

## Umsetzungen mit 2,3-Dichlorthiophenaldehyd-(5)

VON ELMAR PROFFT UND DIETMAR GERBER

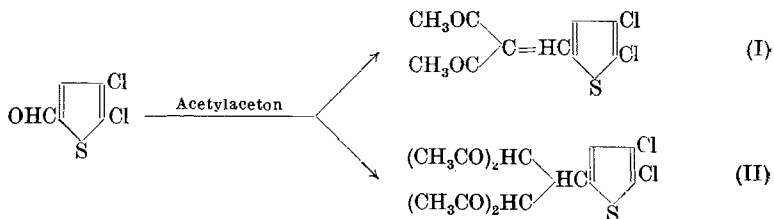
### Inhaltsübersicht

Das Reaktionsvermögen des 2,3-Dichlorthiophenaldehyds-(5) wurde durch Umsetzung mit Stoffen, die über eine aktive Methylengruppe verfügen, überprüft. Der Aldehyd erwies sich als außerordentlich reaktionsfähig.

2,3-Dichlorthiophen ist nach Arbeiten von PROFFT und DRUX<sup>1)</sup> aus Tetrahydrofuran gut zugänglich. Seine 5-Formylverbindung haben PROFFT und WOLF<sup>2)</sup> durch Oxydation des 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophens mit Bleinitratlösung gewonnen.

Zur Untersuchung der Umsetzungen des 2,3-Dichlorthiophenaldehyds-(5) mit Stoffen, die eine aktive Methylengruppe besitzen, wurde die Chlormethylierung (l. c.) mit größeren Substanzmengen durchgeführt. Das 5-Chlormethyl-2,3-dichlorthiophen konnte infolgedessen sehr rein erhalten werden. Dadurch erhöhte sich die Ausbeute bei der Gewinnung des 2,3-Dichlorthiophenaldehyds-(5) hieraus auf über 50%.

Der Aldehyd ließ sich mit methylen-aktiven Verbindungen umsetzen. Mit Malonsäure-methylester und -äthylester, mit Cyanessigsäureäthylester und mit 4-Nitrobenzylcyanid entstanden die Monoverbindungen. Die Kondensation mit Benzylcyanid selbst bereitete Schwierigkeiten. Dagegen reagierte der Aldehyd mit Acetylaceton, Benzoylaceton und Benzoylessigsäureäthylester, bei Anwendung äquimolekularer Mengen unter Bildung eines Gemisches aus Mono-(I) und Bisverbindung (II) z. B.

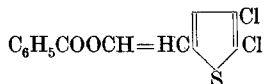


<sup>1)</sup> F. RUNGE, E. PROFFT u. R. DRUX, J. prakt. Chem. [4] **2**, 279 (1955).

<sup>2)</sup> E. PROFFT u. H. WOLF, Liebigs Ann. Chem. **628**, 96 (1959).

Nach KNOEVENAGEL<sup>3)</sup> tritt Bildung der Bis-Verbindung im allgemeinen nur bei höheren Temperaturen, bei Zugabe größerer Mengen an Piperidin oder bei Umsetzung von 2 Molen Methylenverbindung mit einem Mol Aldehyd ein. Wir beobachteten im vorliegenden Falle bereits bei  $-15^{\circ}$  Entstehung des [2,3-Dichlorthenyliden-5]-bis-acetylacetons in erheblicher Menge ( $\sim 28\%$  d. Th.), die sogar größer als die der Mono-Verbindung ( $\sim 25\%$  d. Th.) war.

Bei der fraktionierten Kristallisation des Kondensationsproduktes aus 2,3-Dichlorthiophenaldehyd-(5) und Benzoylessigsäureäthylester wurde außer [2,3-Dichlorthenyliden-5]-benzoylessigsäureäthylester und [2,3-Dichlorthenyliden-5]-bis-benzoylessigsäureäthylesternoch eine dritte Substanz erhalten, die sich keinem der beiden anderen Stoffe auf Grund der Analysenergebnisse zuordnen ließ. Aus einer Molekulargewichtsbestimmung nach Rast und den Analysenwerten wird für diesen Stoff folgende Formel angenommen:



[2,3-Dichlorthenyliden-5]-acetophenon

Seine Bildung kann man durch Verseifung des Esters mittels entstehenden Reaktionswassers und anschließende Decarboxylierung der [2,3-Dichlorthenyliden-5]-benzoylessigsäure erklären, zumal bei Anwesenheit von Basen die Decarboxylierungstemperatur beträchtlich herabgesetzt wird.

Bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen an Acetessigester und Acetondikarbonsäurediäthylester mit dem Aldehyd entstand überraschenderweise auch bei Kondensationstemperaturen von  $-5^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$  nur Bis-Verbindung.

Im ganzen ist festzustellen, daß der 2,3-Dichlorthiophenaldehyd-(5) außerordentlich reaktionsfähig ist und viele aromatische Aldehyde in dieser Reaktionsfähigkeit übertrifft. Der quasiaromatische Charakter ist gewahrt.

## Beschreibung der Versuche

### [2,3-Dichlorthenyliden-5]-malonsäuredimethylester

3,6 g 2,3-Dichlorthiophen-5-aldehyd und 2,6 g Malonsäuredimethylester wurden nach Zugabe von 4 Tropfen Piperidin bei  $18^{\circ}$  gehalten. Nach siebenwöchigem Stehen schieden sich Kristalle ab. Farblose Nadeln (A.), Fp.  $102^{\circ}$ . Ausbeute: 2 g ( $34\%$  d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}$  (295,14) ber.: C 40,70; H 2,73; gef.: C 40,48; H 2,81.

<sup>3)</sup> E. KNOEVENAGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 730 (1898).

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-malonsäurediäthylester**

3,6 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 3,2 g Malonsäurediäthylester wurden mit 6 Tropfen Piperidin bei Zimmertemperatur kondensiert, wobei sich nach einigen Tagen das Reaktionsgemisch unter Wasserabscheidung trübte. Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigte die Kondensation. Wasser und nicht umgesetzte Anteile wurden im Vakuum abdestilliert und der Rückstand auf Ton abgepreßt. Weiße Substanz, Fp. 35°. Ausbeute: 4 g (62% d. Th.).

$C_{12}H_{12}Cl_2O_4S$  (323,19) ber.: C 44,60; H 3,74; gef.: C 44,56; H 3,81.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-malonsäure**

3,2 g [2,3-Dichlor-thenyliden-5]-malonsäurediäthylester wurden mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Das entstandene Kaliumsalz wurde in wäßriger Lösung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied. Dieser wurde durch Lösen in gesättigter Natriumbicarbonatlösung und nochmaliges Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Nach Umkristallisation aus Wasser/Aceton wurden gelbe Nadelchen, Fp. 217°, erhalten. Oberhalb des Festpunktes tritt lebhaft Decarboxylierung ein. Ausbeute: 2,3 g (87% d. Th.).

$C_8H_4Cl_2O_4S$  (267,09) ber.: C 35,98; H 1,51; gef.: C 36,44; H 1,66.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-cyanessigsäureäthylester**

Zu 3,6 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 2,3 g Cyanessigsäureäthylester, gelöst in 5 ml Alkohol, wurden bei  $-2$  bis  $-5$  °C langsam 6 Tropfen Piperidin, verdünnt mit 2 ml Alkohol, gegeben. Nach 24 Stunden waren gelbe Nadeln (A.), Fp. 171°, ausgefallen. Ausbeute: 4,4 g (80% d. Th.).

$C_{10}H_7Cl_2NO_2S$  (276,14) ber.: C 43,50; H 2,56; N 5,07;  
gef.: C 43,55; H 2,63; N 5,31.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-p-nitro-benzylcyanid**

1,8 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 1,6 g p-Nitrobenzylcyanid wurden in 90 ml Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Bereits nach wenigen Stunden konnte abgesaugt werden. Gelbe Kriställchen (A.), Fp. 215–217°. Ausbeute: 1,9 g (59% d. Th.).

$C_{13}H_6Cl_2N_2O_2S$  (325,18) ber.: C 48,02; H 1,86; N 8,62;  
gef.: C 48,21; H 1,89; N 8,59.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-acetylaceton**

3,6 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 2 g Acetylaceton, gelöst in 15 ml Alkohol, wurden mit 6 Tropfen Piperidin versetzt und drei Tage bei  $-15$  °C gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt der fraktionierten Kristallisation (A.) unterworfen. Eine Fraktion lieferte gelbe Nadeln, Fp. 89–90°. Ausbeute: 1,3 g (25% d. Th.).

$C_{10}H_8Cl_2O_2S$  (263,14) ber.: C 45,64; H 3,06; gef.: C 45,24; H 3,21.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-bis-acetylaceton**

Bei Fortführung der fraktionierten Kristallisation wurden farblose Nadelchen (A.) Fp. 178—179°, gewonnen. Ausbeute: 1 g (27,6% d. Th.).

$C_{15}H_{16}Cl_2O_4S$  (363,25) ber.: C 49,60; H 4,44; gef.: C 49,34; H 4,79.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-benzoylaceton**

Zu einer Lösung von 1,8 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 1,6 g Benzoylaceton in 10 ml Alkohol wurden bei 20° drei Tropfen Piperidin gegeben. Nach vier Tagen schieden sich aus dem braungefärbten Reaktionsgemisch Kristalle ab. Durch fraktionierte Kristallisation (A.) wurde die Mono- von der Bisverbindung getrennt. Monoverbindung: Gelbe Nadeln, Fp. 164—165°. Ausbeute: 1,5 g (46,5% d. Th.).

$C_{15}H_{10}Cl_2O_2S$  (325,21) ber.: C 55,40; H 3,10; gef. C 55,47; H 3,13.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-bis-benzoylaceton**

Farblose Nadelchen (A.), Fp. 216—218°, Ausbeute: 0,6 g (24,8% d. Th.).

$C_{25}H_{20}Cl_2O_4S$  (487,39) ber.: C 61,61; H 4,14; gef.: C 61,46; H 4,15.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-benzoylessigsäure-äthylester**

Zu 3,2 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 3,4 g Benzoylessigsäureäthylester, gelöst in 5 ml Alkohol, wurden bei —5 °C 6 Tropfen Piperidin gefügt. Nach zweiwöchigem Stehen im Kühlschrank bildeten sich Kristalle. Fraktionierte Kristallisation führte zu drei verschiedenen Substanzen. Als erste Fraktion wurden gelbe Nadeln (A.), Fp. 131°, erhalten. Ausbeute: 3 g (47,8% d. Th.).

$C_{16}H_{12}Cl_2O_3S$  (355,24) ber.: C 54,10; H 3,41; gef.: C 54,28; H 3,59.

**2,4-Dinitrophenylhydrazon**

Orangefarbene Kristalle (A.), Fp. 218—219°.

$C_{22}H_{17}Cl_2N_4O_6S$  (536,39) ber.: N 10,45; gef.: 10,32.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-bis-benzoylessigsäure-äthylester**

Isoliert aus der zweiten Fraktion: Farblose Nadelchen (A.), Fp. 219—221° (Zers.). Ausbeute: 0,5 g (10,3% d. Th.).

$C_{27}H_{24}Cl_2O_6S$  (547,45) ber.: C 59,24; H 4,42; gef.: C 59,46; H 4,32.

Weiterhin wurde isoliert:

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-acetophenon**

Gelbe Nadeln (A.), Fp. 161°. Ausbeute: 0,7 g (14% d. Th.).

$C_{13}H_8Cl_2OS$  (283,18) ber.: C 55,14; H 2,85; gef. C 55,28; H 3,04. MG (Rast) gef.: 279,3.

**[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-bis-acetessigsäure-äthylester**

3,6 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 2,6 g Acetessigsäureäthylester wurden in 15 ml Alkohol gelöst und bei —5 bis —10 °C mit 6 Tropfen Piperidin versetzt. Nach mehr-

tägigem Stehen bei  $-5^{\circ}\text{C}$  wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Farblose Nadeln (A.), Fp.  $150-152^{\circ}$ . Ausbeute: 2 g (47,6% d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}$  (423,31) ber.: C 48,24; H 4,76; gef.: C 48,28; H 4,76.

### **[2,3-Dichlor-thenyliden-5]-bis-acetondicarbonsäurediäthylester**

1,8 g 2,3-Dichlor-thiophen-5-aldehyd und 2 g Acetondicarbonsäurediäthylester wurden bei  $-5^{\circ}$  mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Nach zwei Tagen schied sich ein gelber Kristallbrei ab. Daraus konnten farblose Nadeln (A.), Fp.  $153-155^{\circ}$ , isoliert werden. Ausbeute: 1,2 g (42,6% d. Th.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{S}$  (567,43) ber.: C 48,69; H 4,97; gef.: C 48,46; H 4,91.

*Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1961.