

Friedhelm Korte und Gregor Weisgerber<sup>1)</sup>

Acyl-lacton-Umlagerung, XXXIX<sup>2)</sup>

## Umlagerung von $\alpha$ -Acyl-thiol-lactonen in Ammoniak und Aminen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 2. November 1966)

$\alpha$ -Acyl-thiol-lactone (**1**) reagieren unter Umlagerung mit Ammoniak und Aminen je nach Reaktionsbedingungen zu den cyclischen Carbonsäureamiden **3** bzw. **4**. Aus diesen erhält man durch Abspaltung von Wasser oder Amin die ungesättigten Carbonsäureamide **6**.

$\alpha$ -Acyl-lactone und -thiol-lactone können mit Ammoniak und Aminen auf zwei verschiedene Arten reagieren: A) Bildung von  $\alpha$ -Aminomethylen-lactonen und -thiol-lactonen, B) ammonolytische Ringöffnung und Umlagerung zu sauerstoff- oder schwefelhaltigen Heterocyclen.

Wie gezeigt wurde<sup>2)</sup>, reagieren  $\alpha$ -Acyl-lactone vorwiegend nach Weg A).  $\alpha$ -Acyl-thiol-lactone reagieren wegen der leichteren Solvolyse des Thiol-lacton-Ringes mit Ammoniak und Aminen außerdem nach Weg B). Während die protonenkatalysierte Solvolyse<sup>3-5)</sup> von **1a–c** unter Wasserabspaltung zu substituierten 4.5-Dihydrothiophenen bzw. 5.6-Dihydro-4*H*-thiopyranen führt, erhält man bei der Aminolyse Tetrahydrothiophene bzw. Tetrahydrothiopyrane.

Je nach Reaktionsbedingungen lassen sich 2-Hydroxy- oder 2-Amino-tetrahydrothiophene bzw. -tetrahydrothiopyrane (**3a–e** bzw. **4a–d**) darstellen. **3** erhält man in flüssigem Ammoniak bei  $-70^\circ$  bis  $-50^\circ$  oder mit Äthanol, Ammoniak bzw. mit Benzylamin bei  $0^\circ$ , **4** bildet sich bei längerer Einwirkung von konz. wäßr. Ammoniak bei Raumtemperatur oder von Benzylamin in siedendem Chloroform.

Die Ringöffnung der  $\alpha$ -Acyl-thiol-lactone (**1a–c**) führt zunächst zu den  $\alpha$ -Acyl- $\omega$ -mercapto-valeriansäureamiden bzw. -buttersäureamiden **2a–e**, die dann unter Ringschluß zu den Halbmercaptolen **3a–e** weiterreagieren. **2** und **3** können auf Grund der UV- und IR-Spektren unterschieden werden:

Im UV-Spektrum müssen die Mercaptane **2a–e** wegen des konjugierten Systems der Enolform bei  $\lambda_{\max} > 220 \text{ m}\mu$  absorbieren. Bei den aus  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -thiol-valerolacton (**1b**) erhaltenen Säureamiden findet man keine solche langwellige Absorption.

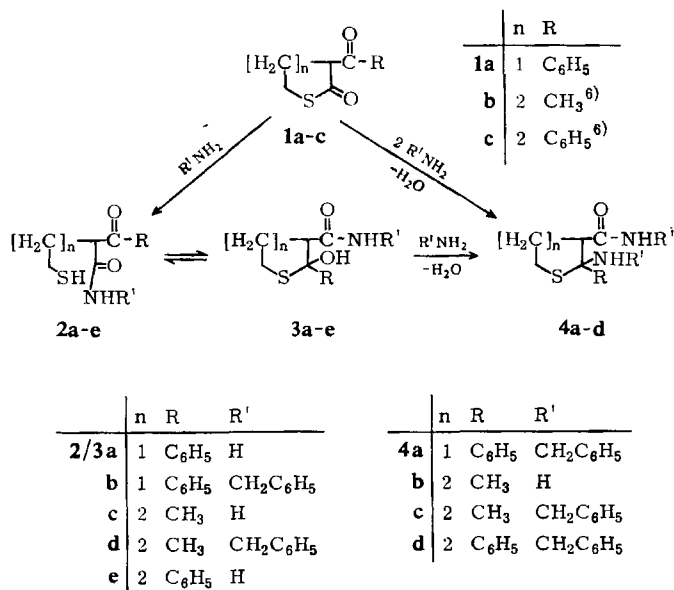
<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. G. Weisgerber, Univ. Bonn 1964.

<sup>2)</sup> XXXVIII. Mitteil.: F. Korte, H. Dürbeck und G. Weisgerber, Chem. Ber. 100, 1305 (1967), vorstehend.

<sup>3)</sup> F. Korte und K. H. Löhmer, Chem. Ber. 90, 1290 (1957).

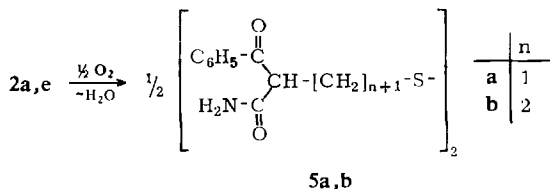
<sup>4)</sup> F. Korte und K. H. Löhmer, Chem. Ber. 91, 1397 (1958).

<sup>5)</sup> F. Korte und K. H. Büchel, Chem. Ber. 93, 1021 (1960).



Deshalb muß diesen die Struktur **3c, d** zugeordnet werden. Bei den aus  $\alpha$ -Benzoylthiol-lactonen (**1a, c**) entstandenen Amiden wird eine Absorption um 245 m $\mu$  (in Methanol) gemessen. **3a, b, e** stehen in Lösung also mit **2a, b, e** im Gleichgewicht. Da die IR-Spektren der kristallisierten Verbindungen in KBr weder Acylbanden bei 1690 (Benzoyl) bzw. 1710/cm (Acetyl) noch SH-Banden um 2550/cm aufweisen, liegen die Säureamide im festen Zustand ausschließlich in der cyclischen Halbmercaptolform (**3a–e**) vor. Die C=O-Amidbande liegt um 1650/cm, die scharfe und intensive OH-Bande bei 3400/cm (tert. OH).

Da die Benzoylverbindungen **2a, b, e** offenbar wesentlich schwerer Halbmercaptole bilden als die Acetylverbindungen **2c, d**, erhält man **3a, b, e** nur, wenn man während der Aminolyse den Luftsauerstoff ausschließt. Sonst tritt bevorzugt Oxydation zu Disulfiden (**5a, b**) ein.

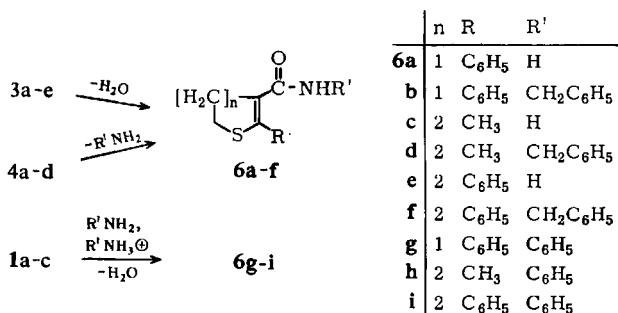


Durch azeotrope Destillation mit Benzol und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure spalten die cyclischen Halbmercaptole **3a–e** leicht Wasser ab und gehen in die ungesättigten Carbonsäureamide **6a–e** über. Diese Wasserabspaltung beobachtet

<sup>6)</sup> F. Korte und F. F. Wiese, Chem. Ber. **97**, 1963 (1964).

man auch bei der Aufnahme der Massenspektren \*) von 3a–e. Statt der Molekül-Ionen werden als höchste Massenzahlen die um 18 Masseneinheiten kleineren Bruchstücke gefunden.

Die 4.5-Dihydro-thiophen- und 5.6-Dihydro-4H-thiopyran-Derivate 6b, c, d, f können auch aus den Carbonsäureamiden 4a–d durch Abspaltung der Aminogruppe mit äthanolischer Salzsäure dargestellt werden. Weitere Beispiele dieser Substanzklasse (6g–i) sind direkt aus den  $\alpha$ -Acyl-thiol-lactonen (1a–c) durch Umsetzung mit Amin und Aminhydrochlorid bei höherer Temperatur erhältlich.



Die beschriebenen Reaktionen ermöglichen es, auf einfache Weise die 3-Carbonsäureamide von 2-Hydroxy- oder 2-Amino-tetrahydrothiophenen und -tetrahydrothiopyranen sowie von 4.5-Dihydro-thiophenen und 5.6-Dihydro-4H-thiopyranen darzustellen.

Herrn Dr. H. Wamhoff danken wir für Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden in Methanol mit einem Cary-14-Spektrophotometer, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrographen, Modell 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit) gemessen. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Labor A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr.

*$\alpha$ -Benzoyl- $\gamma$ -thiolbutyrolacton (1a)*: Darstellung analog Korte und Büchel<sup>5</sup>) durch Esterkondensation. Ausb. 55% Öl, Siedebereich 110–180°/0.01 Torr, aus dem  *$\alpha$ -[Tetrahydrothienyliden-(2)]- $\gamma$ -thiolbutyrolacton* („Di-thiabutolacton“<sup>5</sup>) als Nebenprodukt auskristallisiert. Der flüssige Anteil wird nochmals destilliert. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank wird 1a fest und kann aus Methanol umkristallisiert werden. Farbl. Kristalle vom Schmp. 57°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 283, 246 m $\mu$  (3.31, 4.25).

IR: (KBr):  $\nu_{C=O}$ (Keton) 1685,  $\nu_{C=O}$ (Thiol-lacton) 1665,  $\nu_{C=C}$  1585, 1565/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (206.3) Ber. C 64.04 H 4.88 S 15.54 Gef. C 64.05 H 4.79 S 15.49

*2-Hydroxy-2-phenyl-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-amid (3a)*: 200 ccm Äthanol (99%) werden bei 0° mit Ammoniak gesättigt und 10.3 g (50 mMol) 1a unter öfterem Umschütteln darin gelöst. Das Gefäß wird mit Stickstoff gespült und fest verschlossen bei 0° aufbewahrt.

\*) Herrn Dr. H. Weitkamp, Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m b H, Schloß Birlinghoven, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Nach 5 Tagen wird der Alkohol i. Vak. abdestilliert und der schmierige Rückstand mit wenig Äther verrieben. Er kristallisiert durch, wird nach kurzem Stehenlassen abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 9.1 g (82%). Aus Ligroin/Aceton farblos. Kristalle vom Schmp. 125–126°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 245, 204 m $\mu$  (3.43, 4.13).

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH/NH}_2/\text{NH}}$  3460, 3330–3180,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1675,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1595, 1480/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  (223.3) Ber. C 59.17 H 5.87 N 6.27 S 14.36

Gef. C 59.86 H 5.94 N 6.37 S 14.76

**2-Hydroxy-2-phenyl-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-benzylamid (3b)**: 10.3 g (50 mMol) **1a** in 200 ccm Äther werden bei 0° unter Schütteln mit 5.5 g Benzylamin und 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Das Gefäß wird mit Stickstoff gespült und fest verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt, bis die Kristallisation beendet ist (bis zu 2 Wochen), die grünlich-weiße Masse abgesaugt, mit wenig kaltem Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 8.8 g (56%). Zur Umkristallisation wird die Substanz in heißem Methanol gelöst und in der Siedehitze bis zur Trübung mit heißem Wasser versetzt. Nach beendeter Kristallisation wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Farblos. Kristalle vom Schmp. 87–88°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 243, 206 m $\mu$  (3.40, 4.32).

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH/NH}}$  3340, 3130,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1635,  $\delta_{\text{NH}}$  (Amid) 1545,  $\nu_{\text{C-C}}$  (arom.) 1600, 1485/cm.  $\text{CCl}_4$ :  $\nu_{\text{OH/NH}}$  3590, 3440,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1660,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1485/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  (313.4) Ber. C 68.99 H 6.11 N 4.47 S 10.23

Gef. C 68.78 H 5.91 N 4.38 S 10.25

**2-Hydroxy-2-methyl-tetrahydrothiopyran-carbonsäure-(3)-amid (3c)**: In 50 ccm flüssiges Ammoniak, das in einem Methanol/Trockeneis-Kühlbad auf –70 bis –50° gehalten wird, gibt man 15.8 g (100 mMol)  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -thiolvalerolacton (**1b**). Das Gefäß wird mit einem KOH-Trockenrohr verschlossen. Nach 2 Tagen gießt man die Flüssigkeit vorsichtig in 100 ccm Äther und kocht kurz unter Rückfluß auf. Im Kühlschrank kristallisiert das Reaktionsprodukt. Es wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Ausb. 14.9 g (85%). Aus Aceton farblos. Kristalle vom Schmp. 117–118°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 206 m $\mu$  (3.13).

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH/NH}_2/\text{NH}}$  3380, 3170,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1655/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$  (175.3) Ber. C 47.96 H 7.47 N 7.99 O 18.25 S 18.29

Gef. C 47.40 H 7.21 N 7.87 O 18.87 S 18.14

**2-Hydroxy-2-methyl-tetrahydrothiopyran-carbonsäure-(3)-benzylamid (3d)**: Zu 15.8 g (100 mMol) **1b** in 250 ccm Äther werden unter Eiskühlung 11.0 g Benzylamin und 1 Tropfen konz. Salzsäure gegeben. Im Kühlschrank fällt über Nacht ein farblos Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 22.0 g (83%). Aus Aceton/Ligroin farblos. Kristalle vom Schmp. 97–99°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 204 m $\mu$  (4.14).

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH/NH}}$  3360, 3180,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1630,  $\delta_{\text{NH}}$  (Amid) 1540,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1600, 1490/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$  (265.4) Ber. C 63.36 H 7.22 N 5.28 S 12.08

Gef. C 63.93 H 7.00 N 5.20 S 12.33

**2-Hydroxy-2-phenyl-tetrahydrothiopyran-carbonsäure-(3)-amid (3e)**: Darstellung wie **3c** aus 11.0 g  $\alpha$ -Benzoyl- $\delta$ -thiolvalerolacton (**1c**) in flüssigem Ammoniak. Man leitet dabei durch eine Kapillare langsam trockenen Stickstoff in das Reaktionsgefäß. Nach 2 Tagen wird in Äther gegossen, kurz zum Rückfluß erhitzt, das Festprodukt sofort abgesaugt und mit Äther ge-

waschen. Ausb. 8.6 g (73 %) farbloses Pulver. Aus heißem Wasser oder durch Lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther farbl. Kristalle vom Schmp. 147–148°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 244, 206 m $\mu$  (3.34, 4.05).

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH/NH}_2/\text{NH}}$  3405, 3300–3075,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1640,  $\delta_{\text{NH}_2}$  (Amid) 1575,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1485/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$  (237.3) Ber. C 60.74 H 6.37 N 5.90 S 13.51

Gef. C 61.3 H 6.4 N 5.8 S 13.6

Mol.-Gew. 219 (=237–18) (massenspektroskop.)

*Bis-[4-benzoyl-4-carbamoyl-butyl]-disulfid (5b)*: 22.0 g (100 mMol) **1c** werden in 300 ccm bei 0° mit *Ammoniak* gesätt. Äthanol gelöst und die Lösung locker verschlossen bei Raumtemp. unter öfterem Umschütteln aufbewahrt. Nach einigen Tagen beginnt die Kristallisation. Man erhält 22.4 g (95 %) einer farblosen Substanz, löst sie in der Wärme in wenig Dimethylformamid und setzt nach Filtration die 5fache Menge heißes Methanol zu. Farbl. Kristalle vom Schmp. 194°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 280, 245, 203 m $\mu$  (3.01, 4.12, 4.23).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}_2/\text{NH}}$  3410, 3175,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Keton) 1675,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1645,  $\nu_{\text{C=C}}$  (aliph., arom.) 1595, 1580/cm.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  (472.6) Ber. C 60.99 H 5.97 N 5.63 S 13.57

Gef. C 60.80 H 5.89 N 6.5 S 13.7

*2-Benzylamino-2-phenyl-tetrahydrothiophen-carbonsäure-(3)-benzylamid (4a)*: 100 mMol (20.6 g) **1a** und 200 mMol *Benzylamin* (21.5 g) in 250–300 ccm Chloroform werden 2 Tage zum Rückfluß erhitzt. Dann wird filtriert, das Chloroform i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit Äther (50–100 ccm) aufgekocht. Im Kühlschrank kristallisiert ein farbloses Produkt aus, das abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Ausb. 12.0 g (30 %). Aus *Ligroin*/Aceton farbl. Kristalle vom Schmp. 141°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 206 m $\mu$  (4.48).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}}$  3330, 3310,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1635,  $\delta_{\text{NH}}$  1540,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1600, 1580, 1485/cm.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$  (402.6) Ber. C 74.59 H 6.51 N 6.97 S 7.97

Gef. C 74.40 H 6.23 N 7.0 S 8.4

*2-Amino-2-methyl-tetrahydrothiopyran-carbonsäure-(3)-amid (4b)*: 15.8 g (100 mMol) **1b** werden mit 400 ccm konz. wäßr. *Ammoniak* geschüttelt, bis eine homogene Phase entstanden ist. Dann wird die Lösung gut verschlossen 4 Tage stehengelassen, anschließend die *Ammoniak*-lösung i. Vak. abdestilliert, der feste Rückstand kurz mit Äther aufgekocht, abgesaugt und an der Luft getrocknet. Ausb. 16.7 g (96 %). Aus viel *Ligroin* zweimal umkristallisiert, farbl. Kristalle vom Schmp. 113–115°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 204 m $\mu$  (3.35).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}_2/\text{NH}}$  3350, 3300, 3140,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1650/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$  (174.3) Ber. C 48.24 H 8.10 N 16.07 S 18.40

Gef. C 48.59 H 8.14 N 16.0 S 18.4

*2-Benzylamino-2-methyl-tetrahydrothiopyran-carbonsäure-(3)-benzylamid (4c)*: Darstellung wie **4a** aus 15.8 g **1b**. Ausb. 19.0 g (54 %). Beim Einengen der Mutterlauge erhält man noch 10.5 g (30 %) weniger reines Produkt. Aus *Petroläther*/Benzol farbl. Pulver vom Schmp. 95°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 206 m $\mu$  (4.42).

IR: (KBr):  $\nu_{\text{NH}}$  3285,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1615,  $\delta_{\text{NH}}$  1535,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1490/cm.  $\text{CCl}_4$ :  $\nu_{\text{NH}}$  3445, 3250,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1660,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1490/cm.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}$  (354.5) Ber. C 71.15 H 7.40 N 7.90 S 9.04

Gef. C 71.21 H 7.38 N 7.90 S 9.37

**2-Benzylamino-2-phenyl-tetrahydrothiopyran-carbonsäure-(3)-benzylamid (4d):** Darstellung wie **4a** aus 22.0 g **1c**. Ausb. 21.0 g (50%). Aus der Mutterlauge erhält man noch 12.0 g (29%) weniger reines Produkt. Aus Ligroin farbl. Pulver vom Schmp. 133–134°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 207 m $\mu$  (4.45).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}}$  3310, 3275,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1615,  $\delta_{\text{NH}}$  1525,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1485/cm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OS}$  (416.6) Ber. C 74.96 H 6.78 N 6.73 S 7.70

Gef. C 74.99 H 6.60 N 6.69 S 7.57

**6a–e** durch Wasserabspaltung aus den Carbonsäureamiden **3a–e**: 1–5 g **3a–e** werden in 200 ccm Benzol unter Zusatz einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht (5–12 Std.). Nach Filtration wird das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin/Aceton umkristallisiert. Ausb. 80–90%.

**2-Phenyl-4.5-dihydro-thiophen-carbonsäure-(3)-amid (6a):** Darstellung aus **3a**. Beim Abkühlen fällt aus der benzolischen Lösung ein weißer Kristallbrei aus. Aus Benzol farbl. Kristalle, Schmp. 202°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 302, 230 m $\mu$  (3.83, 4.10).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}_2/\text{NH}}$  3360, 3155,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1630,  $\nu_{\text{C=C}}$  (aliph.) 1605,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1585, 1480/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOS}$  (205.3) Ber. C 64.35 H 5.40 N 6.83 S 15.66

Gef. C 64.41 H 5.12 N 6.57 S 16.02

**2-Phenyl-4.5-dihydro-thiophen-carbonsäure-(3)-benzylamid (6b):** Darstellung wie oben aus **3b**. Farbl. Kristalle aus Ligroin/Aceton vom Schmp. 120–121°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 302, 231 m $\mu$  (3.84, 4.17).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}}$  3305,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1615,  $\delta_{\text{NH}}$  (Amid) 1525,  $\nu_{\text{C=C}}$  (aliph.) 1585,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom.) 1480/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NOS}$  (295.4) Ber. C 73.19 H 5.81 N 4.74 S 10.86

Gef. C 73.23 H 5.90 N 4.58 S 10.92

**2-Methyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)-amid (6c):** Darstellung wie oben aus **3c**. Farbl. Kristalle vom Schmp. 191°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 267, 205 m $\mu$  (3.84, 3.69).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}_2/\text{NH}}$  3355, 3170,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1640,  $\delta_{\text{NH}_2}$  (Amid) 1590,  $\nu_{\text{C=C}}$  (aliph.) 1620/cm.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NOS}$  (157.3) Ber. C 53.45 H 7.05 N 8.91 S 20.43

Gef. C 53.61 H 6.88 N 8.53 S 20.70

Mol.-Gew. 157 (massenspektroskop.)

Die Substanz ist mit einer aus 2-Methyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)<sup>5</sup> erhaltenen identisch.

**2-Methyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)-benzylamid (6d):** Darstellung wie oben aus **3d**. Farbl. Kristalle vom Schmp. 117°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 263, 207 m $\mu$  (3.93, 4.23).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}}$  3275,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1620,  $\delta_{\text{NH}}$  (Amid) 1520,  $\nu_{\text{C=C}}$  1600/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOS}$  (247.4) Ber. C 67.97 H 6.93 N 5.67 S 12.96

Gef. C 68.66 H 6.87 N 5.71 S 13.43

**2-Phenyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)-amid (6e):** Darstellung wie oben aus **3e**. Reaktionszeit 1–2 Tage. Aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten eine weiße Masse aus. Diese wird aus Ligroin/Benzol umkristallisiert. Schmp. 188°.

UV:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 282, 222 m $\mu$  (3.79, 4.08).

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}_2/\text{NH}}$  3405, 3170,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1620,  $\nu_{\text{C=C}}$  1595/cm.  $\text{CHCl}_3$ :  $\nu_{\text{NH}_2/\text{NH}}$  3530, 3400,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1650,  $\nu_{\text{C=C}}$  1575/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NOS}$  (219.3) Ber. C 65.72 H 5.98 N 6.39 S 14.62  
Gef. C 65.76 H 5.79 N 6.17 S 14.64

**6b, c, d, f** durch Abspaltung der Aminogruppe aus den Carbonsäureamiden **4a–d**: Zu einer Lösung von 1–2 g **4a–d** in 50 ccm  $\text{CHCl}_3$  wird unter Rühren und Kühlung ein Überschuß an konz. äthanol. Chlorwasserstoff gegeben. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemp. stehen und extrahiert das Aminhydrochlorid mit Wasser. Der Rückstand der organ. Phase (Ausb. 80–90% **6b, c, d, f**) wird aus Ligroin/Aceton umkristallisiert.

*2-Phenyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)-benzylamid (6f)*: Darstellung aus **4d**. Farbl. Kristalle vom Schmp. 100–101°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 281, 205 m $\mu$  (3.77, 4.41).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{NH}}$  3435,  $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\text{C=C}$  1635, 1495/cm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NOS}$  (309.4) Ber. C 73.76 H 6.19 N 4.53 S 10.36  
Gef. C 74.37 H 6.31 N 4.60 S 9.77

*2-Phenyl-4.5-dihydro-thiophen-carbonsäure-(3)-anilid (6g)*: 10.3 g (50 mMol) **1a** werden mit molaren Mengen Anilin (4.7 g) und Anilinhydrochlorid (6.5 g) 1 Stde. auf 140° im Ölbad erhitzt. Dabei entweicht Wasser. Nach dem Erkalten wird die feste Masse mit verd. Salzsäure und Chloroform digeriert, bis alles gelöst ist. Die untere Schicht wird abgetrennt, mit  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft, zuletzt i. Vak. Der Rückstand wird mit wenig Äther aufgeköcht, abgesaugt und mit Äther/Petroläther gewaschen. Ausb. 42%. Aus Ligroin gelbliche Kristalle vom Schmp. 122–124°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 314, 238, 205 m $\mu$  (4.01, 4.23, 4.37).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{NH}}$  3405,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1650,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom., aliph.) 1595, 1495, 1408,  $\delta_{\text{NH}}$  (Amid) 1520/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NOS}$  (281.4) Ber. N 4.98 S 11.40 Gef. N 4.66 S 11.27

*2-Methyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)-anilid (6h)*: Darstellung wie oben aus **1b**. Ausb. 79%. Farbl. Kristalle vom Schmp. 151°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 272, 247 m $\mu$  (4.12, 4.24).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{NH}}$  3430, (3320),  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1675,  $\nu_{\text{C=C}}$  (aliph., arom.) 1590, 1495/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOS}$  (233.3) Ber. N 6.01 S 13.74 Gef. N 5.93 S 13.73

*2-Phenyl-5.6-dihydro-4H-thiopyran-carbonsäure-(3)-anilid (6i)*: Darstellung wie oben aus **1c**. Ausb. 64%. Farbl. Kristalle vom Schmp. 120°.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 289, 231, 206 m $\mu$  (3.99, 4.26, 4.42).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{NH}}$  3420,  $\nu_{\text{C=O}}$  (Amid) 1655,  $\nu_{\text{C=C}}$  (arom., aliph.) 1590, 1495, 1480,  $\delta_{\text{NH}}$  (Amid) 1510/cm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NOS}$  (295.4) Ber. C 73.19 H 5.81 N 4.74 S 10.86  
Gef. C 73.11 H 5.78 N 4.89 S 10.66

[464/66]