

ZUR STRUKTUR DES DIMEREN β -MERCAPTOZIMTALDEHYDS

M. PULST, M. WEISSENFELS,* E. KLEINPETER und L. BEYER
Aus der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig DDR 701 Leipzig

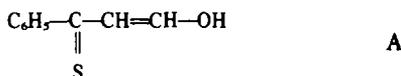
(Received in Germany 13 January 1975; Received in the UK for publication 1 July 1975)

Zusammenfassung—Versuche zur Darstellung von β -Thioketoaldehyden aus β -Chlorvinylaldehyden und Natriumsulfid führten im Falle der Umsetzung von β -Chlorzimtaldehyd mit Natriumsulfid zur Isolierung einer dimeren Form des β -Mercaptozimtaldehyds.¹ Die Struktur des Dimeren wurde mit Hilfe von IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren untersucht und als Bicyclo-[3.3.1]-5,7-diphenyl-3-hydroxy-2-oxa-6,9-dithia-nonen-(7) charakterisiert.

Abstract—Attempts to prepare β -thioketoaldehydes from β -chlorovinylaldehydes and sodium sulphide lead in the case of β -chlorocinnamic aldehyde and sodium sulphide to a dimer of β -mercaptocinnamic aldehyde.¹ The structure of the dimer was proved by means of IR-, ¹H-NMR- and ¹³C-NMR-spectroscopy and established as bicyclo-[3.3.1]-5,7-diphenyl-3-hydroxy-2-oxa-6,9-dithia-nonen-(7).

Wir berichteten unlängst über Synthesen und Eigenschaften substituierter β -Mercaptoacroleine.¹ Im Rahmen dieser Untersuchungen beobachteten wir bei den Versuchen zur Darstellung von β -Mercaptozimtaldehyd, daß dieser aus bisher nicht sicher deutbaren Gründen in dimerer Form vorliegt.² Im Gegensatz zu diesen Befunden beschrieben Minkin und Mitarbeiter³ in jüngster Zeit die Isolierung des monomeren β -Mercaptozimtaldehyds, der spektroskopischen Untersuchungen zufolge in der Hydroxymethylen-Thioketonform A vorliegt.

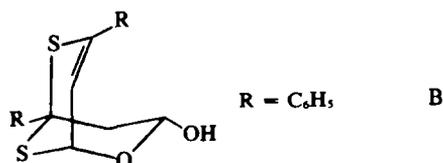
In diesem Zusammenhang berichteten Clesse und Quinon bereits von der Existenz einer polymeren Form



des β -Mercaptozimtaldehyds.⁴ Auf Grund der Synthesewege, der identischen Schmelzpunkte und der übereinstimmenden Angaben IR-spektroskopischer Untersuchungen ist die Identität der beschriebenen Verbindungen als gesichert zu betrachten und somit die unterschiedliche Strukturinterpretation von Interesse.

Wir berichteten bereits darüber,² dass die Ursache für die Zweifel an der monomeren Form des β -Mercaptozimtaldehyds der im Vergleich zu einer ganzen Reihe α,β -disubstituierter β -Mercaptoacroleine relativ hohe Schmelzpunkt von 138–139°C war; α,β -Diphenyl- β -mercaptoacrolein schmilzt z.B. bei 122–124°C.¹ Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode in Dioxan und anschließende massenspektroskopische Untersuchungen bestätigten eindeutig das Vorliegen einer dimeren Form des β -Mercaptozimtaldehyds. Auf Grund der Polyfunktionalität des β -Mercaptozimtaldehyds, die unter anderem durch die Wahrscheinlichkeit der Existenz verschiedener tautomerer Formen bedingt ist, besteht grundsätzlich die Möglichkeit der Bildung einer Vielzahl dimerer Formen. Die im folgenden ausführlich diskutierten IR- und NMR-Spektren lassen in Verbindung mit dem Massenspektrum den Schluss zu, dass die dimere Form ein bicyclisches System darstellt und folgende Struktur B sehr wahrscheinlich ist.

Beim Vergleich der IR-Spektren der Ausgangsverbindung (β -Chlorzimtaldehyd) bzw. des Reaktionsproduktes



(dimere Form des β -Mercaptozimtaldehyds) sind im wesentlichen folgende gravierende Unterschiede festzustellen:

1. Völliges Verschwinden der Carbonylbande bei 1680 cm⁻¹ und der damit verbundenen CHO-Banden bei 2750 cm⁻¹ und 2855 cm⁻¹.
2. Starker Intensitätsverlust der C=C-Bande bei 1610 cm⁻¹.
3. Völliges Verschwinden der Bande bei 1230 cm⁻¹.
4. Auftreten folgender vorher nicht vorhandener Banden, wobei diese die stärkste Intensität aufweisen: 970 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹ und 1050 cm⁻¹ (C–OH bzw. C–OR-Schwingung), sowie bei 3390 cm⁻¹ (RO–H-Valenzschwingung). Diese IR-spektroskopischen Befunde bestätigen in hohem Masse das Strukturelement –O–CH(OH)– in der oben angegebenen Strukturformel.

Abb. 1 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Dimeren in DMSO-d₆ gegen HMDS (extern):

Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann zunächst auf Grund der Intensitätsverhältnisse der Protonensignale das Vorliegen eines geradzahligten Vielfachen des β -

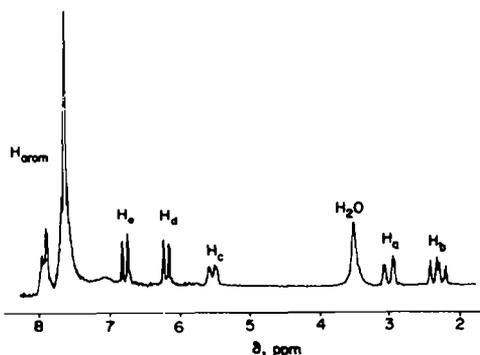
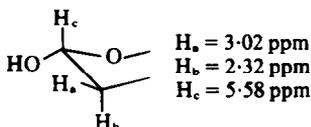


Abb. 1.

Mercaptozimtaldehyds abgeleitet werden, so dass die Ergebnisse der massenspektrometrischen bzw. kryoskopischen Untersuchungen durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhärtet werden konnten und die Existenz einer ungeradzähligen (z.B. trimeren) Form ausgeschlossen werden kann.

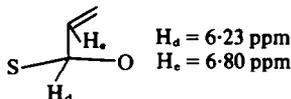
Im einzelnen können die aufgetretenen Signale folgenden Strukturelementen zugeordnet werden:

1.



Die Kopplungskonstanten $J_{ac} = 2.5 \text{ Hz}$ und $J_{bc} = 9 \text{ Hz}$ liegen im erwarteten Bereich für ea- bzw. aa-Kopplungen. Das OH-Signal konnte nicht gefunden werden. Eine Verbreiterung des H_c -Signals deutet aber darauf hin, dass die OH-Gruppe vorhanden ist und entweder unter den Signalen der Phenyl- oder der H_2O -Protonen liegt. Die Verbreiterung des H_c -Signals verschwindet bei Zugabe von Trifluoressigsäure, woraus auf eine ursprüngliche Kopplung zwischen H_c und OH geschlossen werden kann.

2.



Die ermittelten chemischen Verschiebungen für H_d und H_e liegen im Erwartungsbereich für Protonen dieser Art. Die Kopplungskonstante $J_{ed} = 7.8 \text{ Hz}$ entspricht einem Diederwinkel von etwa $20\text{--}40^\circ$.

3. Die Signale der Phenylprotonen liegen bei 7.64 ppm ; die Integration zeigt 10 Protonen an.

Die Strukturhinweise der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnten durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in DMSO/TMS bestätigt werden. Das ^{13}C -Spektrum wurde vollständig protonenrauschentkoppelt und in off-resonance-Technik aufgenommen. Dadurch konnte die Anzahl der Protonen am jeweiligen C-Atom bestimmt werden. Im einzelnen wurden folgende ^{13}C -Signale beobachtet:

1. 4 quartäre C-Atome (Singulets) bei 143.2 ppm , 141.5 ppm und 137.8 ppm (aromatische C-Atome 1' und 1'' sowie das olefinische C-Atome 7) bzw. bei 56.1 ppm (C-Atom 5).

2. 13 Methin-C-Atome (Dubletts) bei 128.8 ppm , 128.6 ppm und 126.2 ppm für die aromatischen C-Atome 2', 3', 4', 2'', 3'' und 4''; 115.8 ppm für das olefinische C-Atom 8; 90.1 ppm für das C-Atom 3 der $-\text{CH}(\text{OH})-\text{O}$ -Gruppierung und 72.0 ppm für das C-Atom 1 der $-\text{CH}(\text{OR})-\text{S}$ -Anordnung.

3. eine Methylengruppe (Triplet) bei 48.5 ppm für das C-Atom 4.

Mit den oben interpretierten Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen kann der Strukturvorschlag für die dimere Form des β -Mercaptozimtaldehyds als Bicyclo-[3.3.1]-5,7-diphenyl-3-hydroxy-2-oxa-6,9-dithianon-(7) in hohem Masse als gesichert betrachtet werden. Die Bildung dieser Verbindung aus zwei Molekülen β -Mercaptozimtaldehyd ist in einer Folge von Additionsschritten über bisher nicht isolierbare thiohalbacetal- und halbacetalartige Zwischenprodukte denkbar.

Da im Verlaufe bisheriger Umsetzungen des Dimeren mit nucleophilen und elektrophilen Reagenzien lediglich Derivate des monomeren β -Mercaptozimtaldehyds erhalten werden konnten,² sind gegenwärtig Versuche mit Reaktionspartnern mit dem Ziel, das bicyclische System zu erhalten, im Gange.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer "UR 20" des VEB Carl-Zeiss-Jena angefertigt. Für die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums stand ein "VARIAN HA 100" und für das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein "Bruker HX-90" zur Verfügung.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Massenspektrometers vom Typ "CH6 VARIAN Mat" durchgeführt.

β -Mercaptozimtaldehyd (dimer)

58 g (0.35 M) β -Chlorzimtaldehyd, 100 g (0.42 M) $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ und 150 ml Wasser werden 4 h bei Normaltemperatur (25°C) intensiv gerührt, anschliessend die ungelösten Bestandteile abgesaugt bzw. ausgeäthert und die klare wässrige Lösung angesäuert. Dabei scheidet sich zunächst ein rötlich gefärbtes Öl ab, das nach kurzer Zeit in fester Form isoliert werden kann. Die Reaktion kann auch nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von β -Thioketoaldehyden in siedendem Methanol durchgeführt werden.¹ Ausb.: 33 g (58%); Schmp.: $137\text{--}139^\circ$ (farblose Kristalle aus Aceton); ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ (328.46) Ber. C, 65.83; H, 4.91; S, 19.53. Gef. C, 65.26; H, 4.77; S, 19.77%); MG: 308 (kryoskopisch in Dioxan); m/e (%) 328 (0.1, M^+), 310 (0.1, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 295 (1, $\text{M}^+ - \text{SH}$), 164 (100, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{SH})=\text{CH}-\text{CHO}^+$), 135 (14, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{SH})=\text{CH}^+$), 121 (30, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{S}^+$), 102 (74, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}^+$).

Danksagung—Für die Unterstützung bei der Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren möchten wir an dieser Stelle Herrn Dr. O. Meth-Con (Department of Organic and Applied Chemistry University Salford) recht herzlich danken.

LITERATUR

- ¹M. Weissenfels und M. Pulst, *J. Prakt. Chem.* **315**, 873 (1973).
- ²M. Pulst, M. Weissenfels und L. Beyer, *Z. Chem.* **13**, 287 (1973).
- ³M. S. Korobov, L. E. Nivorozhkin und W. I. Minkin, *Zh. Org. Khim.* **9**, 1717 (1973).
- ⁴F. Clesse und H. Quinion, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1940 (1969).