

Kurzmitteilungen

Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 892–893 (1982)

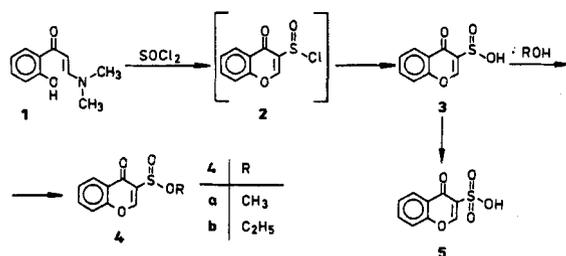
Chromon-3-sulfinsäure und -sulfonsäure aus einem Enaminketon

Chromone-3-sulfinic and -sulfonic Acids from an Enamino Ketone

Werner Löwe* und Gabriele Berthold**

Institut für Pharmazie, Freie Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2–4, D-1000 Berlin 33
Eingegangen am 30. April 1982

Enaminketone des Typs **1** eignen sich zur Synthese von Chromonen^{1,2}. Der Ringschluß erfolgt unter Dimethylaminabspaltung in Gegenwart von Mineralsäuren. Läßt man jedoch Thionylchlorid im Überschuß auf **1** einwirken, so kann man die bisher unbekannte Chromon-3-sulfinsäure (**3**) isolieren. Primär dürfte Thionylchlorid das elektronenreiche α -Kohlenstoffatom der Enaminketonfunktion elektrophil angreifen^{3,4}. Nach Eliminierung von Salzsäure und Chromonringschluß sollte intermediär das Sulfinylchlorid **2** entstehen, das wir jedoch nicht fassen konnten. Wir nehmen an, daß **2** sofort zu **3** hydrolysiert wird.



Die Sulfinsäure **3** zeigt eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Auffallend ist, daß der Molpeak im Massenspektrum von **3** (Verdampfungstemp. 190°) bei m/z 386 erscheint. Diese Molmasse deutet darauf hin, daß **3** unter diesen Bedingungen zu S-S-verbrückten Bischromonyl-Verbindungen reagiert, über die wir später berichten werden. Die große Reaktionsfähigkeit der Sulfinsäure äußert sich darin, daß die entsprechenden Sulfinsäureester **4a** und **4b** bereits unter leichtem Erwärmen mit niederen Alkoholen aus **3** entstehen. Darüber hinaus läßt sich **3** mit 3-Chlorperbenzoesäure zur Sulfonsäure **5** oxidieren. Von Interesse dürfte sein, daß **5** dadurch wasserlöslich wird.

Experimenteller Teil

4-Oxo-4H-[1]benzopyran-3-sulfinssäure (3)

10.0 g (52.3 mmol) **1** werden mit 30 ml Thionylchlorid versetzt. Nach 10 min wird die Lösung mit 250 ml Ligroin verdünnt und kurze Zeit gerührt. Falls sich ein Bodensatz gebildet hat, wird dekantiert. Die Ligroinphase bleibt 24 h bei Raumtemp. stehen. Das Rohprodukt wird nach dem Trocknen aus Eisessig bzw. Essigsäure umkristallisiert. Farblose Kristalle; Schmp. 131–132°; Ausb. 3.0 g (27 % d.Th.). – C₉H₆O₄S (210.2) Ber. C 51.4 H 2.88 S 15.3 Gef. C 51.3 H 2.90 S 15.4; M⁺ 386 (ms). – IR (KBr): 3500–2200 (OH, Chel.), 1630 (C=O), 1015 cm⁻¹ (S=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.4–8.2 (m, 4H, arom.), 8.52 (s, 1H, H-2). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 118.8, 125.0, 126.4, 135.2 (d, C, arom.), 123.8 (s, C-4a), 131.1 (s, C-3), 156.0 (s, C-8a), 157.2 (d, C-2), 173.6 (s, C-4).

(4-Oxo-4H-[1]benzopyran-3-yl)-methylsulfinat (4a) und -ethylsulfinat (4b)

2.10 g (10 mmol) **3** werden in 5 ml Methanol bzw. Ethanol 15 min rückfließend erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren die entsprechenden Verbindungen analysenrein aus. **4a**: Farblose Nadeln, Schmp. 109°; Ausb. 1.4 g (63 % d.Th.). – C₁₀H₈O₄S (224.2) Ber. C 53.4 H 3.6 S 14.3 Gef. C 53.7 H 3.4 S 14.2; M⁺ 224 (ms). – IR (KBr): 1645 (C=O), 1115 cm⁻¹ (S=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.6 (s, 3H, OCH₃), 7.4–8.2 (m, 4H, arom.), 8.56 (s, 1H, H-2). – **4b**: Farblose Nadeln; Schmp. 85°; Ausb. 1.2 g (50 % d.Th.). – C₁₁H₁₀O₄S (238.3) Ber. C 55.5 H 4.23 S 13.5 Gef. 55.3 H 4.13 S 13.3; M⁺ 238 (ms). – IR (KBr): 1645 (C=O), 1115 cm⁻¹ (S=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.22 (t, 3H, -CH₃), 4.03 (q, 2H, -CH₂), 7.4–8.2 (m, 4H, arom.), 8.57 (s, 1H, H-2).

4-Oxo-4H-[1]benzopyran-3-sulfonsäure (5)

3.0 g (14.3 mmol) **3** werden in 30 ml Dioxan gelöst. Diese Lösung läßt man bei Raumtemp. mit 2.5 g (14.3 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 30 ml Chloroform reagieren. Das anfallende Rohprodukt wird aus Dioxan umkristallisiert. Farblose Kristalle; Schmp. 219°; Ausb. 2.5 g (78 % d.Th.). – C₉H₆O₅S (226.2) Ber. C 47.8 H 2.67 S 14.2 Gef. C 48.0 H 2.8 S 14.1; M⁺ 226 (ms). – IR (KBr): 3500–2500 (OH, Chel.), 1645 (C=O), 1200, 1050 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.3–8.2 (m, 4H, arom.), 8.58 (s, 1H, H-2). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 118.6, 125.5, 125.8, 134.4 (d, C, arom.), 124.8 (s, C-4a), 130.0 (s, C-3), 155.9 (s, C-8a), 156.4 (d, C-2), 172.8 (s, C-4).

Literatur

** Teil der geplanten Dissertation G. Berthold, FU Berlin.

- 1 B. Föhlisch, Chem. Ber. 104, 348 (1971).
- 2 F. Eiden und C. Herdeis, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 573 (1977).
- 3 J.M. Goldmann, J. Org. Chem. 34, 3285 (1969).
- 4 E. Cone, R. Garner und W. Hayes, J. Org. Chem. 37, 4436 (1972).