

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-, S,S-, S,S,S- Und N,S-Substituierte Dienverbindungen Und Dibutadienylpiperazinverbindungen Von 2-Nitropentachlorbutadien

Cemil İbiş^a; Nihal Yılmaz Bozkurt^a

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

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article İbiş, Cemil and Bozkurt, Nihal Yılmaz(2010) 'S-, S,S-, S,S,S- Und N,S-Substituierte Dienverbindungen Und Dibutadienylpiperazinverbindungen Von 2-Nitropentachlorbutadien', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 3, 695 – 701

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500210270

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210270>

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-, S,S-, S,S,S- UND N,S-SUBSTITUIERTE DIENVERBINDUNGEN UND DIBUTADIENYLPYPERAZINVERBINDUNGEN VON 2-NITROPENTACHLORBUTADIEN

Cemil İbiş und Nihal Yılmaz Bozkurt
Chemie-Abteilung, Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul
Universität, Avcılar-Istanbul, Türkei

(Received August 7, 2001)

Nitrodiene compound 1 was stirred with allylthiol for a long time and compound 3 was obtained. Compound 1 gave bis(thio)substituted 2-nitrodiene compound 4 and tris(thio)substituted 2-nitrodiene compound 5 with 2 moles allylthiol in the presence of NaOH in ethanol. Mono(allylthio)substituted diene compound 3 gave dibutadienyl substituted piperazine compounds with piperazine 6 in CH₂Cl₂ (or diethylether). Compound 3 gave compound 9 with compound 8. Compounds 11a–e have been obtained from the reaction of compound 3 with compounds 10 a–e.

Nach langem Rühren von der Verbindung 1 mit Allylthiol entsteht die Verbindung 3. Die Verbindung 1 liefert mit zwei Mol von Allylthiol in ethanolischer Natronlauge die bis(thio)substituierte 2-Nitrodienverbindung 4 und tris(thio)substituierte Dienverbindung 5. Mono(allylthio)substituierte Dienverbindung 3 ergibt mit Piperazine in CH₂Cl₂ (oder in Ether) die dibutadienylsubstituierte Piperazinverbindung 7. Die Verbindung 3 liefert mit der Verbindung 8 die Verbindung 9. Durch die Reaktion von der Verbindungen 10a–c wurden die Verbindungen 11a–e erhalten.

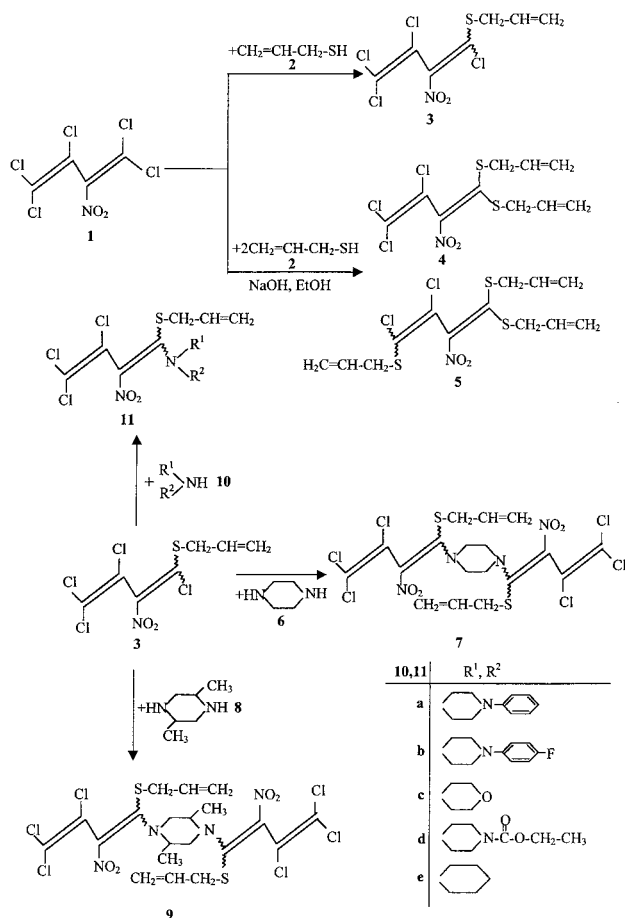
Keywords: 1,3-halonitrodien; amine; S-, S,S-, N,S-substituted 1,3-halonitrodienes; thioether; thiols

Es ist bekannt, daß mono-, di-, tris- und tetrakis(thio)substituierte Verbindungen durch die Reaktionen von Nitrodienen mit einigen Thiolen und Dithiolen erhalten worden sind.^{1–6} Es wurde früher beschrieben, daß N,S-substituierte Halonitrodien aus monosubstituierten Nitrodienen und aus einigen Aminen (primär und sekundär) erhalten wurden.^{7–11} In einem US-Patent wird berichtet, daß die

Address correspondence to Cemil İbiş, Chemie-Abteilung, Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität, Avcılar-Istanbul, Türkei.

thiosubstituierten Halodiene biologische Aktivität besitzen.¹² Das Ziel dieser Arbeit war, neue vorher unbekannte Verbindungen darzustellen. Die bekannten Reaktionen der Verbindungen, die Allylgruppen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$) tragen, mit Dithiolen und Alkylacetylen liefern Polymerverbindungen.¹³

Die Substitution des Cl-Atoms in der Nitrovinylgruppe verläuft schneller wegen des Induktions-effekts der Nitrogruppe. Nach langem Rühren der 2-Nitropentachlorbutadieneverbindung **1** mit Allyl(thiol) entsteht die Mono(allylthio)butadienverbindung **3** unter Abspaltung von HCl. Die Reaktion der Verbindung **1** mit zwei Mol Thiol liefert in Ethanol in Gegenwart von Natronlauge die Verbindungen **4** und **5** (Schema 1). Die Verbindungen **4** und **5** werden schnell



SCHEMA 1

gebildet. Das hängt von der Stärke des Nukleophils (RS^-Na^+) ab. Wahrscheinlich entstehen diese Verbindungen durch einen Addition-Eliminationsmechanismus. Die Verbindungen **3**, **4** und **5** sind neue, vorher unbekannte Verbindungen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3** zeigt für die Vinyl-H Atome bei $\delta = 5.2\text{--}5.6$ und $\delta = 5.7\text{--}6.0$ ppm Multipletis. Die gleiche Verbindung zeigt für die CH_2 -Gruppe bei $\delta = 3.6\text{--}4.0$ ppm ein Multiplet. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **4** und **5** zeigen die für Allylgruppen erwarteten Signale.

Es ist bekannt, daß die Arylhalogenverbindungen mit Piperazin Aryl- und Diarylpiperazinverbindungen liefern. Diese Verbindungen sind wichtige Verbindungen für die klinische Chemie.^{14–17} Wir haben vor kurzem einige Reaktionen von mono(thio)-substituierten 2-Nitrohalodienen mit Piperazin untersucht.¹⁸ Durch die Reaktion der Verbindung **3** in CH_2Cl_2 mit Piperazin (**6**) wird die disubstituierte Piperazinverbindung **7** gebildet. Die Verbindung **3** liefert mit der Verbindung **8** die Verbindung **9**. Die spektroskopischen Werte zeigen, daß die Verbindungen **7** und **9** disubstituierte Verbindungen sind. Die Verbindungen **7** und **8** sind stabile, gelbfarbige Piperazinderivate.

Durch die Reaktionen der Verbindung **3** in CH_2Cl_2 (oder in Ether) mit den Verbindungen **10a–e** sind neue S,N-substituierte Dienverbindungen **11a–e** erhalten worden.

Die Reaktionen der Verbindung **3** mit N-Nukleophilen lauten ohne Katalysator bei Raumtemperatur ab. Diese Verbindungen entstehen wahrscheinlich durch einen Addition-Eliminationsvorgang. Die Strukturen dieser Verbindungen (**11a–e**) sind durch die Elementaranalyse und spektroskopische Methoden sichergestellt und charakterisiert worden.

Dem Unterstützungsfond für die Forschung der Istanbul University (Project Nummer: B-672/10082000) 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. –UV: HP 8453. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Bestimmung in Kapillaren (Apparat Büchi 510). Dünnschichtchromatographie: 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-Nitropentachlor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CCl}=\text{CCl}_2$): Aus 2H-Pentachlor-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) und 58 proz. HNO_3 nach

Lit.¹⁹ Ausb. 45 proz. Sdp₁ 69–71°C, n_D²⁰: 1.5585 (Lit¹⁹ 43%, Sdp₁ 68–70°C, n_D²⁰: 1.5583).

1-(Allylthio)-1,3,4,4-tetrachlor-2-nitro-1,3-butadien (3)

Zu 2 g (7.37 mmol) **1** werden bei Raumtemp. 0.546 g (7.37 mmol) Allylthiol gegeben und 36 h gerührt. Die nach Zugabe von Methanol entstandenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen.

Ausb 0.3 g (14%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 71–73°C (aus Methanol). R_f (CCl₄): 0.4761. -IR (KBr): ν = 2900 cm⁻¹ (C–H), 1600 (C=C), 1295, 1310, 1510, (C–NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS, int.): δ = 5.7–6.05 ppm (m, 1H, CH=), 5.2–5.6 (m, 2H, CH₂=), 3.6–4.0 (m, 2H, CH₂). UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 245, 390 nm. C₇H₅Cl₄NO₂S (308.945): ber. C, 27.20; H, 1.63; N, 4.53; S, 10.37; gef. C, 27.20; H, 1.50; N, 4.23; S, 10.70.

1,1-Bis-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadien (4)

Zu 2 g (7.37 mmol) **1** und 0.546 g (7.37 mmol) Allylthiol **2** in 25 ml EtOH tropft man eine Lösung von 0.3 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser und rührt noch 8h bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die nach Zugabe von Methanol entstandenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen.

Ausb 0.3 g (12%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 176–178°C (aus Methanol). R_f (CCl₄): 0.3000. -IR (KBr): ν = 2900, 2950 cm⁻¹ (C–H), 1600 (C=C), 1350, 1550 (C–NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS, int.): δ = 6.6–7.0 ppm (m, 2H, 2CH=), 6.4–6.6 (m, 4H, 2CH₂=), 1.8–2.6 (m, 4H, 2CH₂). C₁₀H₁₀Cl₃NO₂S₂ (346.685): ber. C, 34.64; H, 2.90; N, 4.04; S, 18.49; gef. C, 34.33; H, 2.67; N, 3.85; S, 18.15.

1,1,4-Tris-(Allylthio)-3,4-dichlor-2-nitro-1,3-butadien (5)

Zu 1 g (3.68 mmol) **1** und 0.546 g (7.37 mmol) Allylthiol **2** in 25 ml EtOH tropft man eine Lösung von 0.15 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser und rührt noch 8h bei Raumtemp. Nach Wasserzugabe wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird an Kieselgel mit CCl₄ chromatographiert.

Ausb 0.2 g (14%) gelbe Ö1; R_f (CHCl₃): 0.4200; -IR (Film): ν = 2800, 2900 cm⁻¹ (C–H), 1560 (C=C), 1295, 1510 (C–NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS, int.): δ = 5.6–6.1 ppm (m, 3H, 3CH=), 4.8–5.4 (m, 6H, 3CH₂=), 2.4–4.2 (m, 6H, 3CH₂). C₁₃H₁₅Cl₂NO₂S₃ (384.369): ber. C, 40.62; H, 3.93; N, 3.64; S, 25.02; gef. C, 41.02; H, 4.05; N, 3.56; S, 25.32.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) Für Die Umsetzung Von 1-(Allylthio)-1,3,4,4-tetrachlor-2-nitro-1,3-butadien (3) Mit Den Piperazinverbindungen (6,8,10a–e)

Zu 0.2g (0.49 mmol) **3** werden in Ether bei Raumtemp. die jeweils angegebene Menge Piperazinverbindungen dazugegeben und 2–3 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.

N,N'-Bis[1-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadienyl]-piperazin (7)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.64 mmol) **3** und 0.055 g (0.64 mmol) Piperazin **6**.

7: Ausb. 0.08 g (20%) gelbe Kristalle vom Smp. 200°C (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.6296. -IR (KBr): $\nu = 2800, 2995\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1590, 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1290, 1510 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.2\text{--}4.1\text{ ppm}$ (m, 12H, 6CH_2), 5.2–5.4 (m, 4H, $2\text{CH}_2=$), 5.75–6.0 (m, 2H, $2\text{CH}=\text{}$). UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 245, 290, 400\text{ nm}$. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (631.215); ber. C, 34.25; H, 2.87; N, 8.87; S, 10.16; gef. C, 33.93; H, 2.57; N, 8.49; S, 9.83.

N,N'-Bis[1-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadienyl]-2,5-dimethylpiperazin (9)

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.64 mmol) **3** und 0.0739 g (0.64 mmol) 2,5-Dimethylpiperazin **8**.

9: Ausb. 0.06 g (15%) gelbe Kristalle vom Smp. 180°C (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.6562. -IR (KBr): $\nu = 2800, 2990\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1595 ($\text{C}=\text{C}$), 1280, 1510 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.4\text{--}1.7\text{ ppm}$ (s, 6H, 2CH_3), 2.4–4.1 (m, 8H, 4CH_2), 4.8–5.0 (m, 2H, 2CH), 5.2–5.4 (m, 4H, $2\text{CH}_2=$), 5.75–6.0 (m, 2H, $2\text{CH}=\text{}$). $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ (659.269); ber. C, 36.44; H, 3.36; N, 8.50; S, 9.72; gef. C, 36.09; H, 3.09; N, 8.33; S, 9.48.

1-[1-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-phenylpiperazin (11a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.32 mmol) **3** und 0.037 g (0.32 mmol) N-Phenylpiperazin **10a**.

11a: Ausb. 0.06 g (50%) gelbe Kristalle vom Smp. $96\text{--}99^\circ\text{C}$ (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.5652. -IR(KBr): $\nu = 2850, 2900, 3010\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1590, 1615 ($\text{C}=\text{C}$), 1300, 1550 (NO_2), 3100 ($\text{Ar}=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.1\text{--}4.0\text{ ppm}$ (m, 10H, 5CH_2), 5.1–5.4 (m, 2H,

CH₂), 5.7–5.9 (m, H, CH=), 6.8–7.4 (m, 5H, Aromaten-H). UV (CHCl₃): λ_{max} = 245, 290, 400 nm. C₁₇H₁₈S₂N₂Cl₃O₂ (386.627): ber. C 52.81, H 4.69, N 10.86; gef. C 53.06, H 4.46, N 10.48.

1-[1-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-(4-fluorphenyl)piperazin (11b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.32 mmol) **3** und 0.058 g (0.32 mmol) 4-(4-Fluorphenyl)piperazin **10b**.

11b: Ausb. 0.09 g (64%) gelbe Ö1. R_f (CHCl₃) = 0.5200. -IR(Film): ν = 2950, 2980, 3000 cm⁻¹ (C–H), 1610 (C=C), 1295, 1520 (NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 2.9–4.1 ppm (m, 10H, 5CH₂), 5.1–5.4 (m, 2H, CH₂=), 5.7–5.9 (m, H, CH=), 6.7–7.2 (m, 4H, Aromaten-H). C₁₇H₁₇SN₃Cl₃O₂F (452.667): ber. C 45.09, H 3.78, N 9.28, S 7.08; gef. C 45.12, H 3.69, N 8.97, S 6.75.

1-[1-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-1-(4-morpholino)]-2-nitro-1,3-butadien (11c)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.32 mmol) **3** und 0.028 g (0.32 mmol) Morpholin **10c**.

11c: Ausb. 0.07 g (64%) gelbe Kristalle vom Smp. 140–141°C (aus Methanol). R_f (CHCl₃) = 0.6410. -IR(film): ν = 2850, 2900, 2990 cm⁻¹ (C–H), 1630, 1600 (C=C), 1295, 1535 (NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 3.3–4.1 ppm (m, 10H, 5CH₂), 5.1–5.4 (m, 2H, CH₂=), 5.7–5.9 (m, H, CH=). UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 300, 400 nm. C₁₁H₁₃SN₂Cl₃O₃ (359.661): ber. C 36.73, H 3.64, N 7.78; gef. C 36.92, H 3.55, N 7.47.

1-[1-(Allylthio)-3,4,4-trichlor-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-(ethoxycarbonyl)piperazin (11d)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.32 mmol) **3** und 0.0512 g (0.32 mmol) 1-Ethoxycarbonylpiperazin **10d**.

11d: Ausb. 0.12 g (71%) gelbe Öl. R_f (CHCl₃) = 0.2105. -IR(Film): ν = 2850, 2990, 3000 cm⁻¹ (C–H), 1700 (C=O), 1295, 1530 (NO₂). -¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 1.0–1.3 ppm (m, 3H, CH₃), 3.0–4.3 (m, 12H, 6CH₂), 5.05–5.4 (m, 2H, CH₂=), 5.6–5.9 (m, H, CH=). C₁₄H₁₈SN₃Cl₃O₄ (430.74).

1-Allylthio-3,4,4-trichlor-2-nitro-1-piperidino-1,3-butadien (11e)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.32 mmol) **3** und 0.0275 g (0.32 mmol) Piperidin **10e**.

11e: Ausb. 0.05 g (45%) gelbe Kristalle vom Smp. 95–96°C (aus Methanol). R_f (CHCl_3) = 0.6590. -IR(KBr): ν = 2950, 2870 cm^{-1} (C–H), 1595, 1620 (C=C), 1295, 1530 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ = 3.3–4.0 ppm (m, 10H, 5CH_2), 5.15–5.4 (m, 2H, $\text{CH}_2=$), 5.7–6.0 (m, H, CH=). $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{SN}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$ (357.689): ber. C 40.29, H 4.22, N 7.83; gef. C 39.89, H 4.25, N 7.55.

REFERENCES

- [1] C. İbiş, and F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **97**, 165 (1994).
- [2] C. İbiş, and Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **92**, 39 (1994).
- [3] Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, and V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 543 (1980).
- [4] R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, and V. P. Suboch, *Zh. Org. Khim.*, **29**(5), 1069 (1983).
- [5] Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, and V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 543 (1980).
- [6] C. İbiş, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **118**, 49 (1996).
- [7] Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, E. E. Buslouskaya, and I. A. Shingel, *Zh. Org. Khim.*, **15**(6), 1321 (1979).
- [8] Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, and V. I. Potkin, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1594 (1978).
- [9] C. İbiş and Ç. Sayıl, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **106**, 29 (1995).
- [10] C. İbiş and Z. Gökmen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **143**, 67 (1998).
- [11] C. İbiş and G. Aydınlı, *Sulfur Lett.*, **23**, 67 (1999).
- [12] Diamond Alkali Company (Ert. H. Bluestone), U.S. Pat. 3021370 (13 Feb. 1962), *Chem. Abstr.* **57**, 3293c (1962).
- [13] K. Griesbaum, *Angew. Chem.*, **82**, 276 (1970).
- [14] S. Zhao and A. K. Miller, *Tetrahedron Lett.*, **37**(26), 4463 (1996).
- [15] M. Nishiyoma and T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 617 (1998).
- [16] T. R. Belliotti, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **8**, 1499–1502 (1998).
- [17] V. Cecchetti and A. Fravolini, *J. Med. Chem.*, **39**, 4952 (1996).
- [18] C. İbiş and N. Yılmaz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **159**, 87 (2000).
- [19] Yu. A. Ol'dekop and R. V. Kaberdin, *Zh. Org. Khim.*, **12**, 2039 (1976).