g (63 %) gelbe glänzende Kristalle vom Smp. 225°C (aus Methanol). R_f [Petrolether/Methylenchlorid (3:1)] = 0.82. -IR (KBr): $\nu = 2980, 3010 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1550, 1610 (C=C), 1290, 1530 (NO_2).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.2\text{--}7.4$ ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.3–2.5 (m, 6 H, 2 CH_3), 2.5–3.2 (m, 8 H, 4 CH_2). $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{O}_4$ (820.2): ber. C 38.07, H 2.70, N 6.83, S 7.81; gef. C 37.95, H 2.88, N 7.03, S 8.06. -MS: Molmasse: 819.6.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1-piperidino-1,3-butadien (8a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.042 g (0.49 mmol) Piperidin **7a**.

8a: Ausb. 0.01 g (45 %) gelbe Kristalle vom Smp. 170–171°C (aus Methanol). R_f (Methylenchlorid) = 0.80. -IR(KBr) $\nu = 2970, 2990 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1540, 1610 (C=C), 1290, 1530 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.3\text{--}7.6$ ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 3.2–4.0 (m, 10 H, 5 CH_2), 2.4 (s, 3 H, CH_3). $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (452.2): ber. C 42.49, H 3.78, N 6.19, S 7.09; gef. C 42.29, H 4.01, N 6.02, S 7.20.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1-(4-methylpiperidino)-1,3-butadien (8b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.049 g (0.24 mmol) 4-Methylpiperidin **7b**.

8b: Ausb. 0.008 g (10 %) gelbe Kristalle vom Smp. 144–146°C (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.36. -IR(KBr): $\nu = 2800, 2990 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 (C=C), 1285, 1520 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.2\text{--}7.6$ ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 3.2–4.0 (m, 8 H, 4 CH_2), 2.2 (s, 3 H, CH_3), 0.8–0.9 (s, 3 H, CH_3). $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (466.2): ber. C 43.79, H 4.10, N 6.00, S 6.87; gef. C 43.52, H 4.04, N 6.10, S 6.57.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(4-morpholino)-2-nitro-1,3-butadien(8c)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.044 g (0.50 mmol) Morpholin **7c**.

8c: Ausb. 0.069 g (52 %) gelbe Kristalle vom Smp. 155°C (aus Methanol). R_f [Petrolether/Methylenchlorid (3:1)] = 0.15. -IR(KBr): ν = 2980, 2990 cm^{-1} (C-H), 1569, 1610 (C=C), 1280, 1520 (NO_2). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 7.3–7.5 ppm (m, 4 H, Aromaten-H), 3.2–3.8 (m, 8 H, 4 CH_2), 2.4 (s, 3 H, CH_3). $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_3$ (454.1) : ber. C 39.66, H 3.32, N 6.16, S 7.06; gef. C 39.95, H 3.43, N 6.01, S 6.89.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1-phenylamino-1,3-butadien(14a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.046 g (0.49 mmol) Anilin **13a**.

14a: Ausb. 0.1 g (68 %) gelbe Kristalle vom Smp. 193–194°C (aus Methanol). R_f [Petrolether/Methylenchlorid (3:1)] = 0.55. -IR(KBr): ν = 2990, 3100 cm^{-1} (C-H), 1550, 1590 (C=C), 1270, 1540 (NO_2). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.8–7.4 ppm (m, 9 H, Aromaten-H), 11.8 (s, H, N-H), 2.3 (s, 6 H, 2 CH_3). $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (460.1): ber. C 44.37, H 2.84, N 6.08, S 6.96; gef. C 44.07, H 2.74, N 5.93, S 7.14.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(2-naphtylamino)-2-nitro-1,3-butadien(14b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.071 g (0.49 mmol) β -Naphtylamin **13b**.

14b: Ausb. 0.015 g (15 %) gelbe Kristalle vom Smp. 162–164°C (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.69. -IR(KBr): ν = 2980, 2990, 3010 cm^{-1} (C-H). 1550, 1580, 1610 (C=C), 1280, 1530 (NO_2), 3500 (N-H). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.5–7.8 ppm (m, 11 H, Aromaten-H), 11.8 (s, 1 H, N-H), 2.1 (s, 3 H, CH_3). $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (510.2): ber. C 49.43, H 2.96, N 5.49, S 6.28; gef. C 49.05, H 2.97, N 5.61, S 6.18.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(o-methylphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (14c)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.053 g (0.49 mmol) o-Toluidin **13c**.

14c: Ausb 0.1 g (80 %) gelbe Kristalle vom Smp. 165°C (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.82. -IR(KBr): ν = 2890, 2900 cm^{-1} (C-H), 1600 (C=C), 1250, 1540 (NO_2), 3490 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.8–7.3 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 11.8 (s, 1 H, N-H), 1.9–2.3 (m, 6 H, 2 CH_3). $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (474.2): ber. C 45.59, H 3.18, N 5.90, S 6.76; gef. C 45.44, H 3.24, N 6.20, S 6.97.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(m-methylphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (14d)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.053 g (0.49 mmol) m-Methylanilin **13d**.

14d: Ausb 0.117 g (50 %) gelbe Kristalle vom Smp. 174–175°C. R_f (CCl_4) = 0.36. -IR(KBr): ν = 29500, 2980 cm^{-1} (C-H), 1550, 1590 (C=C), 1290, 1350 (NO_2), 3490 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.8–7.1 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.1–2.2 ppm (m, 6 H, 2 CH_3), 11.7(s, 1 H, N-H). $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (474.2): ber. C 45.59, H 3.18, N 5.90, S 6.76; gef. C 45.44, H 3.27, N 5.80, S 6.57.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(p-methylphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (14e)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.053 g (0.49 mmol) o-Toluidin **13e**.

14e: Ausb 0.117 g (50 %) gelbe Kristalle vom Smp. 149–150°C. R_f ($\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$, 1:2) = 0.45. -IR(KBr): ν = 2860, 2900 cm^{-1} (C-H), 1550, 1590 (C=C), 1290, 1350, 1510 (NO_2), 3500 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.8–7.0 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.2–2.3 (m, 6 H, 2 CH_3), 11.7(s, 1 H, N-H). $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (474.2): ber. C 45.59, H 3.18, N 5.90, S 6.76; gef. C 45.80, H 3.08, N 5.57, S 6.82.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(p-chlorphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (14f)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.063 g (0.49 mmol) p-Chloranilin **13f**.

14f: Ausb 0.084 g (34 %) gelbe Kristalle vom Smp. 152–153°C. R_f (CCl_4) = 0.36. -IR(KBr): ν = 2850, 2900 cm^{-1} (C-H), 1550, 1590, 1600 (C=C), 1290, 1350, 1530 (NO_2), 3490 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.8–7.2 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.3 (s, 3 H, CH_3), 11.7 (s, 1 H, N-H). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{SN}_2\text{Cl}_3\text{BrO}_2$ (494.6): ber. C 41.28, H 2.44, N 5.66, S 6.48; gef. C 41.12, H 2.24, N 5.43, S 6.80

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(p-fluorphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (14g)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.0551 g (0.49 mmol) p-Fluoranilin **13g**.

14g: Ausb 0.064 g (27 %) gelbe Kristalle vom Smp. 166–168°C. R_f (CCl_4) = 0.42. -IR(KBr): ν = 2850, 2900, 2950 cm^{-1} (C-H), 1600 (C=C), 1250, 1300, 1530 (NO_2), 3500 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.7–7.0 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.3 (s, 3 H, CH_3), 11.7 (s, 1 H, N-H). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrFO}_2$ (478.1): ber. C 42.70, H 2.52, N 5.85, S 6.70; gef. C 42.52, H 2.52, N 5.59, S 6.49.

4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-1-(o-hydroxyphenylamino)-2-nitro-1,3-butadien (14h)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.49 mmol) **3** und 0.054 g (0.49 mmol) o-Aminophenol **13h**.

14h: Ausb 0.026 g (11 %) gelbe Kristalle vom Smp. 123–125°C. R_f (CCl_4) = 0.51. -IR(KBr): ν = 2850, 2910 cm^{-1} (C-H), 1540, 1600 (C=C), 3610 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 6.8–7.1 ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 2.3 (s, 3 H, CH_3). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_3$ (475.1): ber. C 42.97, H 2.54, N 5.89, S 6.74; gef. C 42.59, H 2.50, N 5.55, S 6.59.

N-(4-Brom-3,4-dichlor-1-(p-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl)-1-p-phenylendiamin (16)

Zu einer Lösung 0.1 g (0.24 mmol) **3** in 20 ml Ether wird eine Lösung von 0.027 g (0.24 mmol) p-Diaminobenzol in 5 ml Ether zugetroft. Die Reaktionsmischung wird 3 h nachgerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser

gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen.

16: Ausb. 0.025 g (25 %) gelbe Kristalle vom Smp. $183\text{--}185^\circ\text{C}$ (aus Methanol). R_f [Ethylacetat/Petrolether (2:3)]: 0.75. -IR (KBr): $\nu = 2950, 3010\text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1540, 1600 (C=C), 1290, 1530 (NO_2), 3300, 3470, 3480 (N-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.8\text{--}7.3$ ppm (m, 8 H, Aromaten-H), 11.6 (s, 1 H, N-H), 2.2 (s, 3 H, CH_3), 1.1–1.8 (m, 2 H, NH_2). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{SN}_3\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (475.1): ber. C 42.96, H 2.96, N 8.84, S 6.74; gef. C 42.54, H 2.65, N 8.66, S 6.94. -MS Molmasse: 474.4.

References

- [1] A.Roedig, C. Ibiş und G. Zaby, *Chem. Ber.* **114**, 684 (1981).
- [2] C. Ibiş, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 1873.
- [3] C. Ibiş, *Liebigs Ann. Chem.*, **1987**, 1009.
- [4] A.Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1614.
- [5] C. Ibiş und Ç. Gürün, *Sulfur Lett.*, **14**, 257 (1992).
- [6] A.Roedig und M.Foure, *Chem. Ber.*, **109**, 2159 (1976).
- [7] G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, **78**, 939 (1966).
- [8] V.I. Potkin and R.V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.*, **30**, 187 (1994).
- [9] C. Ibiş, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **118**, 49 (1996).
- [10] C. Ibiş, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 317 (1996).
- [11] C. Ibiş und Ç. Sayil, *Synth. Commun.*, **24**, 2797 (1994).
- [12] C. Ibiş und Ç. Sayil, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **106**, 29 (1995).
- [13] C. Ibiş, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **130**, 79 (1997).
- [14] Yu. A., Ol'dekop, R. V., Kaberdin and V. I., Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 543 (1980).
- [15] C. Ibiş und Ç. Sayil, *Chim. Acta Turc.*, Submitted for Publication.
- [16] C. Ibiş und F.S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **97**, 165 (1994).
- [17] S.H. Zhao, A.K. Miller, J. Berger and L. A. Filippen, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4463 (1996).
- [18] I. Solodin and T.D. Heath, *Synlett*, **7**, 619 (1996).
- [19] C. Ibiş und G. Aydinli, *Sulfur Lett.*, im Druck.
- [20] C. Ibiş und Z. Gökmen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **143**, 67 (1998).
- [21] Yu. A., Ol'dekop, R. V., Kaberdin, E. E. Buslovskaya and I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 1321 (1979).