

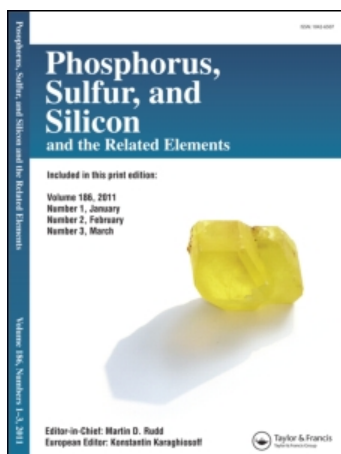
This article was downloaded by:

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>

Einige Neue N,S-Substituierte 2-Nitrodienverbindungen Aus Reaktionen Von Mono(p-fluorarylthio)substituierten Dienen Mit Aminen

Cemil İbiş^a; Murat Onul^a

^a Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität, Türkei

To cite this Article İbiş, Cemil and Onul, Murat(2003) 'Einige Neue N,S-Substituierte 2-Nitrodienverbindungen Aus Reaktionen Von Mono(p-fluorarylthio)substituierten Dienen Mit Aminen', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178: 9, 1881 — 1889

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500390221041

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500390221041>

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.

EINIGE NEUE N,S-SUBSTITUIERTE 2-NITRODIENVERBINDUNGEN AUS REAKTIONEN VON MONO(**p**-FLUORARYLTHIO)SUBSTITUIERTEN DIENEN MIT AMINEN

Cemil İbiş und Murat Onul
Fakultät für Ingenieurwesen Istanbul Universität,
Avclar-Istanbul, Türkei

(Received February 13, 2003; accepted March 4, 2003)

2-Nitrodiene compound 1 was stirred with p-fluorothiophenol for a long time and compound 3 was obtained. Compound 1 gave bis(thio)substituted 2-nitrodiene compound 4 and tris(thio)substituted compound 5 with 2 moles of p-fluorothiophenol in the presence of NaOH in ethanol. The compounds 9a–g have been prepared from 8a–g and 3. Compound 7 was obtained from the reaction of mono(thio)substituted 2-nitrodiene with morpholine. Compound 3 gives 11a–d in the reaction with piperidines in CH₂Cl₂ (or ether). Compound 13a–b have been obtained from the reaction of compound 3 with primary amines 12a–b. Compound 3 gives 15 and 16 in the reaction with 2,5-dimethylpiperazine in CH₂Cl₂.

Keywords: 1,3-Halonitrodiene; p-Fluorothiophenol; piperazine; piperidine; S-, S,S-, N,S-substituted 1,3-halonitrodienes; thioether; thiols

Durch die Reaktionen der 2-Nitrodiene mit Thiolen wurden mono-, bis- und tetrakis(thio)-substituierte Dienverbindungen erhalten. Die Reaktionen von 2-Nitrodiene mit S-, S,S-, N,S-, N,N- und O,S-Nucleophilen haben cyclische Thioether wie Dithiole, Dithian-, Oxathiolan-, Thiazol- und Benzthiazolverbindungen geliefert.^{1–6}

Es ist bekannt, daß die Reaktionen von Polychlorbutadien- und Polychlorbuten-Verbindungen mit manchen Thiolen und Dithiolen thio-substituierte Verbindungen mit Butenin- und Butadienstrukturen liefern.^{7–12}

Dem Unterstützungsfond für die Forschung der Istanbul Universität sprechen wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

Wir haben in dieser Arbeit neue Verbindungen durch die Reaktionen von Mono(arylthio)substituierten 2-Nitrodienen mit Piperidin, Piperidinderivaten, Piperazin, Piperazinderivaten und Aminen dargestellt und charakterisiert.

Die C=C-Bindung der Nitrovinylgruppe in der Nitrodienverbindung **1** hat wegen des negativen Induktiveffekts eine starke elektrophile Wirkung.

Nach langem Rühren der 2-Nitrodienverbindung **1** mit p-Fluorthiophenol entsteht die Mono(arylthio)butadienverbindung **3** unter Abspaltung von HCl. Diese Reaktionen sind langsam. Die Reaktion der Dienverbindung **1** mit zwei Mol Thiol liefert in wäßrigem Ethanol in Gegenwart von Natronlauge die Verbindung **4**. Die Verbindung **3** mit zwei Mol p-F-Thiophenol liefert die Verbindung **5** (Schema 1).

Wahrscheinlich entstehen diese Verbindungen durch einen Addition-Elimination-mechanismus. Die Verbindungen **3**, **4** und **5** sind stabile, gelbfarbige, kristalline Diene.

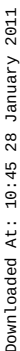
Monoaryl- und Diarylpiperazinverbindungen sind in der klinischen Chemie wichtig und in einigen Medikamenten verwendet worden. Einige Piperazinderivate sind beim Gen-Transport benutzt worden.^{13–16} Wir haben vor kurzen einige Reaktionen von mono(alkylthio-/arylthio-)substituierten 2-Nitrohalodienen mit Piperazin und Piperidin untersucht.^{17–19}

Die neue Verbindung **11d** zeigt im IR-Spektrum eine HO-Bande bei 3000 cm^{-1} . **3** liefert mit 2,5-Dimethylpiperazin (**14**) in CH_2Cl_2 die Verbindungen **15** und **16**. Die Verbindung **15** zeigt im IR-Spektrum eine $>\text{NH}$ -Bande bei 1550 cm^{-1} und im ^1H -NMR-Spektrum bei ca. $\delta = 2.5\text{--}2.8\text{ ppm}$ für die $>\text{NH}$ -Gruppe ein Multiplett.

Durch die Reaktionen der Verbindung **3** in CH_2Cl_2 mit den Verbindungen **8a–g** sind neue S,N-substituierte Dienverbindungen **9a–g** erhalten worden. Die neue Verbindung **9e** zeigt im IR-Spektrum eine charakteristische $>\text{C=O}$ -Bande bei 1700 cm^{-1} .

Aus **3** entstehen in CH_2Cl_2 mit den Verbindungen **10a–d** die Verbindungen **11a–d** und mit **12a–b** die Verbindungen **13a–b** als stabile, gelbfarbige N,S-substituierte Verbindungen. Die Reaktionen der Verbindung **3** mit N-Nukleophilen laufen wahrscheinlich durch einen Addition-Eliminationsvorgang ohne Katalysator bei Raumtemperatur ab. Die Strukturen dieser Verbindungen sind durch Elementaranalysen und spektroskopischen Methoden bestätigt.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **13a–b** zeigen bei ca. $\delta = 11.4\text{ ppm}$ für die $-\text{HN}-$ Gruppe ein Singlett.



Downloaded At: 10:45 28 January 2011

Downloaded At: 10:45 28 January 2011

Downloaded At: 10:45 28 January 2011

VG-ZAB-SPEC-Spektrometer. Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Bestimmung in Kapillaren (Apparat Büchi 510). Elementaranalysen: Carlo Erba 1106 und Elemental-Analyser. Dünnschichtchromatographic: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F. Säulenchromatographic: Kieselgel der Korngrösse 0.063–0.20 mm (Fa Merck). Der verwendete. Petrolether siedete bei 40–60°C. Alle Lösungsmittel wurden destilliert. 2-Nitropentachlor-1,3-butadien: Aus 2H-Pentachlorbutadien und 58 proz. HNO₃ nach Lit.²⁰ Ausb. 45% Sdp₁ 69–71°C, n_D²⁰: 1.5585 (Lit.²⁰ 43%, Sdp₁ 68–70°C, n_D²⁰: 1.5583.)

1,3,4,4-Tetrachlor-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (3)

Zu 2.0 g (7.32 mmol) **1** werden bei Raumtemp. 0.47 g (3.66 mmol) p-Fluorthiophenol gegeben und 36 h gerührt. Die nach Zugabe von Methanol entstandenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen. Ausb. 1.02 g (38%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 99–100°C (aus Methanol).

–IR (KBr): $\nu = 3100\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1595, 1605 (C=C), 1300, 1540 (NO₂). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.1\text{--}7.6\text{ ppm}$ (m, 4H, Aromaten-H). C₁₀H₄SCl₄NO₂F (363.02). –MS: Molmasse: 363.0.

3,4,4-Trichlor-1,1-bis(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (4)

Zu 2.0 g (7.32 mmol) **1** werden in wässrigem Ethanol in Gegenwart von Natronlauge bei Raumtemp. 0.94 g (7.32 mmo) p-fluorthiophenol gegeben und 24 h gerührt. Die nach Zugabe von Methanol entstandenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen. Ausb. 0.211 g (60%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 88–90°C (aus Methanol).

–IR (KBr): $\nu = 3050, 3100\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1590 (C=C), 1350, 1540 (NO₂). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 6.5\text{--}7.8\text{ ppm}$ (m, 8H, Aromaten-H). C₁₆H₈S₂Cl₃NO₂F₂ (454.732). –MS: Molmasse: (454.8): ber. C 42.261, H 1.773, N 3.080, S 14.102; gef. C 41.96, H 1.61, N 2.90, S 14.26.

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

Zu 0.1 g (0.27 mmol) **3** werden in wässrigem Ethanol in Gegenwart von Natronlauge bei Raumtemp. 0.035 g (7.32 mmol) p-Fluorthiophenol gegeben und 24 h gerührt. Die nach Zugabe von Methanol entstandenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen. Ausb. 0.045 g (30%) gelbe, glänzende Kristalle vom Smp. 75–76°C (aus Methanol).

–IR (KBr): $\nu = 2900, 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1600 (C=C), 1320, 1550 (NO_2). $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{F}_3$ (546.44): ber. C 48.36, H 2.21, N 2.56, S 17.60; gef. C 49.06, N 2.60, S 17.79.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) für die Umsetzung von Mono(arylthio)-2-nitrobutadien (3) mit den Aminen (6, 8, 10, 12, 14)

Zu 0.1 g (0.27 mmol) **3** werden in Ether bei Raumtemp. die jeweils angegebenen Mengen Amin dazugegeben und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wird kristallisiert.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-1-(4-morpholino)-2-nitro-1,3-butadien (7)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.024 g (0.27 mmol) Morpholin **6**.

7: Ausb. 0.061 g (54%) gelbe Kristalle vom Smp. 144–145°C (aus Methanol). $\text{Rf}[\text{CHCl}_3] = 0.36$. –IR (KBr): $\nu = 2850, 2900, 3050 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1600 (C=C), 1280, 1550 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 7.1\text{--}7.5 \text{ ppm}$ (m, 4H, Aromaten-H), 3.2–3.7 (m, 8H, 4 CH_2). $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{SCl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{F}$ (413.68). –MS: Molmasse: 412.20.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1-(4-phenylpiperazin)-1,3-butadien (9a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.045 g (0.27 mmol) N-Phenylpiperazin **8a**.

9a: Ausb. 0.09 g (69%) gelbe Kristalle vom Smp. 138–139°C (aus Methanol). $\text{Rf}[\text{CCl}_4] = 0.58$. –IR (KBr): $\nu = 2800, 2900, 3100 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1595, 1600 (C=C), 1290, 1540 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7\text{--}7.6 \text{ ppm}$ (m, 8H, Aromaten-H), 3.0 (s, 4H, 2 CH_2). 3.2–4.0 (m, 4H, 2 CH_2). $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{SCl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{F}$ (488.80). –MS: Molmasse: 489.3.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-1-(4-fluorphenylpiperazin)-2-nitro-1,3-butadien (9b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.050 g (0.27 mmol) 1-(4-Fluorphenyl)-piperazin **8b**.

9b: Ausb. 0.084 g (60%) gelbe Kristalle vom Smp. 155–156°C (aus Methanol). $\text{Rf}[\text{CHCl}_2] = 0.50$. –IR (KBr): $\nu = 2800, 2900, 3050 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1600 (C=C), 1280, 1510, 1550 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 6.7\text{--}7.6 \text{ ppm}$ (m, 8H, Aromaten-H) $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{SCl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_2$ (506.78). –MS: Molmasse: 505.2.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-1-(4-methylpiperazin)-2-nitro-1,3-butadien (9c)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.028 g (0.27 mmol) 1-Methylpiperazin **8c**.

9c: Ausb. 0.063 g (57%) gelbe Kristalle vom Smp. 149–150°C (aus Methanol). Rf[CHCl₃/Ethylacetat (1:3)] = 0.35. –IR (KBr): ν = 2800, 2900, 3000 cm⁻¹ (C–H), 1600 (C=C), 1290, 1540 (NO₂). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.1–7.5 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 2.2 (s, 3H, CH₃), 3.3–3.8 (m, 8H, 4CH₂). C₁₅H₁₅SCl₃N₃O₂F (426.73). –MS: Molmasse: 427.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-1-(2-hydroxyethylpiperazin)-2-nitro-1,3-butadien (9d)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.036 g (0.27 mmol) 1-(2-hydroxyethyl)piperazin **8d**.

9d: Ausb. 0.055 g (44%) gelbe Kristalle vom Smp. 155–156°C (aus Methanol). Rf[Ethylacetat] = 0.52. –IR (KBr): ν = 2800, 2900 cm⁻¹ (C–H), 1600 (C=C), 3450 (OH), 1285, 1530 (NO₂), 3000 (Ar-CH). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.2–7.7 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.5–3.8 (m, 8H, 4CH₂), 2.2–2.6 (m, 5H, 2CH₂, OH) C₁₆H₁₇SCl₃N₃O₃F (456.75). –MS: Molmasse: 457.8.

3,4,4-Trichlor-1-(4-ethoxycarbonylpiperazin)-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (9e)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.044 g (0.27 mmol) 1-Ethoxycarbonylpiperazin **8e**.

9e: Ausb. 0.075 g (56%) gelbe Kristalle vom Smp. 142–143°C (aus Methanol). Rf[CH₂Cl₂] = 0.76. –IR (KBr): ν = 2800–2850, 2995 cm⁻¹ (C–H), 1700 (C=O), 1300, 1520 (NO₂), 3100 (Ar-CH). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.0–7.6 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.0–4.3 (m, 10H, 5CH₂), 1.1–1.4 (m, 3H, CH₃), C₁₇H₁₇SCl₃N₂O₄F (484.76). –MS: Molmasse: 484.7.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1-piperazin-1,3-butadien (9f)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.024 g (0.27 mmol) Piperazin **8f**.

9f: Ausb. 0.035 g (31%) gelbe Kristalle vom Smp. 176°C. Rf (Ethylacetat/Methanol) = 0.55. –IR (KBr): ν = 2850, 2900 cm⁻¹ (C–H), 1995 (C=C), 1280, 1520 (NO₂), 2950 (Ar-CH). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.2–7.8 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.2–5.0 (s, 8H, 4CH₂). C₁₄H₁₃SCl₃N₃O₂F (412.70). –MS: Molmasse 412.0.

***N,N'*-Bis[1-3,4,4-trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-piperazin (9g)**

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.54 mmol) **3** und 0.031 g (0.27 mmol) 2,5-Dimethylpiperazin **8g**.

9g: Ausb. 0.081 g (20%) gelbe Kristalle vom Smp. 185°C (aus Methanol). Rf(Ethylacetat/Methanol): 0.8. –IR (KBr): $\nu = 2800, 2900 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1595 (C=C), 1280, 1510 (NO₂). C₂₄H₁₆S₂Cl₆N₄O₄F₂ (739.26): ber. C 38.99, H 2.18, N 7.58, S 8.67; gef. C 39.6, H 2.50, N 7.50.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-1-(4-methylpiperidino)-2-nitro-1,3-butadien (11a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.027 g (0.27 mmol) 4-Methylpiperidin **10a**.

11a: Ausb. 0.053 g (45%) gelbe Kristalle vom Smp. 134–135°C (aus Methanol). Rf[CHCl₃/CCl₄ (3:1)] = 0.57. –IR (KBr): $\nu = 2800, 2990 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1280, 1550 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.6 \text{ ppm}$ (m, 4H, Aromaten-H), 3.5–4.1 (m, 4H, CH₂), 3.1–3.4 (m, 1H, CH), 1.5–1.8 (m, 4H, CH₂), 0.6–1.0 (m, 3H, CH₃) C₁₆H₁₆SCl₃N₂O₂F (425.74). –MS: Molmasse: 425.9.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1-(piperidino)-1,3-butadien (11b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.023 g (0.27 mmol) Piperidin **10b**.

11b: Ausb. 0.040 g (35%) gelbe Kristalle vom Smp. 134–135°C (aus Methanol). Rf[CH₂Cl₂] = 0.64. –IR (KBr): $\nu = 2980, 3000 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 3050 (Ar–CH), 1600 (C=C), 1295, 1530 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 7.0\text{--}7.6 \text{ ppm}$ (m, 4H, Aromaten-H), 3.2–3.8 (s, 4H, 2CH₂), 1.2–1.8 (m, 6H, 3CH₂) C₁₅H₁₄SCl₃N₂O₂F (411.71). –MS: Molmasse: 411.8.

3,4,4-Trichlor-1-(4-benzylpiperidino)-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (11c)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.048 g (0.27 mmol) 4-Benzylpiperidin **10c**.

11c: Ausb. 0.037 g (30%) gelbe Öl. Rf(CCl₄) = 0.67. –IR (film) $\nu = 2800, 2990 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1595 (C=C), 1290, 1540 (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): $\delta = 6.7\text{--}7.8 \text{ ppm}$ (m, 9H, 2 Aromaten-H), 0.8–2.0 (m, 6H, 3CH₂), 2.2–3.2 (m, 4H, 2CH₂), 3.2–4.6 (m, 1H, CH). C₂₂H₂₀SCl₃N₂O₂F (501.84). –MS: Molmasse: 501.9.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-1-(4-hydroxypiperidino)-2-nitro-1,3-butadien (11d)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.056 g (0.55 mmol) 4-Piperidinol **10d**.

11d: Ausb. 0.093 g (77%) gelbe Öl. Rf[Ethylacetat/CCl₄ (2:1)] = 0.55. –IR (film): ν = 2850, 2950 cm⁻¹ (C–H), 1595 (C=C), 1285, 1530 (NO₂). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.0–7.5 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 3.0–4.2 (m, 2H, CH₂), 1.0–1.8 (m, H, OH), 2.2–3.0 (m, 2H, CH₂). C₁₅H₁₄SCl₃N₂O₃F (427.7). –MS: Molmasse: 428.0.

3,4,4-Trichlor-1-(4-aminobenzotrifluor)-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (13a)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.044 g (0.27 mmol) 4-Aminobenzotrifluorid **12a**.

13a: Ausb. 0.072 g (53%) gelbe Kristalle vom Smp. 159–160°C (aus Methanol). Rf[CH₂Cl₂/CCl₄ (1:2)] = 0.60. –IR (KBr): ν = 2900 cm⁻¹ (C–H), 1595 (C=C), 1310, 1560 (NO₂), 3300 (N–H). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 6.6–7.6 ppm (m, 8H, Aromaten-H), 11.2–11.6 (t, 1H, N–H). C₁₇H₉SCl₃N₂O₂F₄ (487.69). –MS: Molmasse: 487.0.

3,4,4-Trichlor-1-(4-fluorphenylamino)-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (13b)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.031 g (0.27 mmol) 4-Fluoranilin **12b**.

13b: Ausb. 0.056 g (46%) gelbe Kristalle vom Smp. 162–163°C (aus Methanol). Rf[CHCl₃] = 0.72. –IR (KBr): ν = 2800, 2900 cm⁻¹ (C–H), 1600 (C=C), 1220, 1570 (NO₂), 3300 (N–H). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 6.6–7.2 ppm (m, 8H, Aromaten-H), 11.4–11.6 (s, 1H, N–H). C₁₆H₉SCl₃N₂O₂F₂ (437.68). –MS: Molmasse: 437.8.

3,4,4-Trichlor-1-(2,5-dimethylpiperazin)-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadien (15)

Dargestellt nach der AAV aus 0.1 g (0.27 mmol) **3** und 0.031 g (0.27 mmol) 2,5-Dimethylpiperazin **14**.

15: Ausb. 0.070 g (58%) gelbe Kristalle vom Smp. 175°C (aus Methanol). Rf[CHCl₃] = 0.44. –IR (KBr): ν = 2800, 2900 cm⁻¹ (C–H), 1595 (C=C), 1285, 1510 (NO₂), 3000 (Ar–CH), 3490 (NH). –¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 7.0–7.6 ppm (m, 4H, Aromaten-H), 2.7–4.0 (m, 4H, 2CH₂), 1.0–1.8 (m, 6H, 2CH₃), 4.4–4.8 (m, 2H, 2CH) C₁₆H₁₇SCl₃N₃O₂F (440.75). –MS: Molmasse: 441.0.

***N,N*¹-Bis[3,4,4-trichlor-1-(4-fluorphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-2,5-Dimethylpiperazin (16)**

Dargestellt nach der AAV aus 0.2 g (0.54 mmol) **3** und 0.031 g (0.27 mmol) 2,5-Dimethylpiperazin **14**.

16: Ausb. 0.092 g (22%) gelbe Kristalle vom Smp. 175°C (aus Methanol). Rf(Ethylacetat/Methanol): 0.8. –IR (KBr): $\nu = 2850, 2950 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1595 (C=C), 1280, 1510 (NO₂). C₂₆H₂₀S₂Cl₆N₄O₄F₂ (767.32): ber. C 40.70, H 2.63, N 7.30, S 8.36; gef. C 41.0, H 2.50, S 8.80.

REFERENZEN

- [1] C. İbiş and Ç. Sayıl, *Synth. Commun.*, **24**, 2797 (1994).
- [2] R. V. Kabardin, V. I. Potkin, and V. A. Zapol'skii, *Russian Chemical Reviews*, **66**, 827 (1997).
- [3] C. İbiş, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 317 (1996).
- [4] C. İbiş and G. Aydinli, *Sulfur Lett.*, **23**, 63 (1999).
- [5] C. İbiş, W. M. Dib Brimo, and G. Aydinli, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **170**, 221 (2000).
- [6] C. İbiş, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **118**, 49 (1996).
- [7] A. Roedig and G. Zaby, *Tetrahedron Lett.*, 1771 (1977).
- [8] A. Roedig, G. Zaby, and W. Scharf, *Chem. Ber.*, **110**, 1484 (1977).
- [9] A. Roedig and G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.*, 1626 (1979).
- [10] A. Roedig, C. İbiş, und G. Zaby, *Chem. Ber.*, **114**, 684 (1981).
- [11] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1626 (1984).
- [12] C. İbiş, *Liebigs Ann. Chem.*, 1009 (1987).
- [13] S. Zhao and A. K. Miller, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4463 (1996).
- [14] M. Nishiyoma and T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 67 (1998).
- [15] T. R. Belliotti, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, **80**, 1499 (1998).
- [16] I. Solodin and T. D. Heath, *Synlett*, **7**, 619 (1996).
- [17] C. İbiş and Ç. Sayıl, *Rev. Roum. Chim.*, **46**, 211 (2001).
- [18] C. İbiş and N. Y. Bozkurt, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 695 (2002).
- [19] C. İbiş and Z. Gökmen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **143**, 67 (1998).
- [20] Yu. Ol'dekop and R. V. Kabardin, *Zh. Org. Khim.*, **12**, 2039 (1976).