

Alexander Schönberg und Renata von Ardenne

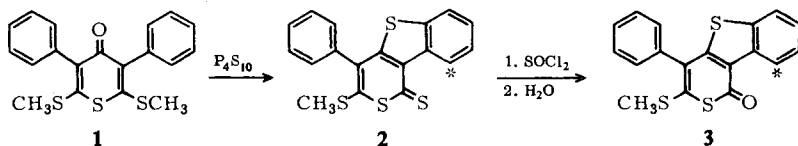
Organische Schwefelverbindungen, LII¹⁾

Bildung von Thionaphthenderivaten aus 1-Thio- α - bzw. - γ -pyronen. Darstellung von α -Pyronen aus γ -Pyronen

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 21. Juli 1967)

2.6-Bis-methylmercapto-3.5-diphenyl-1.4-dithio- γ -pyron (**4**) läßt sich pyrolytisch in das 1.2-Dithio- α -pyron-Derivat **2** überführen. Ebenfalls durch Pyrolyse wird aus 4-Hydroxy-6-mercapto-3.5-diphenyl-1.2-dithio- α -pyron (**7**) das Bis-thionaphthen-Derivat **8** erhalten. **2** wird auch aus **1** durch Erhitzen mit P_4S_{10} gebildet. Die Übergänge sind im Schema S. 359 zusammengefaßt. Für diese Reaktionen wird ein Mechanismus diskutiert, welcher sie nicht nur mit den schon bekannten Übergängen von 1-Thio-chromonen in 1-Thio-cumarine bzw. mit dem Übergang von Dithiochromonen in Dithiocumarine verknüpft, sondern auch mit zahlreichen anderen Reaktionen, die im Abschnitt „Diskussion der Umlagerungen“ zusammengefaßt sind (vgl. A \rightarrow Zc).

Wird das farblose **1**²⁾ mit P_4S_{10} in siedendem Xylol behandelt, so erhält man ein sauerstofffreies Produkt, das ein Schwefelatom mehr, ein Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatome weniger enthält als das Ausgangsprodukt. Wir geben dieser Verbindung die Formel **2**.



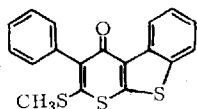
Sie stützt sich auf die rote Farbe³⁾ und auf den Nachweis einer CH_3 -Gruppe durch das NMR-Spektrum ($\delta = 2.55$ ppm). Dieses zeigt weiter ein Multipllett ($\delta = 7.30$ bis 7.70 ppm) für 8 aromatische Protonen sowie ein Multipllett für ein stark zu höheren δ -Werten verschobenes aromatisches Proton ($\delta_{\text{Zentrum}} = 9.88$ ppm) (dieses Proton ist in der Formel gekennzeichnet). Weiter wird die Formel **2** gestützt durch das Verhalten der entsprechenden Oxoverbindung, welcher wir die Formel **3** zuschreiben.

¹⁾ LI. Mitteil.: A. Schönberg und R. von Ardenne, Chem. Ber. 101, 346 (1968), vorstehend.

²⁾ H. Apitzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2888 (1905). Zum Strukturbeweis für diese Verbindung vgl. die vorstehende Arbeit.

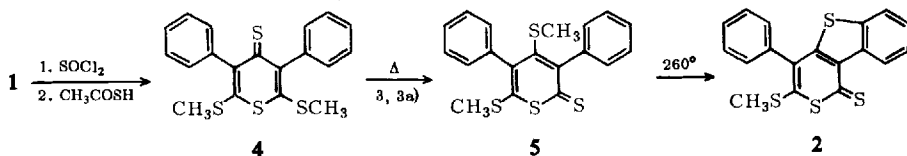
³⁾ A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] 1946, 604.

3 wird erhalten durch Überführung der Thiongruppe von 2 in die Ketogruppe durch Behandlung mit Thionylchlorid und anschließend mit Wasser (vgl. Schema (2) der vorstehenden Arbeit). 3 ist beständig gegen Oxalylchlorid; läge das nebenstehende Isomere — ein γ -Pyrone — vor, so wäre dieses nicht zu erwarten⁴⁾. Die Konstitution von 3 stützt sich auf den Nachweis der Methylgruppe und der aromatischen Protonensignale (8 + 1, s.o.) im NMR-Spektrum, sowie der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum bei 1618/cm. Die Verbindung 3 ist gelb⁵⁾, ein weiterer Hinweis darauf, daß die rote Farbe von 2, wie oben angenommen, mit der Gruppe $-\text{S}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{S}$ ursächlich zu verknüpfen ist.



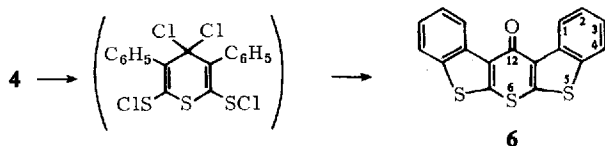
Bildung von 2 durch Pyrolyse des 1,4-Dithio- γ -pyron-Derivates 4

Ein weiterer Weg zu 2 ist die Thermolyse von 2,6-Bis-methylmercapto-3,5-diphenyl-1,4-dithio- γ -pyron (4) bei 260°:



Die Konstitution von 4 stützt sich neben der Synthese^{3,4)} auf die violette Farbe und auf das NMR-Spektrum. Dieses zeigt zwei Resonanzen: ein Singulett bei $\delta = 2.47$ ppm und ein Multipllett zwischen $\delta = 7.03$ und 7.50 ppm im Verhältnis 3 : 5.

Wird 4 mit Thionylchlorid und darauf mit Wasser behandelt, so bildet sich das schon früher von uns auf drei verschiedenen Wegen erhaltene Produkt 6^{5a)}. Möglicherweise wird dabei die Zwischenstufe eines Sulfenylchlorids durchlaufen:



3a) Nach Einreichung dieser Mitteilung erschien eine Arbeit von *H. J. Teague* und *W. P. Tucker*, *J. org. Chemistry* **32**, 3140 (1967) (Oktoberheft), in welcher die thermische Isomerisierung $4 \rightarrow 5$ bestätigt wurde. Dort ist auch ein Übergang analog $5 \rightarrow 2$ beschrieben: Ausgangsmaterial war das 2,6-Bis-isopropylmercapto-3,5-diphenyl-1,4-dithio- γ -pyron, das Diisopropylanaloge von 4.

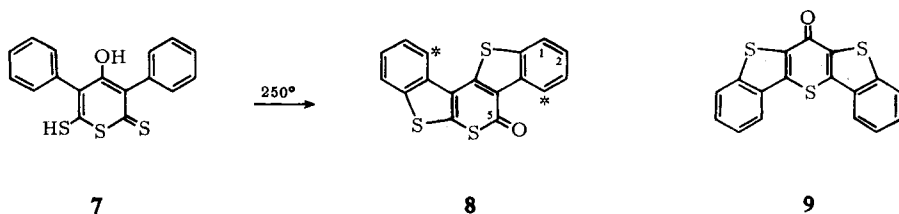
4) Vgl. vorstehende Mitteilung¹⁾.

5) Über die Farbe der Kristalle von Verb. mit der Struktur der 1-Thio- α - und der 1-Thio- γ -pyrone, die in dieser und der vorstehenden Mitteilung besprochen werden, läßt sich folgende Feststellung treffen: 1-Thio- α -pyrone sind gelb, z. B. 3 und 8 in dieser sowie 11, 12 und 13 in der vorstehenden Mitteil. (vgl. dort Tab. 3). Dagegen sind 1-Thio- γ -pyrone farblos, z. B. 1 (identisch mit 10 in der vorstehenden Arbeit), 6 und 9⁷⁾ in dieser Mitteilung. Hinsichtlich weiterer farbloser 1-Thio- γ -pyrone vgl. l. c.^{5a)} sowie *A. Schönberg* und *R. von Ardenne*, *Chem. Ber.* **99**, 3327 (1966).

5a) *A. Schönberg* und *R. von Ardenne*, *Chem. Ber.* **99**, 3316 (1966).

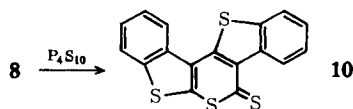
Pyrolyse von 4-Hydroxy-6-mercapto-3,5-diphenyl-1,2-dithio- α -pyron (7)

Wird 7 in einem Reagenzglas unter Stickstoff 30 Min. in ein Heizbad von 250° getaucht (schnelle Pyrolyse), so wird eine dunkle Schmelze erhalten, die beim Erkalten erstarrt⁶⁾. Aus ihr wird durch Digerieren mit Aceton ein gelbes Produkt erhalten, für das die Konstitution 8 vorgeschlagen wird. Das Produkt ist verschieden von den Isomeren 6 und dem von Schmidt erhaltenen Produkt 9⁷⁾.



Die Konstitution von 8 stützt sich auf das Molekulargewicht (Massenspektrum) sowie auf das Bruchstück⁸⁾ m/e 296 (Molekular-Ion – CO: 324 – 28); das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett für 6 aromatische Protonen bei $\delta = 7.5\text{--}8.1$ ppm sowie zwei weitere Multipletts für 2 zu größeren δ -Werten verschobene aromatische Protonen bei $\delta_{\text{Zentrum}} = 8.5$ und 9.0 ppm. Die Lage der C=O-Bande bei 1617/cm entspricht derjenigen von anderen 1-Thio- α -pyronen.

Wird 8 mit Thionylchlorid behandelt, so tritt, wie man es bei einem 1-Thio- α -pyron erwarten soll, keine Umsetzung ein (vgl. o.), jedoch läßt sich 8 nach der für α -Pyrone bekannten Methode der P_4S_{10} -Einwirkung (vgl. u. a. 1-Thio-cumarin + $P_4S_{10} \rightarrow$ Dithiocumarin⁹⁾) in 10 überführen.



10 als Dithio- α -pyron-Derivat läßt sich mit $SOCl_2$ in ein Produkt umwandeln, welches mit Wasser 8 liefert (vgl. Schema (3) der vorstehenden Arbeit).

Die in dieser Arbeit wiederholt angegebenen Umwandlungen sind im folgenden Schema zusammengefaßt.

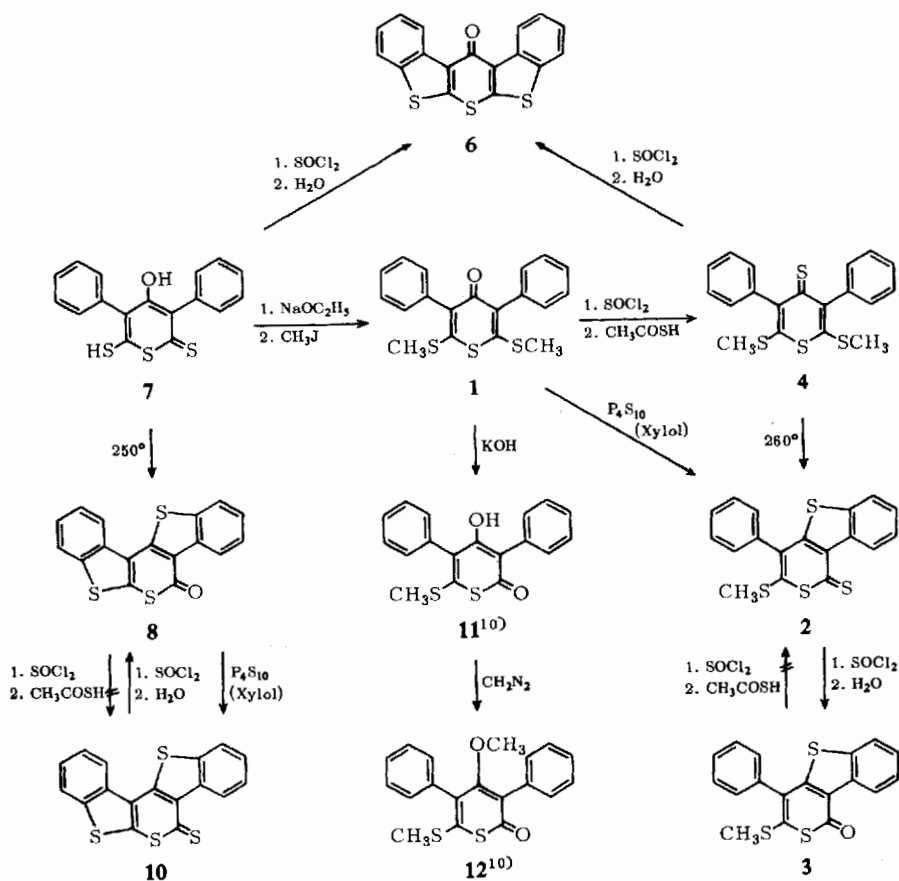
⁶⁾ Es wird darauf hingewiesen, daß bei langsamem Erhitzen aus 7 durch Schwefelwasserstoffabspaltung die Verbindung $C_{68}H_{40}O_4S_8$ entsteht; für die Konstitution s. l. c.^{5a)}.

⁷⁾ U. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **635**, 115 (1960).

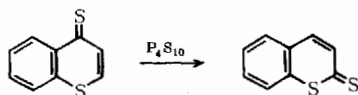
⁸⁾ Vgl. H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. Williams, *Structur Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry*, Vol. II, S. 254, Holden-Day, Inc., San Francisco, London, Amsterdam (1964).

⁹⁾ H. Simonis und A. Elias, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 763 (1916).

Zusammenfassendes Reaktionsschema

Verknüpfung des Überganges $1 \rightarrow 2$ mit bekannten Reaktionen

Der Übergang des 1-Thio- γ -pyrons **1** in das α -Dithio-pyrone-Derivat **2** mit Hilfe von P_4S_{10} läßt sich in Parallele setzen zu den von *Lozac'h*, *Legrand* und *Bignebat*¹¹⁾ durchgeführten Umlagerungen von Dithiochromon in Dithiocumarin mit Hilfe von P_4S_{10} :



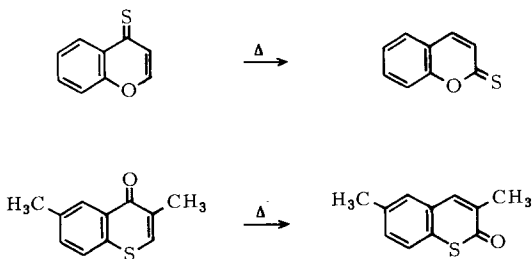
Der Unterschied zwischen obiger Reaktion und dem Übergang $1 \rightarrow 2$ besteht darin, daß es sich bei den Reaktionen der französischen Forscher um eine Isomerisierung

¹⁰⁾ Diese Verbindungen sind in der vorangehenden Arbeit beschrieben.

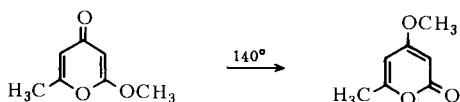
¹¹⁾ *N. Lozac'h, L. Legrand und N. Bignebat, Bull. Soc. chim. France 1964, 3247.*

sierung handelt, während bei der Umlagerung **1** → **2** die Abspaltung einer Methylgruppe und eines aromatischen Wasserstoffatoms stattfindet. Der Übergang **1** → **2** verläuft über **5**, was die Analogie zu der *Lozac'h*schen Reaktion verstärkt.

Die pyrolytische Umlagerung von **4** in **2** findet ihre Parallele in der thermischen Umlagerung von 4-Thio-chromonen in 2-Thio-cumarine¹²⁾ sowie von 1-Thio-chromonen in 1-Thio-cumarine¹²⁾:



Da die Bildung von **2** bei der Behandlung von **4** über **5** verläuft, so läßt sie sich in Parallele setzen mit dem untenstehenden Übergang¹³⁾, welcher in 98 proz. Ausbeute erfolgt:



Diskussion des Mechanismus der Umlagerungen

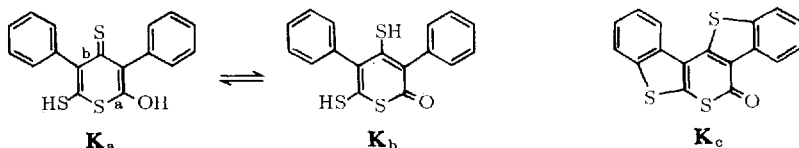
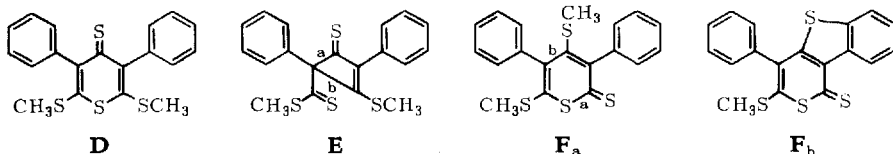
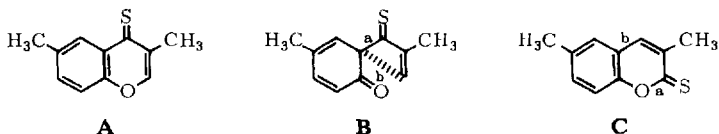
Eine Theorie bezüglich des Mechanismus der bei Gegenwart von P_4S_{10} durchgeführten Umlagerungen von Dithiochromonen in Dithiocumarine¹¹⁾ und der thermischen Umlagerungen von 1-Thio-chromonen in 1-Thio-cumarine (s. o.) sowie von 4-Thio-chromonen in 2-Thio-cumarine (vgl. **A** → **C**¹⁴⁾), scheint nicht veröffentlicht zu sein. Es wird folgender Mechanismus zur Diskussion gestellt, der sinngemäß auch für die oben beschriebene thermische Umwandlung **D** → **F_b** und **G** → **K_c** Anwendung finden kann sowie als Teilmechanismus für die unten angegebenen Umlagerungen **L** – **Z_c**:

Nach dieser Auffassung verlaufen die Umlagerungen **A** → **C**, **D** → **F_b** und **G** → **K_b**, wenigstens *formal* über n -gliedrige Ringsysteme (vgl. **B**, **E** und **H**), während die Ausgangsverbindungen und die Endprodukte an Stelle solcher Ringsysteme $n + 2$ -gliedrige Heterocyclusen besitzen (hier: $n = 4$). Es scheint sich hier um ein Prinzip – im weiteren als $(n : n + 2)$ -Prinzip bezeichnet – zu handeln, welches von großer Anwendbarkeit ist, nicht nur bei Dunkel-, sondern auch bei Photoprozessen. Bei diesen sind

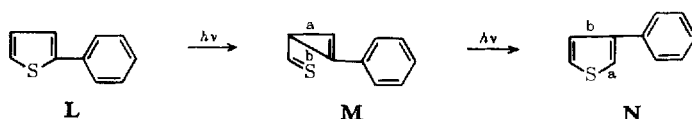
¹²⁾ L. Legrand und N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France **1958**, 954.

¹³⁾ P. Beak, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 863; das γ -Pyronderivat wurde 5 Min. in Gegenwart katalytischer Mengen 2,4-Dimethoxy-6-methyl-pyrylium-tetrafluorborat erhitzt.

¹⁴⁾ N. Lozac'h und J. Vialle in „The Chemistry of Organic Sulfur Compounds“, Bd. 2, S. 265, Pergamon Press, Oxford 1966.



vereinzelt schon Zwischenprodukte, die dem Prinzip genügen, angenommen und auch isoliert worden (vgl. **R**). Einige solcher Photoisomerisierungen, die dem $(n: n + 2)$ -Prinzip genügen, sind im folgenden zusammengefaßt.



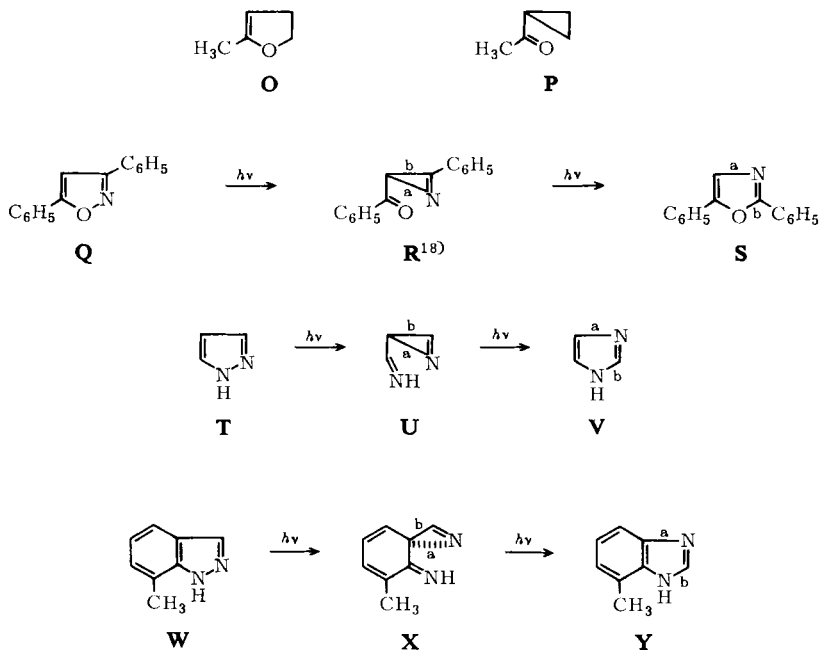
Die Formulierung **M** ist schon von *Wynberg*¹⁵⁾ für das Zwischenprodukt bei der Photoisomerisierung von 2-Phenyl-thiophen in 3-Phenyl-thiophen vorgeschlagen worden. Die Phenylgruppe bleibt während der Umlagerung an demselben Kohlenstoffatom haften, wie sich aus Arbeiten mit markiertem 2-Phenyl-thiophen ergab¹⁶⁾.

Der Übergang **L** → **M**, hypothetisch in Bezug auf **M**, kann in Parallele gesetzt werden zu der nachgewiesenen pyrolytischen Isomerisierung des 2-Methyl-4,5-dihydro-furans **O** in ein Cyclopropylketon **P**¹⁷⁾

¹⁵⁾ *H. Wynberg, R. Kellogg, H. van Driel und G. E. Beektrins, J. Amer. chem. Soc.* **88**, 5047 (1966).

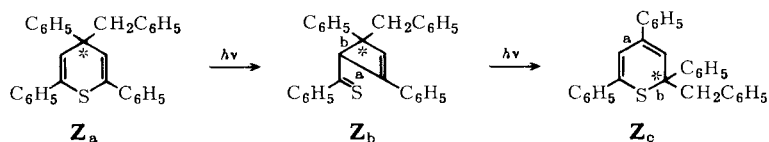
¹⁶⁾ *H. Wynberg und H. van Driel, Chem. Commun.* **1966**, 204.

¹⁷⁾ *P. de Majo, Molecular Rearrangements, S. 634, Interscience Publishers, New York 1963.*



Die photochemische Umlagerung des Pyrazols in Imidazol, **T** \rightarrow **V**, und von Indazolen in Benzimidazole, z.B. **W** \rightarrow **Y**, verdanken wir *Tiefenthaler*¹⁹⁾, welcher keine Zwischenprodukte formulierte.

Dimroth hat die Photoisomerisierung **Z_a** \rightarrow **Z_c** beschrieben^{20, 21)}.



Ein Mechanismus ist nicht angegeben. Abgesehen von einer Benzylwanderung ließe sich der Prozeß auch gemäß **Z_a** \rightarrow **Z_b** \rightarrow **Z_c** deuten. Nach diesem Schema bleibt die Benzylgruppe während der Umlagerung an ein und demselben Kohlenstoffatom (durch * gekennzeichnet). Durch Arbeiten mit markiertem **Z_a** ließe sich entscheiden, welche von den beiden Hypothesen die richtige ist.

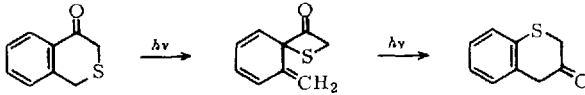
¹⁸⁾ *F. Ullman* und *B. Singh*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1844 (1966). Dort findet sich schon die Formulierung des isolierten Zwischenproduktes gemäß **R**.

¹⁹⁾ *H. Tiefenthaler*, *W. Dörscheln*, *H. Göth* und *H. Schmid*, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2999.

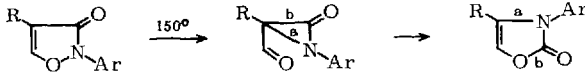
²⁰⁾ *K. Dimroth*, *K. Wolf* und *H. Kroke*, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 183 (1964).

²¹⁾ Das Sauerstoffanaloge von **Z_a** liefert bei der UV-Bestrahlung das Sauerstoffanaloge von **Z_c**.

Falls der Weg $Z_a \rightarrow Z_c$ richtig ist, könnte er mit der photochemischen Umlagerung von Isothiochromanon-(4) in Thiochromanon-(3) verglichen werden, der von den Entdeckern²²⁾ wie folgt formuliert wurde:



N-Aryl-isoxazolone-(3) lagern sich *thermisch* quantitativ in *N*-Aryl-oxazolone-(2) um²³⁾.



Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kofler-Block bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125, wenn nicht anders vermerkt, in KBr, die NMR-Spektren (ausgenommen **8**) in Deuteriochloroform im Varian A 60 oder HA 100 (innerer Standard: TMS) und die UV-Spektren mit dem Beckman-Recording-spectrophotometer DK 1 in Methylenchlorid gemessen.

2,6-Bis-methylmercapto-3,5-diphenyl-1,4-dithio- γ -pyron (4)³⁾: 3,0 g **2,6-Bis-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- γ -pyron (1)** wurden mit *Thionylchlorid* übergossen und 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Überschüss. SOCl_2 wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand in trockenem Benzol aufgenommen und mit 3–5 ccm *Thioessigsäure* 6 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach dem Einengen kristallisierten 1,5 g violette Nadeln, Schmp. 256° (aus Benzol/Petroläther).

NMR: SCH_3 s $\delta = 2,47$ ppm; arom. H m 7,03–7,50 (Protonenverhältnis 3 : 5).

12-Oxo-12H-bis[1]benzothiopheno[2,3-b:3',2'-e]thiopyran (6): 0,8 g **4** wurden 2 Stdn. mit SOCl_2 unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Thionylchlorids i. Vak. wurde das *Keto-chlorid* in Benzol suspendiert und nach Zugabe von *Wasser* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die organische Phase wurde abgetrennt und getrocknet. Aus Benzol/Petroläther 0,5 g farblose Nadeln, Schmp. 230° . Misch-Schmp. mit authent. Substanz^{5a)} ohne Depression, IR-Spektren übereinstimmend.

IR: ν_{CO} 1606/cm. UV: ν_{max} 30400 (Sch.; $\epsilon = 13000$), 32700 (25200), 34300 (26200), 37000 (15500), 43300/cm (30000).

3-Methylmercapto-1-thioxo-4-phenyl-1H-[1]benzothiopheno[3,2-c]thiopyran (2)

a) 3,0 g **4** wurden in einem Reagenzglas in ein vorgewärmtes Metallbad getaucht und dieses schnell auf 260° erhitzt. Nach 20 Min. ließ man die Schmelze außerhalb des Bades erkalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform herausgelöst, dieses verjagt und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1,0 g rote Nadeln, Schmp. 204 bis 206° .

b) 2,2 g **1** wurden in Xylol mit 10 g P_4S_{10} 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Xylol wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Al_2O_3 (Giulini, neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. 1,5 g rote Nadeln aus Benzol/Petroläther, Schmp. 209° . Misch-Schmp. mit der nach a) hergestellten Substanz ohne Depression.

NMR: SCH_3 s $\delta = 2,55$ ppm (3); arom. H m 7,30–7,70 (8), m δ_{Zentrum} 9,88 (1).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}_4$ (356,5) Ber. C 60,64 H 3,39 S 35,98 Gef. C 60,24 H 3,30 S 35,79

²²⁾ W. C. Lumma jr. und G. A. Berchtold, J. Amer. chem. Soc. **89**, 2761 (1967).

²³⁾ A. Gagneux und R. Götsche, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5451. (Nachtrag b. d. Korrr., 6. 11. 67).

3-Methylmercapto-1-oxo-4-phenyl-1H-[1]benzothiopheno[3.2-c]thiopyran (3): 1.0 g **2** wurden 4 Stdn. unter Rückfluß mit $SOCl_2$ erhitzt. Überschüss. Thionylchlorid wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand 1 Stde. mit Benzol und Wasser gekocht, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Aus Benzol/Petroläther 0.34 g tiefgelbe Nadeln, Schmp. 208–210°.

IR: ν_{CO} 1618/cm. UV: ν_{max} 25500 ($\epsilon = 11300$), 33000 (Sch.; 8700), 44000/cm (19300).

NMR: CH_3 s $\delta = 2.47$ ppm (3); arom. H m 7.30–7.70 (8), m $\delta_{Zentrum}$ 8.75 (1).

$C_{18}H_{12}OS_3$ (340.5) Ber. C 63.49 H 3.55 S 28.25 Gef. C 63.57 H 3.55 S 28.33

5-Oxo-5H-bis[1]benzothieno[2.3-b:2'.3'-d]thiopyran (8): 2.0 g *4-Hydroxy-6-mercapto-3.5-diphenyl-1.2-dithio-a-pyron (7)* wurden in einem Reagenzglas unter Stickstoff in ein Metallbad von 250–260° getaucht und 30 Min. bei dieser Temp. belassen. Nach dem Erkalten wurde die braune Schmelze mit Aceton digeriert. 0.45 g gelber Niederschlag wurden erhalten und aus Tetralin umkristallisiert. Schmp. 261–263°. Die Substanz läßt sich bei 250°/12 Torr unzersetzt sublimieren.

IR: ν_{CO} 1617/cm. UV: ν_{max} 42500 ($\epsilon = 106000$), 35500 (19200), 32000 (Sch.; 6750), 29600 (Sch.; 4150), 26250 (10000) und 25250/cm (Sch.; 8400).

NMR (in $AsCl_3$): arom. H m $\delta = 7.50$ –8.10 ppm, m $\delta_{Zentrum}$ 8.50, m $\delta_{Zentrum}$ 9.00 (6:1:1).

$C_{17}H_8OS_3$ (324.4) Ber. C 62.93 H 2.49 S 29.65 Gef. C 62.83 H 2.51 S 29.64

5-Thioxo-5H-bis[1]benzothieno[2.3-b:2'.3'-d]thiopyran (10): 0.2 g **8** wurden in Xylol mit 1.0 g P_4S_{10} 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde heiß vom Rückstand abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisierten bei -15° 0.3 g rote Kristalle. Sie wurden in CS_2 aufgekocht, abfiltriert und aus Xylol umkristallisiert, Schmp. 266–267°.

$C_{17}H_8S_4$ (340.5) Ber. C 59.96 H 2.37 S 37.72 Gef. C 60.07 H 2.37 S 37.02

[329/67]