

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON NATRIUMSULFID AUF α -CHLOR- α' -FORMYL-STILBENE
UND 1-CHLOR-2-FORMYL-CYCLOALKENE-(1)

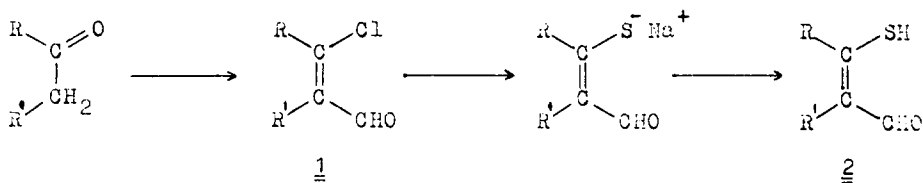
M.Weißenfels und M.Pulst

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 16 March 1968; received in UK for publication 25 March 1968)

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Darstellung von α -Formylthioketonen haben wir die Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ auf die durch Vilsmeier-Reaktion aus Ketonen und Dimethylformamid/ POCl_3 leicht zugänglichen β -Chlor-vinylaldehyde [1-3] untersucht. Dabei fanden wir, daß insbesondere α -Chlor- α' -formyl-stilbene und 1-Chlor-2-formyl-cycloalkene-(1) unter geeigneten Bedingungen glatt reagieren, wobei unterschiedliche neuartige Schwefelverbindungen gebildet werden.

Die Umsetzung der α -Chlor- α' -formyl-stilbene 1 mit $\text{Na}_2\text{S}\cdot \text{CH}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:1,2 eröffnet den Zugang zu einer Reihe von α -Mercapto- α' -formyl-stilbenen 2, die unseres Wissens bisher unbekannt sind:



R = R' = Phenyl- bzw. p-subst. Phenylreste

Die nach einstündiger Reaktion in siedendem Methanol zunächst gebildeten Natriumsalze werden nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen in Wasser durch Säurezugabe in die freien Mercapto-Formyl-stilbene 2 übergeführt, die als feste hellgelbe Substanzen isoliert werden.

Für das Vorliegen einer Enthiol-formyl-Struktur in den Verbindungen 2 im festen Zustand sprechen die in KBr aufgenommenen IR-Spektren sowie das

Fehlen der für Thiocarbonylverbindungen charakteristischen Farbigkeit [4].
(KBr-Preßlinge von 2a-f: $\tilde{\nu}_{C=O}$ 1650-1680 cm^{-1} und $\tilde{\nu}_{SH}$ 2490-2560 cm^{-1})

In Lösung stellt sich erwartungsgemäß ein von Temperatur und Lösungsmittel abhängiges Tautomerengleichgewicht zwischen der Struktur 2 und der entsprechenden Hydroxymethylen-thiocarbonylanordnung, deren Anteil sich durch auftretende Farbigkeit sowie im NMR-Spektrum zu erkennen gibt, ein. Nähere Untersuchungen dazu, insbesondere quantitative kernresonanzspektroskopische Auswertungen werden gegenwärtig durchgeführt.

In der Tabelle I sind die bisher von uns dargestellten Chlor-formyl-stilbene 1 und Mercapto-formyl-stilbene 2 zusammengefaßt.

TABELLE I

R	R'	Verbin- dung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Verbin- dung	Ausb. ⁺ [%]	Schmp. [°C]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>1a</u>	50	146-47	<u>2a</u>	72	122-24
(p)CH ₂ O-C ₆ H ₄	(p)CH ₂ O-C ₆ H ₄	<u>1b</u>	60	156-57	<u>2b</u>	75	139-41
(p)CH ₂ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>1c</u>	80	112-13	<u>2c</u>	75	105-08
(p) CH ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>1d</u>	80	118-19	<u>2d</u>	58	109-11
(p) Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>1e</u>	84	138-39	<u>2e</u>	60	234-36
(p) Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	<u>1f</u>	78	110-11	<u>2f</u>	55	192-96 (subl.)

⁺ Rohprodukte, bezogen auf eingesetzte Chlor-formyl-stilbene

Auf Grund ihrer Struktur und Reaktivität erweisen sich die α -Mercapto- α' -formyl-stilbene 2a-f als geeignete C₂-S-Bausteine und als C₂-Bausteine für die Synthese von Heterocyclen sowie als Komplexbildner. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Umsetzungen unterschiedlich substituierter β -Chlor-vinylaldehyde mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis 2:1 führen zu symmetrischen Thioäthern 3 (Tabelle II), von denen einige (3d-f) interessante Folgereaktionen eingehen können.

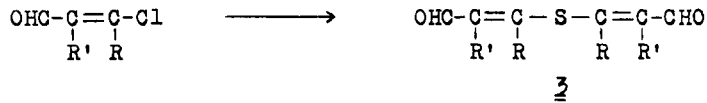
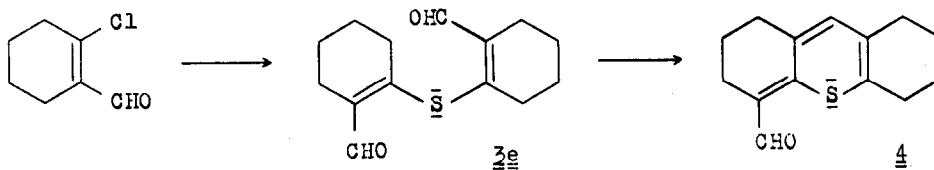


TABELLE II

Verbin- dung	+) R	R'	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
<u>3a</u>	C_6H_5	C_6H_5	65	216-17
<u>3b</u>	$(p)\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$(p)\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	65	203-05
<u>3c</u>	C_6H_5	CH_3	52	152-54
<u>3d</u>	— $(\text{CH}_2)_3$ —	—	72	71-72
<u>3e</u>	— $(\text{CH}_2)_4$ —	—	76	138-39
<u>3f</u>	— $(\text{CH}_2)_5$ —	—	75	106-07

Die Thioäther 3d-f verfügen auf der Grundlage des Vinylogieprinzips über eine acide CH_2 -Gruppe pro Kohlenstoffring und vermögen daher unter bestimmten Bedingungen, z. B. in Methanol bei erhöhter Temperatur, basenkatalysiert im Sinne einer "cyclisierenden Aldolkondensation" zu Thiopyranderivaten (4) weiter zu reagieren.



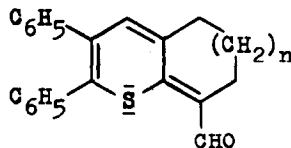
Besonders glatt läßt sich auf diese Weise der Thioäther 3e in die sehr gut

+) Die Umsetzungen zu 3a-c vollziehen sich in Methanol bei 55°C in einer Stunde, zu 3d-f bei Raumtemperatur in Wasser in 2 bis 3 Stunden.

kristallisierende, tiefrote Verbindung 4 (Schmp. 87-88°C) überführen. Es gelingt außerdem, 4 aus 1-Chlor-2-formyl-cyclohexen und $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer Eintopfreaktion, Lösungsmittel Dioxan/Wasser, in 65 proz. Ausbeute darzustellen. Die für 3e und 4 postulierten Strukturformeln werden durch Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektren bestätigt.

Die Synthese weiterer Thiopyranderivate analoger Konstitution wird durch Umsetzung von Mercapto-formyl-stilbenen 2 mit β -Chlor-vinylaldehyden, die über eine CH-acide CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppe verfügen, ermöglicht.

Auf diesem Wege stellten wir bisher aus 2a und 1-Chlor-2-formyl-cyclohexen bzw. -cyclohepten die Verbindungen 5a (Schmp. 174-75°C) und 5b (Schmp. 163-64°C) in guten Ausbeuten dar.



5a : n = 1 5b : n = 2

Es ist vorgesehen, Bildung, Eigenschaften und Reaktionen von Verbindungen mit Enthiol-formyl-Anordnung und sich davon ableitende Enthioläther sowie Thiopyranderivate ausführlicher zu untersuchen.

Wir danken Herrn Dr. Klose, Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig, für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren und Herrn Birkenfeld, Institut f. stabile Isotope der Deutschen Akademie der Wissenschaften z. Berlin, Leipzig, für die Aufnahme und Diskussion von Massenspektren. Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR:

- [1] Z. Arnold und J. Zemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2385 (1959)
- [2] W. Ziegenbein und W. Lang, Chem. Ber. 93, 2743 (1960)
- [3] M. Weissenfels, H. Schurig und G. Hübsam, Z. Chem. 6, 471 (1966)
- [4] R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964)