

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)

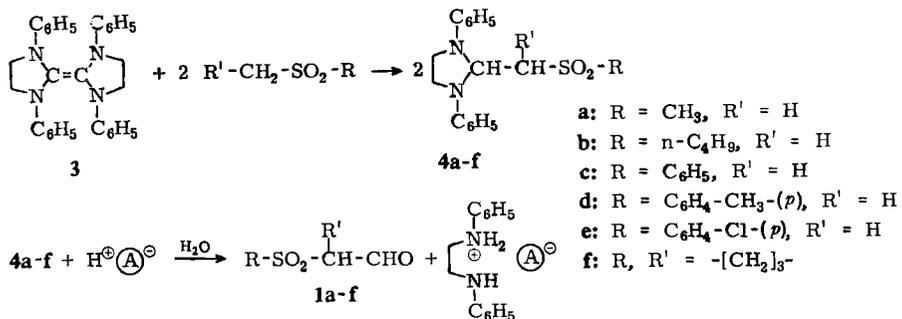
Die Darstellung einiger α -Sulfonyl-aldehyde auf neuem Wege wird beschrieben. Erhaltene Derivate leiten sich teils von der Aldehyd-, teils von der Enolform ab.

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).

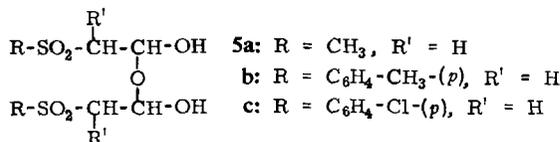
5) H.-W. Wanzlick und H. Ahrens, Chem. Ber. **97**, 2447 (1964).

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.

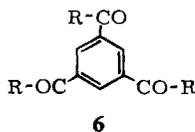
Die α -Sulfonyl-aldehyde bilden leicht Hemihydrate. Die Hemihydrat-Strukturen wurden durch Analyse und IR-Spektren (keine CO-Banden, sehr starke und scharfe OH-Bande bei 3485/cm⁸⁾, im Falle des Hemihydrats **5a** auch NMR-spektroskopisch⁹⁾ bewiesen.



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**:

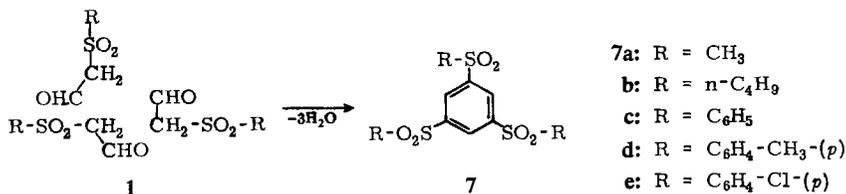


7) *H. J. Backer, J. Strating und J. F. A. Hazenberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 833 (1953).

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

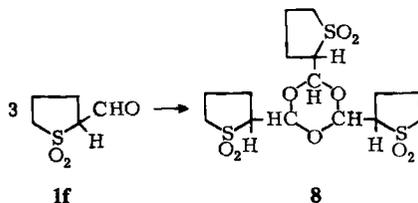
9) Die NMR-Spektren wurden im Varian A 60 mit TMS als innerem Standard gemessen. In Klammern sind die elektronisch integrierten Protonenzahlen angegeben.

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 siedender 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.

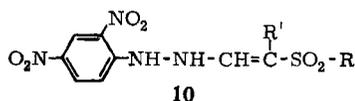
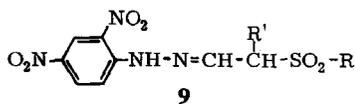
Weitere Derivate der α -Sulfonyl-aldehyde leiten sich sowohl von der Aldehydform (2.4-Dinitro-phenylhydrazone; Semicarbazone) als auch von der Enolform (Enamine; Enolacetate) ab.

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.

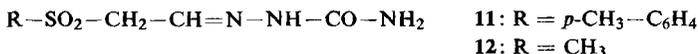
¹²⁾ J. D. Roberts und Ch. Green, J. Amer. chem. Soc. **68**, 214 (1946).



- 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

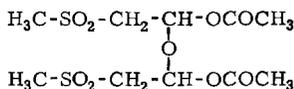
Auch die von uns dargestellten Semicarbazone **11**²⁾ und **12** haben die Struktur normaler Aldehydderivate:



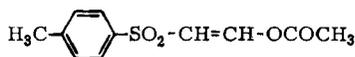
Die in Trifluoressigsäure aufgenommenen NMR-Spektren zeigen für **11** neben dem Singulett der Methylgruppe bei 7.48 τ (3) und den aromatischen Dubletts bei 2.14 und 2.50 τ (4) das Dublett der Methylengruppe bei 5.67 τ (2) ($J = 6$ Hz) und das Triplett des olefinischen Protons bei 2.61 τ (1) ($J = 6$ 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.

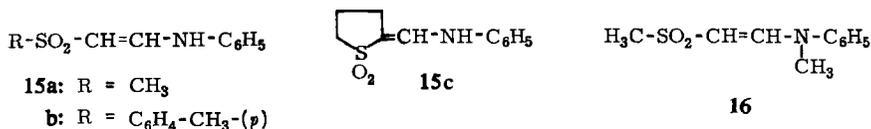
Vergleicht man das NMR-Spektrum (in Hexadeutero-dimethylsulfoxid) von **13** mit dem des zugrundeliegenden Hemihydrats **5a**, so findet man das neuhinzugekommene Singulett der Acetylprotonen bei 7.98 τ (6). Das Signal der OH-Protonen verschwindet, und das Triplett der tertiären Protonen erscheint jetzt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

Enamine

Während die α -Sulfonyl-aldehyde mit 1,2-Dianilino-äthan die Imidazolidine **4** zurückbilden, reagieren sie mit Anilin und Methylanilin zu den Enaminen **15a** – **c** und **16**, die wie das Enolacetat **14** Derivate der Enolform von α -Sulfonyl-aldehyden darstellen:



Die starken NH-Banden im IR-Spektrum der Verbindungen **15a** – **c** (3390–3400/cm) schließen Schiffische Basen als Strukturmöglichkeit aus. In Übereinstimmung damit wurde bei strukturell ähnlichen Verbindungen^{7,13} nie das Auftreten Schiffischer Basen beobachtet.

Wir danken Herrn Doz. Dr. G. Opitz für wertvolle Hinweise, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Schering AG und der Permutit AG für erfahrene Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz Infrarot-Spektrographen, die UV-Spektren mit dem Beckman DB-Gerät aufgenommen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die mit *) bezeichneten Umsetzungen wurden unter Reinststickstoff der Firma Osram GmbH ausgeführt. Für die Analysen danken wir der Analysenabteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Methyl-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)-methyl]-sulfon (4a): 5.00 g **3**¹⁴) und 5.00 g *Dimethylsulfon* wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. auf 140° erhitzt*). Nach Ausschütteln mit warmem Wasser zur Entfernung von überschüss. Dimethylsulfon fielen über Nacht 5.16 g (72%) kristallines **4a** aus. Farblose Nadelchen (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 187°.

C₁₇H₂₀N₂O₂S (316.4) Ber. C 64.53 H 6.37 N 10.13 S 8.85

Gef. C 64.75 H 6.52 N 9.98 S 8.87

[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)-methyl]-butyl-sulfon (4b): 18.10 g **3** und 20.00 g *Methylbutyl-sulfon*¹⁵) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Stdn. auf 140° erhitzt*). Nach Aufnehmen in Chloroform und Anspritzen mit Benzin (100–140°) kristallisierten 19.60 g (67.0%) **4b**. Farblose Nadelchen (aus Äthanol), Schmp. 153°.

C₂₀H₂₆N₂O₂S (358.5) Ber. C 67.00 H 7.31 N 7.81 S 8.93

Gef. C 66.90 H 7.48 N 7.84 S 8.92

[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)-methyl]-phenyl-sulfon (4c): 25.20 g **3** und 43.00 g *Methylphenyl-sulfon*¹⁶) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. auf 180° erhitzt*). Nach Auskochen mit Wasser wurde in Aceton aufgenommen und mit Benzin (100–140°) bis zur be-

¹³) F. Montanari, Gazz. chim. ital. **86**, 415 (1956).

¹⁴) H.-W. Wanzlick und H.-J. Kleiner, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

¹⁵) F. Challenger, P. Taylor und B. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1942**, 54.

¹⁶) G. E. Hilbert und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1529 (1929).

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-Di-oxo-2-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-tetrahydrothiophen (**4f**): 5.00 g **3** und 15.0 ccm 1.1-Di-oxo-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

1-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.

1-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 .

1-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]