

Hans-Werner Wanzlick und Hanns Ahrens

Chemie nucleophiler Carbene, XI¹⁾

α -Sulfonyl-aldehyde

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 29. November 1965)

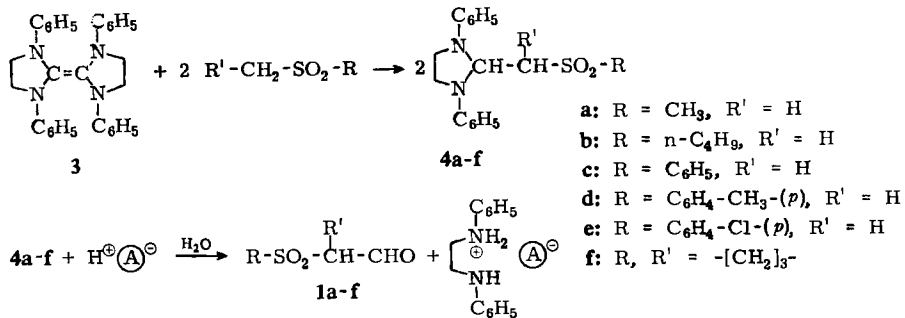
Die Darstellung einiger α -Sulfonyl-aldehyde auf neuem Wege wird beschrieben. Erhaltene Derivate leiten sich teils von der Aldehyd-, teils von der Enolform ab.

α -Sulfonyl-aldehyde der allgemeinen Formel **1**, den β -Keto-aldehyden **2** analog, sind noch wenig untersucht^{2,3,4)}.



Die leichte Umsetzbarkeit des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] (**3**) mit CH-aciden Verbindungen⁵⁾ veranlaßte uns, einige Vertreter der interessanten Verbindungsklasse **1** auf neuem, zweistufigem Wege darzustellen.

Im ersten Schritt wurde **3** mit Sulfonen umgesetzt. Die so erhaltenen Imidazolidine **4a-f** wurden im zweiten Schritt hydrolysiert⁶⁾, wobei sich die Verwendung eines sauren Ionenaustauschers (Permutit RS) als zweckmäßig erwies:



(A)[⊖] = Anion des Ionenaustauschers

1) X. Mittel.: H.-W. Wanzlick und H. Ahrens, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) F. Arndt und C. Martius, Liebigs Ann. Chem. **499**, 228 (1932).

3) F. W. Stacey, J. C. Sauer und B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. **81**, 987 (1959).

4) G. Opitz und H. Adolph, Angew. Chem. **74**, 77 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 113 (1962).

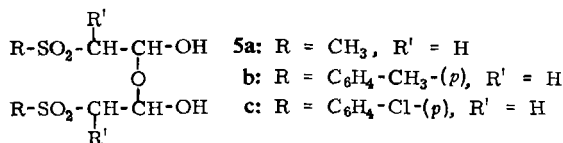
5) H.-W. Wanzlick und H. Ahrens, Chem. Ber. **97**, 2447 (1964).

6) H.-W. Wanzlick und W. Löchel, Chem. Ber. **86**, 1463 (1953).

Die so dargestellten α -Sulfonyl-aldehyde **1a–f** sind farblose, viskose und stark hygroskopische Öle. Die IR-Spektren zeigen außer den Banden der Sulfonylgruppe (1300–1320 und 1110–1160/cm) sehr starke Aldehyd-Carbonylbanden bei 1715 bis 1725/cm. Anzeichen für eine mögliche 1-Enolisierung ergaben sich bisher nicht. (Der von *Backer*⁷⁾ dargestellte Chlor-butansulfonylaldehyd liegt in der Enolform vor.) *Arndt* und *Martius*²⁾ haben bereits auf diesen wichtigen Unterschied zu den (in der Regel praktisch vollständig enolisierten) β -Keto-aldehyden **2** („Hydroxymethylenketonen“) am Beispiel des von ihnen dargestellten und untersuchten α -Sulfonyl-aldehyds **1d** hingewiesen.

Die von uns dargestellten α -Sulfonyl-aldehyde geben keine Eisenchlorid-Reaktion. Der vom Aldehyd **1a** ermittelte pK -Wert 8,7 spricht ebenfalls eindeutig gegen die Enolisierung; 1-Enole sollten als vinyloge Sulfonsäuren wesentlich saurer sein.

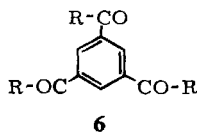
Die α -Sulfonyl-aldehyde bilden leicht Hemihydrate. Die Hemihydrat-Strukturen wurden durch Analyse und IR-Spektren (keine CO-Banden, sehr starke und scharfe OH-Bande bei 3485/cm⁸⁾), im Falle des Hemihydrats **5a** auch NMR-spektroskopisch⁹⁾ bewiesen.



Das NMR-Spektrum von **5a** in Hexadeutero-dimethylsulfoxid zeigt das Singulett der Methylprotonen bei 7.02 τ (6), das breite Dublett der Methylenprotonen bei 6.70 τ (4) ($J = 6$ Hz) und das Dublett der stark verschobenen, über den Sauerstoff koppelnden OH-Protonen bei 3.05 τ (2) ($J = 7.5$ Hz). Das Signal der tertiären Wasserstoffe erscheint nicht als Triplett-Dublett, sondern auf Grund der ähnlichen Kopplungskonstanten als breites Quartett bei 4.72 τ (2).

Trimerisierende Kondensation

Versucht man, die freien β -Keto-aldehyde aus den Alkali-Salzen ihrer Enolformen mit Essigsäure in Freiheit zu setzen, so erhält man gewöhnlich sofort ein 1.3.5-trisubstituiertes Benzolderivat **6** als Kondensationsprodukt¹⁰⁾. Die α -Sulfonyl-aldehyde zeigen in saurer Lösung keine Neigung zur trimerisierenden Kondensation. Beim Erhitzen in organischen Basen (Pyridin, Chinolin) hingegen erhält man glatt die trisubstituierten Benzolverbindungen der Struktur **7**:

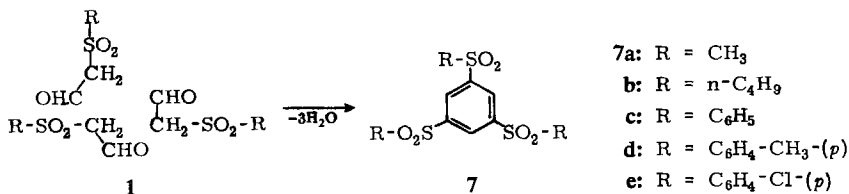


7) *H. J. Backer, J. Strating und J. F. A. Hazenberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 833 (1953).

8) *I. J. Goldstein, B. A. Lewis und F. Smith, J. Amer. chem. Soc.* **80**, 939 (1958).

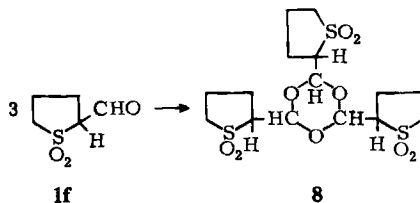
9) Die NMR-Spektren wurden im Varian A 60 mit TMS als innerem Standard gemessen. In Klammern sind die elektronisch integrierten Protonenzahlen angegeben.

10) *L. Claisen, Liebigs Ann. Chem.* **281**, 306 (1894).



Die Verbindungen **7a**–**e** wurden durch Analyse und IR-Spektrum ($C=C_{\text{aromat.}}$ 1590/cm) charakterisiert und sind sowohl chemisch als auch thermisch äußerst stabil. So läßt sich das bei 349° schmelzende 1.3.5-Tris-methansulfonyl-benzol (**7a**) aus siedenden Nitriersäure umkristallisieren.

1.1-Dioxo-2-formyl-tetrahydrothiophen (**1f**) liefert bei der Destillation ein kristallines Produkt, das bei gleicher Analyse im IR-Spektrum weder Carbonyl-, Doppelbindungs- noch OH-Banden zeigt. Es ist anzunehmen, daß sich ein cyclisches Trimeres **8** gebildet hat:



Da Molekulargewichtsbestimmungen und NMR-Messungen von **8** wegen der extrem schlechten Löslichkeit dieser Verbindung scheiterten und auch das Massenspektrum keine eindeutige Aussage zuließ, steht ein endgültiger Beweis der Paraldehyd-Struktur von **8** noch aus.

Durch Kochen mit halbkonzentrierter Schwefelsäure wird **8** gespalten, so daß sich der zugrundeliegende Aldehyd **1f** quantitativ als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon isolieren läßt.

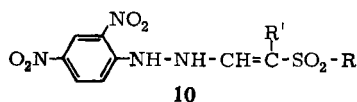
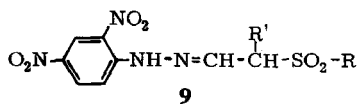
Weitere Derivate der α -Sulfonyl-aldehyde leiten sich sowohl von der Aldehydform (2.4-Dinitro-phenylhydrazone; Semicarbazone) als auch von der Enolform (Enamine; Enolacetate) ab.

2.4-Dinitro-phenylhydrazone

Die aus den Aldehyden oder ihren Hemihydraten spontan in wäßrig-alkoholischer Lösung entstehenden 2.4-Dinitro-phenylhydrazone **9** haben nicht die Struktur von (formal denkbaren) En-Hydrazinen **10**, wie aus der für 2.4-Dinitro-phenylhydrazone üblichen Lage^{11,12} der in Äthanol gemessenen UV-Spektren hervorgeht (siehe experimenteller Teil).

¹¹) E. A. Braude und E. R. H. Jones, J. chem. Soc. [London] **1945**, 498.

¹²) J. D. Roberts und Ch. Green, J. Amer. chem. Soc. **68**, 214 (1946).



9a: R = CH₃, R' = H

b: R = n-C₄H₉, R' = H

c: R = C₆H₅, R' = H

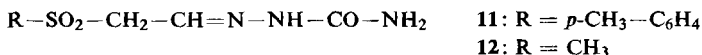
d: R = C₆H₄-CH₃-(*p*), R' = H

e: R = C₆H₄-Cl-(*p*), R' = H

f: R, R' = -(CH₂)₃-

Semicarbazone

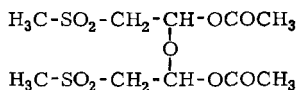
Auch die von uns dargestellten Semicarbazone **11**²⁾ und **12** haben die Struktur normaler Aldehydderivate:



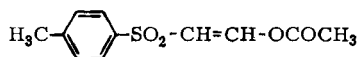
Die in Trifluoressigsäure aufgenommenen NMR-Spektren zeigen für **11** neben dem Singulett der Methylgruppe bei 7.48 τ (3) und den aromatischen Dubletts bei 2.14 und 2.50 τ (4) das Dublett der Methylengruppe bei 5.67 τ (2) (*J* = 6 Hz) und das Triplett des olefinischen Protons bei 2.61 τ (1) (*J* = 6 Hz). Eine En-Hydrazin-Struktur ist damit, wie auch bei Verbindung **12**, deren NMR-Daten nachfolgend angegeben sind, ausgeschlossen: Singulett 6.75 τ (3), Dublett 5.67 τ (2) (*J* = 6 Hz) und Triplett 2.42 τ (1) (*J* = 6 Hz).

Acetylderivate

Während die Acetylierung des Hemihydrats **5a** zum Diacetat **13** des Hemihydrats führte, erhielten wir bei der Acetylierung von **5b** das Enolacetat **14** des zugrundeliegenden Aldehyds:



13



14

Das IR-Spektrum von **13** zeigt normale *O*-Acetatbanden bei 1750 und 1250/cm, während im Spektrum von **14** die Carbonylbande nach 1790/cm verschoben ist und damit dem Ester eines ungesättigten Alkohols entspricht. Außerdem erscheint im Spektrum von **14** eine starke Doppelbindungsbande bei 1640/cm.

Vergleicht man das NMR-Spektrum (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid) von **13** mit dem des zugrundeliegenden Hemihydrats **5a**, so findet man das neuhinzugekommene Singulett der Acetylprotonen bei 7.98 τ (6). Das Signal der OH-Protonen verschwindet, und das Triplett der tertiären Protonen erscheint jetzt bei 3.65 τ (2).

Das NMR-Spektrum (in Deuteriochloroform) des Enolacetats **14** zeigt die Singuletts der Methylgruppen bei 7.59 (3) und 7.88 τ (3). Die Dubletts des aromatischen Systems erscheinen bei 2.25 (2) und 2.75 τ (2), während die Dubletts der olefinischen Protonen bei 1.75 (1) und 3.77 τ (1) (*J* = 12 Hz) liegen.

Sowohl **13** als auch **14** lassen sich sauer hydrolysieren und quantitativ in die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der zugrundeliegenden Aldehyde überführen.

ginnenden Kristallisation versetzt: 24.20 g (56.4%) **4c**. Farblose Blättchen (aus Aceton/Äther), Schmp. 168°.

$C_{22}H_{22}N_2O_2S$ (378.5) Ber. C 69.81 H 5.86 N 7.40 S 8.47
Gef. C 69.51 H 5.98 N 7.55 S 8.53

[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)-methyl]-*p*-tolyl-sulfon (**4d**): 20.00 g **3** und 30.00 g Methyl-*p*-tolyl-sulfon¹⁷⁾ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Stdn. auf 180° erhitzt*). Nach Eingießen in Äthanol und Zugabe von Wasser schied sich 26.15 g (74.1%) **4d** kristallin ab. Blaßgelbe Kristalle (aus Essigester), Schmp. 162.5°.

$C_{23}H_{24}N_2O_2S$ (392.5) Ber. C 70.38 H 6.16 N 7.14 S 8.17
Gef. C 70.41 H 6.09 N 7.23 S 8.16

[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)-methyl]-[*p*-chlor-phenyl]-sulfon (**4e**): 4.00 g **3** und 5.80 g Methyl-[*p*-chlor-phenyl]-sulfon¹⁸⁾ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Stdn. auf 180° erhitzt*). Die Lösung wurde in Aceton aufgenommen und mit Wasser angespritzt. Über Nacht kristallisierten 4.97 g (67%) **4e**. Blaßgelbe Kristallfitter (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 182–185°.

$C_{22}H_{21}ClN_2O_2S$ (412.9) Ber. C 63.99 H 5.12 Cl 8.59 N 6.78 S 7.77
Gef. C 64.08 H 5.22 Cl 8.50 N 6.72 S 7.86

1.1-Dioxo-2-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-tetrahydrothiophen (**4f**): 5.00 g **3** und 15.0 ccm 1.1-Dioxo-tetrahydrothiophen (Sulpholan) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. auf 180° erhitzt*). Das überschüss. Sulpholan wurde bei 12 Torr abgezogen und der Rückstand durch Anspritzen mit Äthanol zur Kristallisation gebracht. 5.00 g (65%) **4f**. Farblose Kristalle (aus Benzol), Schmp. 176°.

$C_{19}H_{22}N_2O_2S$ (342.2) Ber. C 66.70 H 6.48 N 8.19 S 9.37
Gef. C 67.01 H 6.41 N 8.46 S 9.12

Methansulfonyl-acetaldehyd (**1a**) und Methansulfonyl-acetaldehyd-hemihydrat (**5a**): 8.35 g **4a**, 150 ccm Permutit RS, 150 ccm Wasser und 150 ccm Äthanol wurden 12 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Das Filtrat wurde bei 40° und 12 Torr eingengt, bis kein Wasser mehr übergang. Das zähe Öl schied im Eisschrank 3.33 g (96%) **5a** aus. Farblose Kristalle (aus Acetonitril), die sich bei 110–115° unscharf zersetzen.

$C_6H_{14}O_7S_2$ (262.3) Ber. C 27.47 H 5.38 S 24.45 Gef. C 27.67 H 5.30 S 24.42

Mol.-Gew. 119 (kryoskop. in Wasser) = Mol.-Gew. des unhydratisierten Aldehyds **1a**.

Erhitzt man das kristalline **5a** im Kugelrohr (120°, 0.01 Torr), so destilliert der Aldehyd **1a** ab, ohne daß ein Rückstand hinterbleibt. Farbloses Öl.

$C_3H_6O_3S$ (122.2) Ber. C 29.50 H 4.95 S 26.25 Gef. C 29.51 H 5.15 S 25.86

1a ergibt das gleiche 2.4-Dinitro-phenylhydrazon wie **5a** und wandelt sich an der Luft quantitativ in **5a** um.

Butansulfonyl-acetaldehyd (**1b**): 7.00 g **4b**, 250 ccm Permutit RS, 200 ccm Wasser und 250 ccm Äthanol wurden 18 Stdn. geschüttelt. Aufarbeitung wie bei **5a**. Ein kristallines Hydrat wurde nicht erhalten. Zweimaliges Destillieren im Kugelrohr (125–127°, 0.05 Torr) ergibt **1b** als farbloses Öl. 2.89 g (71%).

$C_6H_{12}O_3S$ (164.2) Ber. C 43.88 H 7.36 S 19.53 Gef. C 43.07 H 7.27 S 19.68

¹⁷⁾ R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 161 (1885).

¹⁸⁾ C. J. Miller und S. Smiles, J. chem. Soc. [London] **127**, 231 (1925).

Benzolsulfonyl-acetaldehyd (1c): 7.80 g **4c**, 250 ccm *Permutit RS*, 200 ccm Wasser und 300 ccm Äthanol wurden 24 Stdn. geschüttelt. Aufarbeitung wie bei **5a**. Ein kristallines Hydrat wurde nicht erhalten. Nach zweifacher Destillation im Kugelrohr (135°, 0.05 Torr) erhält man **1c** als farbloses Öl. 3.49 g (92%).

$C_8H_8O_3S$ (184.2) Ber. C 52.16 H 4.38 S 17.41 Gef. C 52.03 H 4.66 S 17.81

p-Toluolsulfonyl-acetaldehyd (1d) und p-Toluolsulfonyl-acetaldehyd-hemihydrat (5b): 14.34 g **4d**, 250 ccm *Permutit RS*, 200 ccm Wasser und 600 ccm Äthanol wurden 30 Stdn. geschüttelt. Beim Einengen des Filtrats (40°, 12 Torr) schieden sich 6.65 g (77%) kristallines Hydrat **5b** · 2 H₂O aus. Farblose Kristalle (aus Aceton/Petroläther), Schmp. 76–80°.

$C_{18}H_{22}O_7S_2 \cdot 2H_2O$ (450.5) Ber. C 47.99 H 5.81 S 14.24 Gef. C 48.08 H 5.78 S 14.21

177.1 mg des vorstehenden *Hydrats* wurden 60 Stdn. bei 25° und 0.05 Torr über P_2O_5 entwässert. Es entstanden 155.5 mg (ber. 155.9 mg) des Aldehyds **1d** als blaßgelbes Öl.

$C_9H_{10}O_3S$ (198.2) Ber. C 54.53 H 5.09 S 16.18 Gef. C 54.30 H 5.10 S 16.29

[p-Chlor-benzolsulfonyl]-acetaldehyd (1e) und [p-Chlor-benzolsulfonyl]-acetaldehyd-hemihydrat (5c): 3.49 g **4e**, 90 ccm *Permutit RS*, 100 ccm Wasser und 150 ccm Äthanol wurden 20 Stdn. geschüttelt. Beim Einengen des Filtrats (40°, 12 Torr) schieden sich 1.82 g (97%) **5c** kristallin aus. Farblose Kristalle (aus Chloroform/Petroläther), Schmp. 96°.

$C_{16}H_{16}Cl_2O_7S_2$ (455.3) Ber. C 42.20 H 3.54 Cl 15.57 S 14.09
Gef. C 41.85 H 3.56 Cl 15.60 S 14.01

Die Reindarstellung des Aldehyds **1e** gelang nicht, da **5c** beim Entwässern mehr als die berechnete Menge Wasser abgab und teilweise polymerisierte. Das glasige, gelbe Polymerisationsprodukt zeigte im IR-Spektrum C=O- (1720/cm), C=C- (1640/cm) und OH-Bande (3485/cm) nebeneinander.

$C_8H_7ClO_3S$ (218.7) Ber. C 43.94 H 3.23 Cl 16.22 S 14.66
Gef. C 45.49 H 3.03 Cl 15.76 S 15.21

1,1-Dioxo-2-formyl-tetrahydrothiophen (1f): 52.00 g **4f**, 700 ccm *Permutit RS*, 600 ccm Wasser und 600 ccm Äthanol wurden 48 Stdn. geschüttelt. Aufarbeitung wie bei **5a**. Ein kristallines Hydrat wurde nicht erhalten. Zweimaliges Destillieren im Kugelrohr (125–130°, 0.05 Torr) lieferte 16.20 g (72%) **1f** als farbloses Öl.

$C_5H_8O_3S$ (148.2) Ber. C 40.49 H 5.44 S 21.64 Gef. C 39.78 H 5.35 S 21.82

Bei Raumtemperatur beginnt der Aldehyd **1f** nach einigen Stdn. Kristalle von **8** auszuscheiden. Farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 265°.

$(C_5H_8O_3S)_n$ (148.2)_n Ber. C 40.49 H 5.44 S 21.64 Gef. C 40.68 H 5.61 S 21.29

Hydrolyse von 8: 0.150 g **8** wurden in 6 ccm 50-proz. *Schwefelsäure* 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurden 3 ccm Äthanol und überschüss. *2,4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung zugesetzt. Es fielen 0.278 g (85%) **9f** aus. Nach Umkristallisation aus Äthanol/Essigester identisch mit dem aus **1f** erhaltenen Präparat (s. u.).

Regenerierung des Austauschers: Das von der Reaktionslösung abgesaugte *Permutit RS* wird in einer Säule mit Wasser gewaschen. Nach Behandlung mit 5-proz. Natronlauge bis zum alkalischen Ablauf wäscht man mit Wasser neutral und eluiert das auf dem Austauscher haftende *Dianilinoäthan-hydrat* mit Methanol. Danach wird der Austauscher mit 5-proz. Salzsäure wieder in die H⁺-Form gebracht und ist nach Waschen mit Wasser betriebsbereit.

Direktes Eluieren des *Dianilinoäthans* mit verd. Salzsäure gelingt nicht.

1.3.5-Tris-methansulfonyl-benzol (7a): 0.400 g **5a** wurden in 10 ccm *Pyridin* 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Zu der heißen Lösung wurden 2 ccm Wasser gegeben und beim Abkühlen 0.22 g (69%) **7a** erhalten. Farblose Kristalle (aus DMF), Schmp. 349°.

$C_9H_{12}O_6S_3$ (312.4) Ber. C 34.60 H 3.87 S 30.79 Gef. C 34.66 H 3.91 S 30.55

Die anderen Benzolderivate **7b–e** wurden analog dargestellt.

1.3.5-Tris-butansulfonyl-benzol (7b): Aus 0.350 g **1b** wurden 0.174 g (57%) **7b** erhalten. Farblose Kristalle (aus Aceton/Benzin 100–140°), Schmp. 192°.

$C_{18}H_{30}O_6S_3$ (438.6) Ber. C 49.29 H 6.89 S 21.93 Gef. C 49.11 H 6.68 S 22.22

1.3.5-Tris-benzolsulfonyl-benzol (7c): Aus 0.400 g **1c** Ausb. 0.311 g (86%) **7c**. Farblose Kristalle (aus Chloroform/Petroläther), Schmp. 218°.

$C_{24}H_{18}O_6S_3$ (498.6) Ber. C 57.81 H 3.64 S 19.29 Gef. C 57.85 H 3.49 S 19.48

1.3.5-Tris-[p-toluolsulfonyl]-benzol (7d): Aus 0.500 g **5b** Ausb. 0.290 g (72%) **7d**. Farblose Nadelchen (aus Chloroform/Petroläther), Schmp. 256°.

$C_{27}H_{24}O_6S_3$ (540.7) Ber. C 59.97 H 4.47 S 17.79 Gef. C 60.06 H 4.46 S 18.07

1.3.5-Tris-[p-chlor-benzolsulfonyl]-benzol (7e): Aus 0.300 g **5c** wurden 0.260 g (98%) **7e** erhalten. Blaßgelbe Kristalle (aus Chloroform/Petroläther), Schmp. 265°.

$C_{24}H_{15}Cl_3O_6S_3$ (601.9) Ber. C 47.89 H 2.51 Cl 17.67 S 15.98
Gef. C 48.19 H 2.71 Cl 18.25 S 16.00

2.4-Dinitro-phenylhydrazone 9a–f: Die gelben bis orangefarbenen 2.4-Dinitro-phenylhydrazone der α -Sulfonyl-aldehyde entstehen spontan in schwefelsaurer, wäßr.-alkoholischer Lösung in Ausbeuten von 90–98%. Umkristallisation aus Essigester/Äthanol 1:1. Die UV-Spektren wurden in Äthanol aufgenommen.

Methansulfonyl-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (9a): Schmp. 196°.

$C_9H_{10}N_4O_6S$ (302.3) Ber. C 35.76 H 3.33 N 18.50 S 10.61
Gef. C 35.75 H 3.53 N 18.34 S 10.59

UV: $\lambda_1 = 219$ ($\epsilon = 13700$); $\lambda_2 = 348$ m μ ($\epsilon = 23100$).

Butansulfonyl-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (9b): Schmp. 125°.

$C_{12}H_{16}N_4O_6S$ (344.3) Ber. C 41.86 H 4.68 N 16.27 S 9.31
Gef. C 41.53 H 4.70 N 16.66 S 9.24

UV: $\lambda_1 = 220$ ($\epsilon = 13600$); $\lambda_2 = 351$ m μ ($\epsilon = 23200$).

Benzolsulfonyl-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (9c): Schmp. 169° (Lit.³): 172 bis 175°.

$C_{14}H_{12}N_4O_6S$ (364.3) Ber. C 46.15 H 3.32 N 15.38 S 8.80
Gef. C 45.83 H 3.47 N 15.98 S 8.69

UV: $\lambda_1 = 217$ ($\epsilon = 21700$); $\lambda_2 = 351$ m μ ($\epsilon = 23000$).

p-Toluolsulfonyl-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (9d): Schmp. 178° (Lit.²): 175°.

$C_{15}H_{14}N_4O_6S$ (378.4) Ber. C 47.61 H 3.71 N 14.81 S 8.48
Gef. C 47.75 H 3.89 N 14.60 S 8.30

UV: $\lambda_1 = 222$ ($\epsilon = 26500$); $\lambda_2 = 352$ m μ ($\epsilon = 24500$).

[p-Chlor-benzolsulfonyl]-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (9e): Schmp. 184°.

$C_{14}H_{11}ClN_4O_6S$ (398.8) Ber. C 42.16 H 2.78 Cl 8.89 N 14.05 S 8.04
Gef. C 41.99 H 3.06 Cl 9.10 N 13.52 S 7.90

UV: $\lambda_1 = 223$ ($\epsilon = 27800$); $\lambda_2 = 350$ m μ ($\epsilon = 22800$).

1.1-Dioxo-2-formyl-tetrahydrothiophen-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (9f): Schmp. 203°.

$C_{11}H_{12}N_4O_6S$ (324.3) Ber. C 40.26 H 3.69 N 17.09 S 9.76
Gef. C 40.40 H 3.80 N 16.59 S 9.81

UV: $\lambda_1 = 221$ ($\epsilon = 13800$); $\lambda_2 = 349$ m μ ($\epsilon = 23800$).

p-Toluolsulfonyl-acetaldehyd-semicarbazon (11): 0.300 g **5b** wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.50 g *Semicarbazid-hydrochlorid* in 5 ccm Wasser versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf 30° kristallisierten im Eisschrank 0.270 g (79%) **11**. Farblose Nadelchen (aus Äthanol), Schmp. 207° (Lit.²⁾: 213°.

$C_{10}H_{13}N_3O_3S$ (255.3) Ber. C 47.05 H 5.13 N 16.43 S 12.56
Gef. C 47.10 H 5.22 N 16.78 S 12.85

Methansulfonyl-acetaldehyd-semicarbazon (12): Analog zu **11** entstehen aus 0.500 g **5a** 0.380 g (56%) **12**. Farblose Nadelchen (aus Äthanol/Wasser 20:1), Schmp. 187°.

$C_4H_9N_3O_3S$ (179.2) Ber. C 26.81 H 5.06 N 23.45 S 17.89
Gef. C 27.01 H 5.08 N 23.85 S 18.00

Methansulfonyl-acetaldehyd-hemihydrat-diacetat (13): 1.03 g **5a** wurden bei 0° in 12 ccm Pyridin gelöst und mit 10 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach 12 Stdn. wurde mit Petroläther angespritzt und 24 Stdn. im Eisschrank zur Kristallisation stehengelassen: 0.76 g (53%) **13**. Farblose Nadelchen (aus DMF/CCl₄), Schmp. 192–195°.

$C_{11}H_{18}O_9S_2$ (346.4) Ber. C 34.67 H 5.24 S 18.51 Gef. C 34.97 H 5.26 S 18.47

p-Toluolsulfonyl-acetaldehyd-enolacetat (14): 0.657 g **5b** wurden wie vorstehend in Pyridin mit *Acetanhydrid* acetyliert. Ausb. 0.506 g (72%) **14**. Farblose Nadelchen (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 109–110°.

$C_{11}H_{12}O_4S$ (240.2) Ber. C 54.98 H 5.03 S 13.34 Gef. C 55.01 H 5.00 S 13.28

l-Anilino-2-methansulfonyl-äthylen (15a): 0.500 g **5a** und 0.750 g *Anilinhydrobromid* wurden in je 10 ccm Wasser gelöst, zusammengegeben und mit 2*n* NaOH bis pH 7 versetzt. Es fielen 0.656 g (87%) **15a** aus, die nach einer Stde. abgesaugt wurden. Farblose, hygroskopische Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), die sich an der Luft braun färben, Schmp. 132°.

$C_9H_{11}NO_2S$ (197.3) Ber. C 54.80 H 5.62 N 7.10 S 16.26
Gef. C 54.86 H 5.75 N 7.21 S 15.85

UV: $\lambda_{max} = 275$ m μ (in Äthanol).

Die anderen Enamine wurden analog dargestellt. Sie sind sämtlich hygroskopisch und luftempfindlich. Die UV-Spektren wurden in Äthanol gemessen.

l-Anilino-2-[p-toluolsulfonyl]-äthylen (15b): Aus 0.500 g **5b** wurden 0.490 g (81%) **15b** erhalten. Farblose Kristalle (aus Aceton/Petroläther), Schmp. 149–151°.

$C_{15}H_{15}NO_2S$ (273.4) Ber. C 65.90 H 5.53 N 5.12 S 11.73
Gef. C 66.03 H 5.48 N 5.42 S 11.31

UV: $\lambda_{max} = 288$ m μ .

1.1-Dioxo-2-anilinomethylen-tetrahydrothiophen (15c): Aus 0.320 g **1f** wurden 0.315 g (65%) **15c** erhalten. Farblose Kristalle (aus Aceton/Petroläther), Schmp. 156°.

$C_{11}H_{13}NO_2S$ (223.3) Ber. C 59.17 H 5.87 N 6.27 S 14.36
Gef. C 59.17 H 5.80 N 6.68 S 14.53

UV: $\lambda_{max} = 278$ m μ .

l-Methylanilino-2-methansulfonyl-äthylen (16): Aus 0.270 g **5a** wurden 0.310 g (71%) **16** erhalten. Farblose Kristalle (aus THF/Petroläther), Schmp. 110°.

$C_{10}H_{13}NO_2S$ (211.3) Ber. C 56.87 H 6.20 N 6.63 S 15.18
Gef. C 56.88 H 6.40 N 6.61 S 15.82

UV: $\lambda_{max} = 270$ m μ .

[533/65]