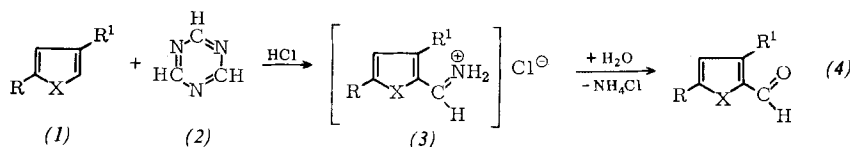


Gattermannsche Aldehydsynthese mit s-Triazin statt Blausäure^[1]Von A. Kreutzberger^[*]

Bei Synthesen von Polymethinfarbstoffen durch Umsetzung von s-Triazin (2) mit quartären fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen^[2] sind als Zwischenprodukte Aldimine postuliert worden^[3], die jedoch nicht isoliert werden konnten.

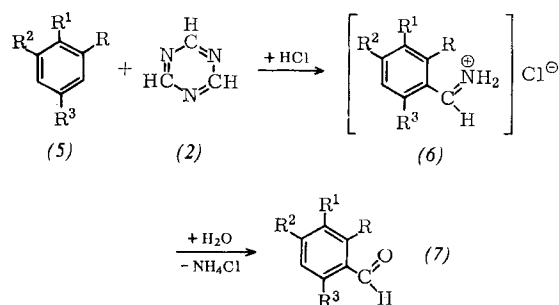
In der Pyrrol- und Furanreihe gelang uns die Darstellung solcher Aldiminhydrochloride durch Umsetzung von (2) mit 2-Methylfuran (1a) und den Pyrrolderivaten (1b) bis (1d). Die Reaktion vollzieht sich bereits bei Raumtemperatur beim Einleiten von wasserfreiem Chlorwasserstoff in eine Lösung von (2) und einer der Verbindungen (1a) bis (1d). Zur Darstellung des Aldehyds (4) wird das Aldiminhydrochlorid (3) ohne Isolierung mit Wasser bzw. verdünnten Säuren oder Laugen hydrolysiert.

Diese Aldehydsynthese ist mit reaktionsfähigen Aromaten wie Phloroglucin (5a) oder Orcin (5b) ohne Friedel-Crafts-Katalysator auch in der carbocyclischen Reihe möglich.



| | X | R | R ¹ | Reaktionsmedium | (4), Kp (°C/Torr) [Fp] (°C) | Ausb. (%) | IR-Banden (cm ⁻¹) |
|-----|-----------------------------------|-----------------|-----------------|---|--------------------------------|--------------|-------------------------------|
| (a) | —O— | CH ₃ | H | (C ₂ H ₅) ₂ O | 72–73/12 | 56 | νC=O 1710, 1680 |
| (b) | —NH— | CH ₃ | CH ₃ | (C ₂ H ₅) ₂ O/HCCl ₃ (5:7) | [90–91] | 86 | νN—H 3450 |
| (c) | —NCH ₃ — | H | H | HCCl ₃ | 71–72/12 | 31 | νC=O 1670 |
| (d) | —NC ₄ H ₉ — | H | H | (C ₂ H ₅) ₂ O | 85–86/6 | 66 | νC=O 1660 |

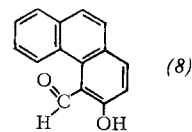
Aber auch wenn die Gattermannsche Aldehydsynthese mit Blausäure von der Gegenwart von Aluminiumchlorid abhängt, wie beim Pyrogallol (5c), gelingt die Synthese mit (2) ohne Katalysator. Hingegen bedürfen Phenoläther und Aromaten, die keine aktivierenden Substituenten tragen, einer erhöhten Reaktionstemperatur und der Mitwirkung eines Friedel-Crafts-Katalysators, um mit (2) die Gattermannsche Aldehydsynthese einzugehen.



| | R | R ¹ | R ² | R ³ | Reaktionsmedium | Temp. (°C) | Katalysator | (7), Fp (°C) [Kp] (°C/Torr) | Ausb. (%) |
|-----|----|----------------|--------------------------------|-----------------|---|---------------|-------------------|--------------------------------|--------------|
| (a) | OH | H | OH | OH | (C ₂ H ₅) ₂ O | 25 | — | 292–295 (Zers.) | 77 |
| (b) | OH | H | OH | CH ₃ | (C ₂ H ₅) ₂ O | 25 | — | 179–180 | 86 |
| (c) | OH | OH | OH | H | (C ₂ H ₅) ₂ O | 25 | — | 158–159 | 61 |
| (d) | H | H | OCH ₃ | H | Anisol | 40 | AlCl ₃ | [137–138/18] | 67 |
| (e) | H | H | OC ₆ H ₅ | H | Benzol | 40 | AlCl ₃ | [158–159/4] | 78 |
| (f) | H | H | H | H | Benzol | 100 | AlCl ₃ | [86–87/40] | 31 |

Der Gattermannschen Aldehydsynthese mit (2) sind auch kondensierte aromatische Ringsysteme zugänglich. So läßt sich 3-Hydroxyphenanthren-4-carbaldehyd (8) mit 64 %

Ausbeute durch Einwirkung von (2) auf 3-Phenanthrol in Gegenwart von AlCl₃ in Benzol bei 45 °C gewinnen.



Eingegangen am 4. Juli 1967 [Z 559]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[*] Doz. Dr. A. Kreutzberger

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität
44 Münster, Hittorfstraße 58–62

[1] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie gefördert.

[2] A. Kreutzberger in: Berichte – XXIII. Internationaler Kongreß der Pharmazeutischen Wissenschaften. Govi-Verlag GmbH, Frankfurt/Main 1963, S. 311. Angew. Chem. 77, 1086 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1090 (1965); Arch. Pharmaz. 299, 984 (1966).

[3] A. Kreutzberger, Arch. Pharmaz. 299, 897 (1966).

Fluorthiocarbonyl-isothiocyanat

Von A. Haas und W. Klug^[*]

Das vermutlich bifunktionelle Verhalten von Cl—CO—SCl (1) gegenüber einigen Silber-pseudohalogeniden^[1] veranlaßte uns zu prüfen, ob die C—Cl-Bindung im Chlorfluorthiocarbonyl S=CClF (2) mit Silbersalzen zu reagieren vermag. In dieser Verbindung ist der Kohlenstoff wie in (1) sp²-hybridisiert.

Bei der Umsetzung von (2) mit Silber-cyanat tritt bei Raumtemperatur keine Reaktion ein. Auch (1) reagiert mit AgNCO nur unter Austausch des am Schwefel stehenden Cl-Atoms gegen eine NCO-Gruppe.

Setzt man (2) dagegen mit AgSCN [Molverhältnis 1:1,15] im Bombenrohr bei –25 °C um, so erhält man mit 50 bis 60 % Ausbeute, bezogen auf umgesetztes (2), Fluorthiocarbonyl-isothiocyanat S=CF—NCS (3). Diese Verbindung ist eine orangefarbene Flüssigkeit, Kp = 35 °C/40 Torr, von äußerst

stechendem Geruch. Bei Raumtemperatur färbt sie sich allmählich rot, bei höheren Temperaturen zersetzt sie sich rasch zu dunklen, festen Produkten. Sie wurde durch Ele-