

Eine neue Synthese substituierter Thiophene und Pyrrole

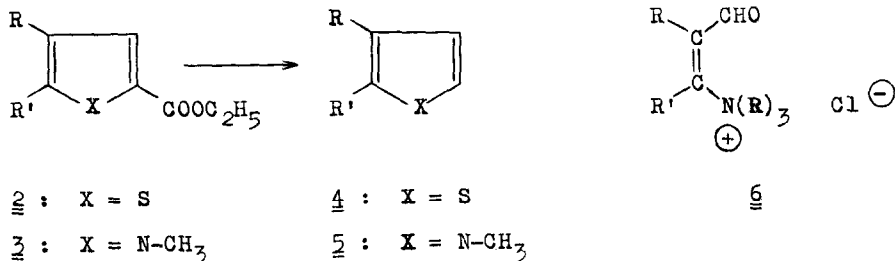
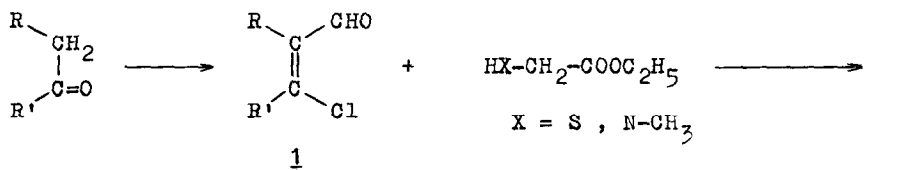
S. Hauptmann, M. Weißenfels, M. Scholz, E.-M. Werner, H.-J. Köhler und J. Weisflog

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 5 December 1967)

Um die Ergebnisse der HMO-Berechnungen bestimmter heterocyclischer Systeme [1] experimentell überprüfen zu können, benötigten wir eine verallgemeinerungsfähige Synthese für 2,3-disubstituierte bzw. 2,3-kondensierte Thiophen-, Pyrrol- und Furan-Derivate.

Wir fanden, daß 2-Chlor-vinylaldehyd 1, leicht zugänglich aus Ketonen und Dimethylformamid/POCl₃ [2], mit Thioglykolsäureäthylester bzw. Sarkosinäthylester kondensieren, wobei substituierte Thiophen-4-carbonsäureäthylester 2 bzw. N-Methyl-pyrrol-4-carbonsäureäthylester 3 entstehen, die durch Verseifung und Decarboxylierung in die entsprechenden Thiophene 4 bzw. N-Methylpyrrole 5 übergeführt werden können.



Zur Darstellung der Thiophencarbonsäureester werden äquimolare Mengen von 2-Chlor-vinylaldehyd, Thioglykolsäureäthylester und Triäthylamin in Pyridin gelöst. Nach Abklingen der ersten exothermen Reaktion wird das Gemisch kurze Zeit mit 50 %iger Kalilauge behandelt und aufgearbeitet.

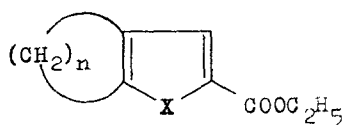
Unter diesen Reaktionsbedingungen tritt vermutlich 6 als Zwischenstufe auf. Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus, z. B. über die Natur weiterer Zwischenstufen sind noch im Gange.

Bisher wurden nach diesem Verfahren folgende Thiophen-4-carbonsäure-äthylester dargestellt:

Thiophencarbonsäureäthylester 2

R	R'	Schmp.	Ausbeute an <u>2</u> (bezogen auf <u>1</u>)
H	C ₆ H ₅	29°	40 %
H	p-ClC ₆ H ₄	83°	56 %
H	p-BrC ₆ H ₄	79-80°	74 %
CH ₃	C ₆ H ₅	44°	42 %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	77,5°	38 %

Aus Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cycloheptanon wurden über die entsprechenden 1-Chlor-2-formyl-cycloalkene-(1) [2] die 2,3-Polymethylen-thiophen-4-carbonsäureäthylester 7a (Schmp. 37°, Ausb. 50 % d. Th.), 7b (Schmp. 30°, Ausb. 64 % d. Th.) und 7c (Sdp._{0,2}: 116-117°, Ausb. 70 % d. Th.) erhalten. Sehr glatt lassen sich α -Tetralon in 4,5-Dihydro-naphtho[1,2-b]thiophen-2-carbonsäureäthylester 9 (Schmp. 83°, Ausb. 85 % d. Th.) und Acenaphthenon in Acenaphtho[1,2-b]thiophen-2-carbonsäureäthylester 10 (Schmp. 98°, Ausb. 87 % d. Th.) überführen.

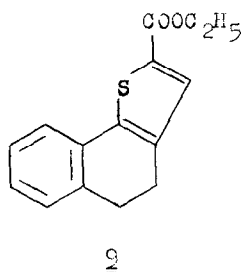


7a : n = 3 , X = S

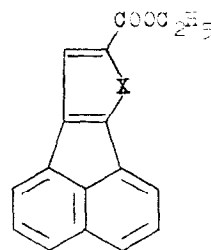
7b : n = 4 , X = S

7c : n = 5 , X = S

8 : n = 3 , X = N-CH₃



9



10 : X = S

11 : X = N-CH₃

Auf ähnliche Weise wie die Thiophencarbonsäureäthylester sind auch N-Methyl-pyrrolcarbonsäureäthylester, z. B. 8 (Schmp. 37,5 - 38,5°, Ausb. 45 % d. Th.) und 11 (Schmp. 103°, Ausb. 87 % d. Th.) zugänglich. Diese Verbindungen entstehen jedoch auch bereits in Abwesenheit von Pyridin, Triäthylamin und Kalilauge bei der Umsetzung von 2-Chlor-vinylaldehyden mit einem Überschuß an Sarkosinäthylester.

Versuche, auf analoge Weise Furanderivate zu synthetisieren, sind im Gange. Außerdem wird die Erweiterung dieser Reaktion auf β -Chlorvinylketone geprüft.

LITERATUR

- [1] M. Scholz u. D. Heidrich, Z. Chem. 7, 349 (1967).
S. Hauptmann, M. Scholz, I. Stopp u. U. Stopp, Z. Chem. 7, 351 (1967).
- [2] Z. Arnold u. J. Zemlicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2373, 2385 (1959).
W. Ziegenbein u. W. Lang, Chem. Ber. 93, 2743 (1960).
K. Bodendorf u. R. Mayer, Chem. Ber. 98, 3554 (1965).
M. Weisfenfels, H. Schurig u. G. Hühsam, Z. Chem. 6, 471 (1966).

Alle aufgeführten Thiophen- und Pyrrolderivate wurden durch Elementaranalyse, IR- und UV-Spektren charakterisiert.