

Hans Behringer und Kurt Falkenberg

Synthesen mit vinylogen Säurederivaten, VIII¹⁾

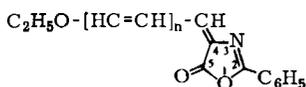
γ -Substituierte 3-Methyl-5-allyliden-rhodanine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 26. März 1965)

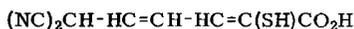
Analog wie 3-Methyl-5-äthoxymethylen-rhodanin (**3**) kondensiert sein Vinyloges **4** mit aktiven Methylenverbindungen und nach Friedel-Crafts.

Während das nächsthöhere Vinyloge **2** des 4-Äthoxymethylen-2-phenyl-oxazolons-(5) (**1**) von *Tripathy* und *Rout*²⁾ synthetisiert wurde, sind u. W. entsprechende Homologe

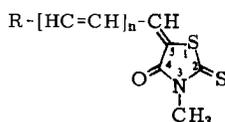


1: $n = 0$

2: $n = 1$



12



3: $n = 0$, R = OC₂H₅, statt N-CH₃ auch NH

4: $n = 1$, R = OC₂H₅

5: $n = 1$, R = (NC)₂CH-

6: $n = 1$, R = (CH₃)₂ 

7: $n = 1$, R = (CH₃CO)₂CH-

8: $n = 1$, R = (*p*)CH₃O-C₆H₄-

9: $n = 1$, R = (*p*)(CH₃)₂N-C₆H₄-

10: $n = 1$, R = [(*p*)(CH₃)₂N-C₆H₄]₂C=CH-

11: $n = 1$, R = 

der 5-Alkoxy-methylen-rhodanine **3** noch nicht beschrieben worden. Wir haben das 3-Methyl-5-[3-äthoxy-allyliden]-rhodanin (**4**) aus 3-Methyl-rhodanin und Äthoxy-acrolein-diäthylacetal mit Acetanhydrid erhalten und festgestellt, daß der zu **3** vinyloge Ester **4** grundsätzlich gleichartige Kondensationsreaktionen (vgl. l. c.¹⁾) mit aktiven Methylenverbindungen und nach Friedel-Crafts eingeht.

Mit Malodinitril und Dimedon lieferte **4** die Kondensationsprodukte **5** bzw. **6** in Form ihrer Triäthylammoniumsalze. Bei der Alkalibehandlung des Salzes von **5** ließ sich eine schwefelhaltige Säure isolieren, bei der es sich wohl um die 1-Mercapto-5.5-dicyan-pentadien-(1.3)-carbonsäure-(1) (**12**) handelt. Die Kondensation von **4** mit Acetylaceton zu **7** gelang, wie beim niederen Homologen¹⁾ zwar nicht mit Triäthylamin oder Pyridin, wohl aber mit Natriumalkoholat.

¹⁾ VII. Mitteil.: H. Behringer und K. Falkenberg, Chem. Ber. **99**, 307 (1966), vorstehend.

²⁾ P. B. Tripathy und M. K. Rout, J. Indian chem. Soc. **36**, 625 (1959), C. A. **54**, 17369^e (1960).

Die aus Anisol bzw. Dimethylanilin und **4** unter Verwendung von Aluminiumchlorid dargestellten Umsetzungsprodukte möchten wir ebenfalls als Vinyloge **8** bzw. **9** des schon lange bekannten *p*-Methoxy- bzw. *p*-Dimethylamino-benzal-3-methylrhodanins formulieren³⁾.

Das enaminiähnliche 1.1-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthylen gab mit **4** ein schwarzes Merocyanin **10**. Bei der Reaktion mit Morpholinocyclohexen wurde dagegen nur eine Übertragung des Morpholinrestes zu **11** beobachtet.

Auch bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns der finanziellen Unterstützung der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*; ihr dankt K. Falkenberg auch für ein Forschungsstipendium verbindlichst.

Beschreibung der Versuche*)

3-Methyl-5-[3-äthoxy-allyliden]-rhodanin (4): 43.0 g (0.28 Mol) *3-Methyl-rhodanin*, 51.0 g (0.29 Mol) *3-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal* und 70 ccm *Acetanhydrid* wurden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. hinterblieb ein bald erstarrtes Öl. Digerieren mit Diisopropyläther erbrachte 25.5 g (38 %) eines hellgelben Pulvers, das für die Kondensationsversuche bereits genügend rein ist. Aus wenig Eisessig braune Nadeln vom Schmp. 123–124°.

$C_9H_{11}NO_2S_2$ (229.3) Ber. C 47.13 H 4.80 N 6.11 S 27.96
Gef. C 47.16 H 4.84 N 5.97 S 28.34

Triäthylammoniumsalz des 3-Methyl-5-[4.4-dicyan-crotonyliden]-rhodanins (5): Zu 1.0 g (4.4 mMol) **4** und 0.28 g (4.3 mMol) *Malodinitril* in 10 ccm Chloroform gab man 0.50 g (5.0 mMol) *Triäthylamin*. Nach 3 Stdn. wurde alles Flüchtige i. Vak. entfernt, der rote kristalline Rückstand mit Butylacetat digeriert und auch aus diesem Lösungsmittel umgelöst: 1.2 g (79 %) dunkelblaue, grobe Kristalle vom Schmp. 129–131°.

$C_{16}H_{22}N_4OS_2$ (350.5) Ber. C 54.82 H 6.33 N 15.98 Gef. C 55.01 H 6.28 N 16.40

1-Mercapto-5.5-dicyan-pentadien-(1.3)-carbonsäure-(1) (12): 5.00 g (14.3 mMol) des *Triäthylammoniumsalzes von 5* wurden in 30 ccm 15-proz. *Natronlauge* bis zur Auflösung erhitzt; die gelbe Lösung goß man nach Abkühlen in 30 ccm konz. Salzsäure ein (kühlen!) und extrahierte dreimal mit Äther. Die Ätherlösung hinterließ farblose, sternförmig angeordnete Blättchen, die aus Benzol umkristallisiert wurden (0.3 g (11 %)); Schmp. 152–154°.

$C_8H_6N_2O_2S$ (194.2) Ber. C 49.43 H 3.12 S 16.51 Gef. C 49.45 H 3.14 S 16.35

Die Substanz gibt in alkalischer Lösung mit Nitroprussid-natrium Rotfärbung. Nach längerem Aufbewahren an der Luft fällt die Farbreaktion erst nach Zusatz von Kaliumcyanid positiv aus. Die Verbindung wird anscheinend leicht zum Disulfid oxydiert.

Triäthylammoniumsalz des 3-Methyl-5-[3-(2.6-dioxo-4.4-dimethyl-cyclohexyl)-allyliden]-rhodanins (6): 4.00 g (17.4 mMol) **4** und 2.50 g (17.8 mMol) *Dimedon* löste man in 30 ccm Chloroform und versetzte mit 2.00 g (20 mMol) *Triäthylamin*. Die Lösung färbte sich rasch tiefrot. Nach 3 Stdn. wurde das Lösungsmittel auf dem Dampfbad entfernt und die hinterbleibende Kristallkruste mit Essigester digeriert. Aus Essigester/Acetonitril kamen 5.1 g (69 %) grün irisierende Kristalle vom Schmp. 180–185°, die sich in Aceton mit violetter, in Essigester mit brauner Farbe lösen.

$C_{21}H_{32}N_2O_3S_2$ (424.6) Ber. C 59.40 H 7.60 N 6.60 Gef. C 59.35 H 7.68 N 6.51

³⁾ *Zusatz b. d. Korr. (13. 11. 65)*: **8** wurde inzwischen auch aus *p*-Methoxy-zimtaldehyd und 3-Methyl-rhodanin in Eisessig erhalten (*J. Kilger*).

*) Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3-Methyl-5-[4,4-diacetyl-crotonyliden]-rhodanin (7): 0.50 g (4.5 mMol) *Acetylaceton* und 1.0 g (4.4 mMol) **4** wurden in eine Lösung von 0.10 g (4.4 mg-Atom) *Natrium* in 20 ccm absol. *Äthanol* eingetragen, die homogene Lösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit 20 ccm 2*n* H₂SO₄ versetzt, wobei 0.9 g eines gelben Pulvers ausfielen. Schmp. 200–204° (Benzol).

C₁₂H₁₃NO₃S₂ (283.4) Ber. C 50.86 H 4.62 N 4.94 Gef. C 51.36 H 4.70 N 4.94

3-Methyl-5-[p-methoxy-cinnamyliden]-rhodanin (8): 2.00 g (8.7 mMol) **4** und 1.0 g (9.0 mMol) *Anisol* wurden in 20 ccm Nitromethan gelöst und mit 1.20 g (9.0 mMol) wasserfreiem *Aluminiumchlorid* versetzt, wobei die Lösung rasch tiefrot wurde. Nach 15 Min. wurde auf Eis/2*n* HCl gegossen und das gelbe Reaktionsprodukt mit Chloroform extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. rieb man mit Cyclohexan/Essigester an und löste aus Isopropylalkohol um: 0.45 g (18%) gelbe Nadeln vom Schmp. 213–216°.

C₁₄H₁₃NO₂S₂ (291.4) Ber. C 57.70 H 4.50 N 4.81 Gef. C 57.65 H 4.51 N 4.93

3-Methyl-5-[p-dimethylamino-cinnamyliden]-rhodanin (9): Es wurde ebenso wie bei der Synthese von **8** verfahren, jedoch ein sehr großer Überschuß an *Aluminiumchlorid* angewandt; Versuche mit der stöchiometr. Menge oder mit 2 Moläquivv. ergaben Harze. Die Base kristallisierte in kupferglänzenden Nadeln vom Schmp. 237–240°.

C₁₅H₁₆N₂OS₂ (304.5) Ber. C 59.18 H 5.30 N 9.21 Gef. C 58.73 H 5.31 N 9.23

3-Methyl-5-[5,5-bis-(p-dimethylamino-phenyl)-pentadien-(2,4)-yliden]-rhodanin (10): 0.50 g (2.2 mMol) **4** und 0.58 g (2.2 mMol) *1,1-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen* wurden in Eisessig 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen goß man die tiefblaue Lösung in Wasser und filtrierte einen Tag später ab. Das getrocknete blaue Pulver wurde aus Acetonitril umgelöst: 0.55 g (56%) schwarze, kleine Kristalle, die sich erst oberhalb 200° zersetzen.

C₂₅H₂₈N₃OS₂ (450.7) Ber. C 66.63 H 6.26 N 9.31 S 14.23
Gef. C 66.68 H 5.95 N 9.05 S 14.75

3-Methyl-5-[3-morpholino-allyliden]-rhodanin (11): 0.50 g (2.2 mMol) **4** und 0.35 g (1.3 mMol) *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* wurden in 20 ccm Toluol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 0.45 g rotbraune Nadeln aus, die nach Umlösen aus Toluol bei 227–230° schmolzen.

C₁₁H₁₄N₂O₂S₂ (270.4) Ber. C 48.86 H 5.23 N 10.36 Gef. C 49.14 H 5.23 N 9.64

Das gleiche Produkt entstand, als man die Komponenten 3 Tage bei Raumtemperatur miteinander reagieren ließ. [417/65]