

## Thermolyse von 5-chlorsubstituierten (2*Z*,4*Z*)-2,4-Pentadien-thiosäure-*S*-alkylestern zu 2*H*-Pyran-2-thionen und 2*H*-Thiopyran-2-onen

Alfred Roedig\* und Klaus Fleischmann

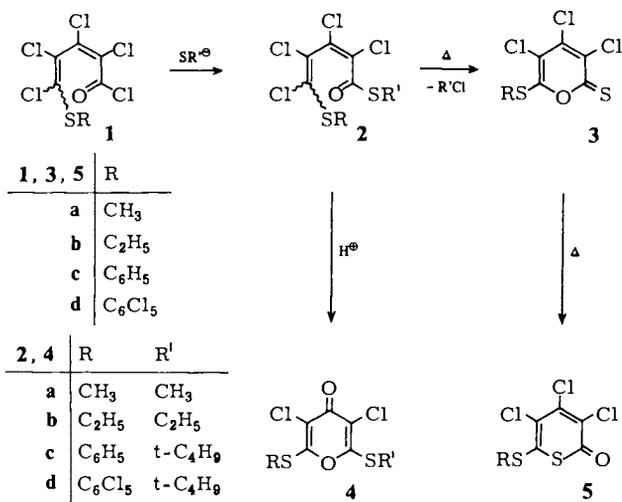
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 11. März 1981

### Thermolysis of 5-Chloro-substituted *S*-Alkyl (2*Z*,4*Z*)-2,4-Pentadienethioates to 2*H*-Pyran-2-thiones and 2*H*-Thiopyran-2-ones

The thioates **2c, d** are prepared from the corresponding acyl chlorides **1**. Thermolysis of **2c** at 77°C yields 2*H*-pyran-2-thione **3c** which at 110°C rearranges to 2*H*-thiopyran-2-one **5c**. At the same temperature **2d** gives only **3d**. In boiling acetic acid thermolysis **2** → **3** → **5** is competing with hydrolysis to 4*H*-pyran-4-one (**2** → **4**).

Im Rahmen einer früheren Untersuchung haben wir u. a. über die Thermolyse der Thioester **2a, b** berichtet, die unter Abspaltung von Alkylchlorid zu den 2*H*-Thiopyran-2-onen **5a** und **b** führt<sup>1)</sup>. Alkylthioester, die sich von **2** nur dadurch unterscheiden, daß sie am C-5 an Stelle der RS-Gruppe ein H-Atom oder einen Phenylsubstituenten tragen, liefern unter vergleichbaren Bedingungen 2*H*-Pyran-2-thione<sup>2)</sup>. In Anbetracht dessen ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Reaktion **2** → **5** in einem direkten Ringschluß vom Schwefel der Estergruppe aus besteht, wie er früher über ein Zwitterion für den Übergang von analog gebauten sek. Amiden zu 2(1*H*)-Pyridinonen vom Stickstoff aus postuliert wurde<sup>3)</sup>.



Wir können nun an Hand der aus den Säurechloriden **1c**, **d**<sup>4)</sup> dargestellten Thioester **2c**, **d** nachweisen, daß ihr Ringschluß vom Sauerstoff aus eingeleitet wird. In Tetrachlorkohlenstoff bei 77 °C verläuft die Thermolyse von **2c** mit Farbänderungen von Orangerot nach Gelb so langsam, daß das 2*H*-Pyran-2-thion **3c** als Zwischenprodukt isolierbar ist. Bei 110 °C in Toluol lagert es sich in das 2*H*-Thiopyran-2-on **5c** um, das bei dieser Temperatur auch direkt aus **2c** in 95proz. Ausbeute erhältlich ist. Die Isomeren **3c** und **5c** haben nahezu den gleichen Schmelzpunkt. Sie unterscheiden sich aber charakteristisch in der Farbe und den IR-Spektren.

In siedendem Eisessig tritt neben der Thermolyse die für das am C-5 monochlorsubstituierte Pentadienonsystem von **2c** typische Hydrolyse zum 4*H*-Pyran-4-on **4c** ein. Das Reaktionsgemisch läßt sich chromatographisch in 25% **3c**, 12% **5c** und 51% **4c** zerlegen.

Durch den C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>S-Substituenten wird die 2*H*-Pyran-2-thion-Umlagerung **3** → **5** im Vergleich zur C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S-Gruppe sehr erschwert. Das aus **2d** in Toluol bei 110 °C erhaltene Rohprodukt zeigt im IR-Spektrum eine ganz schwache für die Anwesenheit von **5d** sprechende C=O-Bande bei 1640 cm<sup>-1</sup>. Isoliert wurde aber nur **3d** und zwar in 81proz. Ausbeute.

Vom unsubstituierten 2*H*-Pyran-2-thion ist bekannt, daß es sich bei 150 °C über eine Thioketen- und eine Keten-Zwischenstufe in das 2*H*-Thiopyran-2-on umlagert<sup>5)</sup>. Dieser Mechanismus könnte auch für die Reaktion **3** → **5** zutreffen, nur muß dann die Isomerisierung der Zwischenstufen mit einer 1,5-RS-Gruppenwanderung an Stelle einer 1,5-Wasserstoffverschiebung verbunden sein. Wohl begründet erscheint auch das intermediäre Auftreten von Ketenen bei der Thermolyse von 5-halogensubstituierten (2*Z*, 4*Z*)-2,4-Pentadiensäuren und deren Alkylestern zu 2*H*-Pyran-2-onen<sup>6)</sup>. Analog könnte der Ringschluß **2** → **3** verlaufen. Dennoch dürfen diese Vorstellungen nicht vorbehaltlos auf die Reaktionen **2** → **3** und **3** → **5** übertragen werden, weil diese auch in Eisessig beobachtet werden. Oder sollten die polychlorsubstituierten Keten- und Thioketen-Zwischenstufen so stabil gegen das protische Solvens sein?

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 157 G. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian Gerät T 60.

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-*S*-*tert*-butylester (**2c**): Zu 5.00 g (13.8 mmol) **1c**<sup>4)</sup> in 100 ml absol. Ether werden bei 0 °C 1.25 g (13.8 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol und 1.39 g (13.8 mmol) Triethylamin in 100 ml absol. Ether getropft. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp., wäscht die Lösung nacheinander mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser und trocknet sie über MgSO<sub>4</sub>. Das beim Eindampfen i. Vak. verbleibende Öl wird an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.200–0.063) auf einer 4 × 50-cm-Säule mit Petrolether (30–50 °C)/Ether (10:1) chromatographisch gereinigt. Ausb. 3.17 g (55%) hellgelbes Öl. – IR (kap. Schicht): 1655 (C=O), 1585, 1575, 1530 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.): δ = 1.57 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.50–8.0 (m, 5H, Aromat).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub>OS<sub>2</sub> (416.2) Ber. C 43.29 H 3.39 Gef. C 43.72 H 3.64

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-(pentachlorphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-*S*-*tert*-butylester (**2d**): Darstellung und Aufarbeitung analog **2c** aus 5.34 g (10.0 mmol) **1d**<sup>4)</sup> mit 0.90 g (10 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol und 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin. Das beim Eindampfen der Etherlösung i. Vak. zurückbleibende Rohprodukt wird mehrmals aus Benzol/Benzin (50–70 °C)

(1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 3.59 g (61%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P.  $> 120^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 1650 (C=O), 1580, 1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta = 1.65$  (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_9\text{OS}_2$  (588.4) Ber. C 30.61 H 1.54 Gef. C 30.57 H 1.52

**3,4,5-Trichlor-6-phenylthio-2H-pyran-2-thion (3c)**: 1.00 g (2.4 mmol) **2c** werden in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff 6 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen der Lösung i. Vak. wird der ölige Rückstand in wenig Benzin ( $50 - 70^{\circ}\text{C}$ ) gelöst und auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dabei scheiden sich 50 mg (6%) orangerote Kristalle vom Schmp.  $145 - 146^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol) ab. – IR (KBr): 1530 (C=C), 1150  $\text{cm}^{-1}$  (C=S). – MS (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ):  $m/e = 322$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OS}_2$  (323.6) Ber. C 40.82 H 1.56 Gef. C 40.68 H 1.61

**3,4,5-Trichlor-6-phenylthio-2H-thiopyran-2-on (5c)**

a) Aus **2c**: 0.50 g (1.2 mmol) **2c** werden in 50 ml trockenem Toluol 6 h zum Sieden erhitzt. Beim Eindampfen der Lösung i. Vak. bleiben 0.37 g (95%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $146 - 147^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol) zurück. – IR (KBr): 1635 (C=O), 1600, 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OS}_2$  (323.6) Ber. C 40.82 H 1.56 Gef. C 40.56 H 1.58

b) Aus **3c**: 50 mg (0.15 mmol) **3c** werden in 20 ml trockenem Toluol 3 h zum Sieden erhitzt. Durch Eindampfen gewinnt man 45 mg (90%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $146 - 147^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol).

**Hydrolyse und Thermolyse von 2c**: 0.50 g (1.2 mmol) **2c** werden in 30 ml Eisessig mit 3 ml Acetanhydrid 30 min zum Sieden erhitzt. Der beim Eindampfen i. Vak. verbleibende feste Rückstand wird an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.20 – 0.063) auf einer  $2 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Benzol in 3 Fraktionen zerlegt:

1. 0.10 g (25%) **3c**, orangerote Kristalle vom Schmp.  $145 - 146^{\circ}\text{C}$ .

2. 0.05 g (12%) **5c**, gelbe Kristalle vom Schmp.  $146 - 147^{\circ}\text{C}$ . Unterscheidung von **3c** und **5c** durch die IR-Spektren.

3. 0.22 g (51%) **2-tert-Butylthio-3,5-dichlor-6-phenylthio-4H-pyran-4-on (4c)**: Farblose Kristalle vom Schmp.  $134^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 1635 (C=O), 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (361.3) Ber. C 49.93 H 3.91 Gef. C 49.65 H 3.98

**3,4,5-Trichlor-6-(pentachlorphenylthio)-2H-pyran-2-thion (3d)**: 0.50 g (0.85 mmol) **2d** werden in 20 ml trockenem Toluol 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand aus Benzin ( $50 - 70^{\circ}\text{C}$ )/Benzol (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 0.34 g (81%) orangerote Kristalle vom Schmp.  $192 - 194^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 1530 (C=C), 1150  $\text{cm}^{-1}$  (C=S).

$\text{C}_{11}\text{Cl}_8\text{OS}_2$  (495.9) Ber. C 26.64 H 0.00 Gef. C 26.39 H 0.14

<sup>1)</sup> A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> A. Roedig und K. Fleischmann, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1960.

<sup>3)</sup> A. Roedig, F. Frank und M. Försch, Chem. Ber. **108**, 3309 (1975).

<sup>4)</sup> A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2091.

<sup>5)</sup> W. H. Pirkle und W. V. Turner, J. Org. Chem. **40**, 1617 (1975).

<sup>6)</sup> A. Roedig, G. Märkl und M. Schlosser, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 446; A. Roedig, P. Geist und H. Göpfert, Chem. Ber. **112**, 2741 (1979).