

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XXX¹⁾

Thermische Umlagerungen von chlor- und organylthiosubstituierten (2*Z*, 4*Z*)-2,4-Pentadienalen und -onen zu (2*Z*, 4*Z*)-2,4-Pentadienthiosäure-*S*-estern

Alfred Roedig* und Herbert Göpfert

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

Eingegangen am 11. März 1981

Die Pentadienale **2** werden durch Reduktion der entsprechenden Säurechloride **1** dargestellt. Das Keton **2d** wird aus **1b** mit Lithium-*tert*-butyl(phenylthio)cuprat synthetisiert. **1a** spaltet unter der Wirkung von AlCl₃ Methylchlorid ab und cyclisiert zum 2*H*-Thiopyran-2-on **8**. Die Aldehyde **2** lagern sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter 1,5-Chlorwanderung vollständig und stereospezifisch in die Thioester **3** um. Die analoge Reaktion **2d** → **3d** ist nicht stereospezifisch. Erwartungsgemäß liefern die Verbindungen **2** und **3** die gleichen 4*H*-Pyran-4-one **6**. Die Umlagerung **2** → **3** wird durch RS-Gruppen an Stelle von Chloratomen in 5-Stellung beschleunigt und in 3-Stellung verlangsamt. Die Substituenteneinflüsse und der Reaktionsmechanismus werden diskutiert.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXX¹⁾

Thermal Rearrangements of Chloro- and Organylthio-substituted (2*Z*, 4*Z*)-2,4-Pentadienals and -ones to (2*Z*, 4*Z*)-2,4-Pentadienethioates

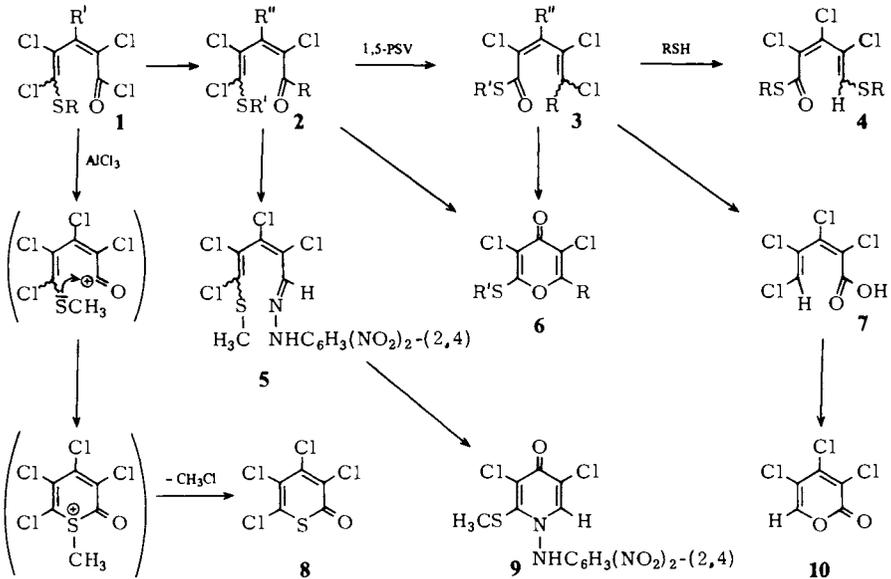
The pentadienals **2** are prepared by reduction of the corresponding acyl chlorides **1**. The ketone **2d** is synthesized from **1b** with lithium *tert*-butyl(phenylthio)cuprate. Elimination of methyl chloride and cyclization occurs on treatment of **1a** with AlCl₃ giving the 2*H*-thiopyran-2-one **8**. In boiling carbon tetrachloride the aldehydes **2** rearrange by 1,5-chlorine shift completely and stereospecifically into the thioates **3**. The analogous reaction **2d** → **3d** is non stereospecific. As expected, compounds **2** and **3** may be converted into the same 4*H*-pyran-4-ones **6**. The rearrangement **2** → **3** is accelerated by RS-groups instead of chlorine in the 5-position and decelerated in the 3-position. The substituent influences and the reaction mechanism are discussed.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe wurde über das thermische Verhalten von (2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-organylthio-2,4-pentadienthiosäure-*S*-estern berichtet, die nach dem Prinzip der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung (1,5-PSV) über zwei 2*H*-Pyranzwischenstufen die Thiogruppen an den Kettenenden vertauschen¹⁾. Damit wurde erstmals eine 1,5-PSV an einem an C-5 monochlorsubstituierten System nachgewiesen. Der Befund, daß neben Säurechloriden, die aus an C-5 *dichlor*substituierten Aldehyden, Ketonen²⁾ und Thioestern³⁾ hervorgehen, auch Thioester als Umlagerungsprodukte auftreten können, regte uns dazu an, die an C-5 chlor- und organylthiosubstituierten Verbindungen **2a–d** sowie **2e, f**, die an C-3 an Stelle eines Chloratoms eine weitere Organylthiogruppe tragen, darzustellen und auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen.

Chem. Ber. 114 (1981)

Darstellung und Eigenschaften

Ausgangsstoffe für die Darstellung von **2a–f** sind die bekannten Säurechloride **1a–c**³⁾ bzw. **1d, e**¹⁾. Indem diese mit Ethylenimin und Triethylamin in Ether und anschließend mit Lithiumalanat behandelt und die gebildeten Aldehyde chromatographisch oder über die Hydrogensulfidverbindungen gereinigt werden, erzielt man Ausbeuten von 64–66% **2a–c** und 57–58% **2e, f**. Das Keton **2d** ist aus **1b** mit Lithium-



1	R	R'	2,3	R	R'	R''
a	CH_3	Cl	a	H	CH_3	Cl
b	C_6H_5	Cl	b	H	C_6H_5	Cl
c	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	Cl	c	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	Cl
d	C_6H_5	SC_6H_5	d	<i>t</i> - C_4H_9	C_6H_5	Cl
e	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	e	H	C_6H_5	SC_6H_5
			f	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$

4	R	6	R	R'
a	C_6H_5	a	H	CH_3
b	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	b	H	C_6H_5
		c	H	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$
		d	<i>t</i> - C_4H_9	C_6H_5

tert-butyl(phenylthio)cuprat⁴⁾ gut zugänglich. Die Aldehyde **2a–c** sind besonders thermolabil und werden bei -40°C aufbewahrt. Wie andere Phenylhydrazone von an C-5 monochlorsubstituierten (2*Z*,4*Z*)-2,4-Pentadienalen⁵⁾ erfährt das von **2a** abgeleitete **5** in siedendem Eisessig den typischen Ringschluß zum 4(1*H*)-Pyridinon **9**.

Da die Ausgangsstoffe an der C-4 = C-5-Doppelbindung sterisch uneinheitlich sind, liegen auch **2a** – **f** als *Z/E*-Isomere gemischt vor, was auch aus den ¹H-NMR-Spektren und den teilweise unscharfen Schmelzpunkten hervorgeht.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2a** zeigt zwei Signale für die Methylprotonen bei $\delta = 2.56$ und 2.46 im Intensitätsverhältnis 3 : 2. Bei **2e** und **f** treten jeweils zwei Signale für die Aldehydprotonen bei $\delta = 9.33$ und 9.23 bzw. 9.50 und 9.45 ebenfalls im Intensitätsverhältnis 3 : 2 auf.

Die Arylthiogruppen haben einen charakteristischen Einfluß auf die UV-Spektren (*n*-Heptan). Bei **2b** erscheint das längstwellige Maximum bei 253 nm, während es bei der isomeren, an C-3 phenylthiosubstituierten Verbindung, in der die sterische Konjugationshinderung stark abgeschwächt ist, bei 310 nm liegt⁶⁾. Die UV-Spektren von **2e** und **f** weisen dagegen zwei Maxima bei 252 und 311 nm auf. Bei dem planaren (*2Z, 4Z*)-1-Methyl-5-phenyl-2,4-pentadien-1-on findet sich das längstwellige Maximum bei 323 nm⁷⁾.

Prinzipiell sollte es möglich sein, durch Friedel-Crafts-Acylierung von **1a** und **b** mit Benzol Phenylpentadienone darzustellen. Bei **1b** beobachtet man bei -10°C in CS_2 -Lösung in Gegenwart von AlCl_3 nur eine völlige Verharzung. Umso mehr überrascht es, daß aus **1a** unter den gleichen Bedingungen das *2H*-Thiopyran-2-on **8** in guter Ausbeute gewonnen werden kann. Eine analoge, unter Abspaltung von Methylchlorid verlaufende Reaktion wurde kürzlich an einem 5-methylthiosubstituierten 2,4-Pentadienoylchlorid beschrieben, bei dem die C-4 = C-5-Doppelbindung durch den Einbau in ein aromatisches System *cis*-fixiert ist⁸⁾.

Das UV-Spektrum von **8** spricht ebenso wie das IR-Spektrum mit den für *2H*-Thiopyran-2-one charakteristischen Absorptionen⁹⁾ für seine Konstitution. Im Massenspektrum ist neben den Fragmenten für die Abspaltung der vier Chloratome die für *2H*-Pyran-2-one typische Eliminierung von $\text{CO}^{10)}$ zu erkennen (s. exp. Teil).

Thermisches Verhalten

Erhitzt man **2a** – **f** so lange in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, bis die jeweilige C=O-Bande im IR-Spektrum bei 1675 – 1695 cm^{-1} durch eine neue Bande bei 1660 – 1675 cm^{-1} im Thioesterbereich³⁾ ersetzt ist, so sind die Umlagerungsprodukte **3a** – **f** in meist guten Ausbeuten isolierbar. Von diesen waren **3a**¹¹⁾, **b**¹¹⁾, **e**¹²⁾ und **f**⁶⁾ schon bekannt. Die neuen Verbindungen **3c, d** weisen sich durch ihre Spektren als analog gebaut aus.

Wie die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Umlagerung **2a** → **3a** erkennen läßt, verläuft diese vollständig¹³⁾ und stereospezifisch ebenso wie die des Perchlor-2,4-pentadienals¹⁴⁾. Schon nach 12 min bei 65.2°C (CCl_4/TMS int.) ist die Intensität der Signale für das Aldehydproton bei $\delta = 9.53$ und der Methylprotonen bei 2.56 und 2.46 auf die Hälfte zurückgegangen. Gleichzeitig sind zwei neue Singulets bei $\delta = 6.60$ (5-H von **3a**) und 2.40 (CH_3) aufgetreten. Nach 50 min sind nur noch diese wahrnehmbar. Das beweist eindeutig, daß aus einem Stereoisomeregemisch ein sterisch einheitliches Produkt entstanden ist, für das aus Analogiegründen¹⁴⁾ die *Z*-Konfiguration sehr wahrscheinlich ist. Da das Intensitätsverhältnis der Signale bei $\delta = 2.56$ und 2.46 (3 : 2) bis zu ihrem Verschwinden konstant bleibt, kann sich keines der Stereoisomeren **2a** rascher umgelagert haben als das andere.

Der gleiche Nachweis eines vollständigen und stereospezifischen, wenn auch viel langsameren Ablaufs wurde für die Umlagerungen **2e** → **3e** und **2f** → **3f** erbracht. Bei 80°C (TMS int., zugeschmolzenes Röhrchen) nimmt die Intensität der Signale für die Aldehydprotonen bei $\delta = 9.33$ und 9.23 von **2e** bzw. 9.50 und 9.45 von **2f** völlig gleichmäßig ab auf Kosten eines Singulets bei $\delta = 6.00$ für **3e** und 5.95 für **3f** (5-H). Nach 24 Stunden sind diese Signale, abgesehen von denen der Aromatenprotonen und des Singulets für die Methylgruppe von **3f**, allein vorhanden.

Im Gegensatz dazu und in Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Pentadienone¹⁵⁾ sind die Umlagerungsprodukte von **2d** sterisch uneinheitlich. Daß ein Gemisch von (2*Z*,4*Z*)- und (2*Z*,4*E*)-**3d** vorliegt, beweist das ¹H-NMR-Spektrum mit seinen beiden Signalen bei $\delta = 1.33$ und 1.25 für die *tert*-Butylgruppe sowie der unscharfe Schmelzpunkt (92–97°C).

Bildung von 4*H*-Pyran-4-onen

Der Ringschluß zu 4*H*-Pyran-4-onen ist eine für an C-5 *monochlor*substituierte (2*Z*,4*Z*)-2,4-Pentadienale¹⁶⁾ und (2*Z*,4*Z*)-2,4-Pentadienthiosäure-S-ester¹¹⁾ charakteristische Reaktion. Ausgangs- und Endprodukte der 1,5-PSV ergeben stets das gleiche Pyranon. Aus **2** und **3** sind hier die 4*H*-Pyran-4-one **6** zu erwarten. Die Darstellung von **6a, b** aus den Thioestern **3a, b** in Eisessig wurde schon beschrieben¹¹⁾. Auch bei der Darstellung von **6a–c** aus den Aldehyden **2a–c** treten Nebenprodukte auf, deren Bildung auf die gleichzeitig ablaufende 1,5-PSV **2** → **3** und die nachfolgende Verseifung der Thioester zu der Carbonsäure **7** zurückzuführen ist.

Eines dieser Nebenprodukte ist das 2*H*-Pyran-2-on **10**, das nach einstündiger Behandlung von **2a** in siedendem Eisessig zu 10% neben 37% des 4*H*-Pyran-4-ons **6a** isoliert wurde. **10** ist als Produkt der thermischen Zersetzung von **7** bei ca. 150°C seit langem bekannt¹⁷⁾. Daß die Reaktion **7** → **10** auch in siedendem Eisessig eintritt, wurde gesondert nachgewiesen.

Weitere Nebenprodukte können entstehen, indem das bei der Hydrolyse von **3** frei gewordene Thiol unverändertes **3** an C-5 bzw. das intermediär auftretende Pyran an C-2 zu den Thioestern **4** substituiert¹²⁾. So ergab die genauere Untersuchung der Reaktionsprodukte von **2b** 45% 4*H*-Pyran-4-on **6b**, 12% 2*H*-Pyran-2-on **10**, 7% Thioester **4a** und 3% Diphenyldisulfid. Aus **2c** wurden dementsprechend 41% **6c**, 17% **10**, 10% **4b** und 3% Bis(4-methylphenyl)-disulfid erhalten. Der Nachweis der Disulfide beweist das Auftreten freier Thiole.

Die Bildung der Nebenprodukte ist vermeidbar, wenn dem Eisessig Acetanhydrid zugesetzt und damit das für die Verseifung von **3** benötigte Wasser gebunden wird. Auf diese Weise sind die 4*H*-Pyran-4-one **6a–d** sowohl aus **2a–d** als auch aus **3a–d** in guter Ausbeute zugänglich.

Substituenteneinflüsse

Die Thioisubstituenten an C-5 und C-3 in den Pentadienalen **2** beeinflussen die Geschwindigkeit der 1,5-PSV im Gegensinn, wie aus der Tab. 1 hervorgeht, die zum Vergleich auch die entsprechenden Daten der Standardsubstanz **11**¹⁸⁾ und der Vergleichsubstanz **12**⁶⁾ enthält. Die Methylthiogruppe an C-5 in **2a** bewirkt gegenüber dem Chloratom in **11** eine Beschleunigung auf etwa das 5fache. Bei Arylthiogruppen an C-5 ist der Beschleunigungseffekt gering. Die zusätzliche Arylthiogruppe an C-3 in **2e** ver-

Tab. 1. Kinetische und thermodynamische Daten verschiedener 1,5-PSV.
k-Werte in Tetrachlorkohlenstoff bei 65.2°C

Pentadienal	C-5	C-3	$10^4 k$ [min ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/mol · Grad]
2a	SCH ₃	Cl	567	22.1	-7.2
2b	SC ₆ H ₅	Cl	153	19.4	-17.7
2c	SC ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	Cl	144	-	-
2e	SC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅	4.09	24.8	-8.8
 11	Cl	Cl	108	21.6	-12.0
 12	Cl	SC ₆ H ₅	3.37	27.3	-2.0

langsam die Umlagerung gegenüber **2b** um mehr als das 35fache. Der Trend, Zunahme von ΔH^\ddagger und Abnahme von ΔS^\ddagger beim Cl → SR-Austausch an C-3, war auf Grund der bekannten thermodynamischen Daten für die sehr langsam reagierende Spezies **12** zu erwarten. Das isomere, an C-5 substituierte **2b** lagert sich ca. 45mal rascher um.

Über den Einfluß von Substituenten an C-5 war nichts bekannt, da bisher nur in dieser Position dichlorsubstituierte Pentadienale und -one der 1,5-PSV zugänglich waren. Wie die Verlangsamung durch Cl → SR-Austausch an C-3⁶⁾, so ist auch die Beschleunigung an C-5 beim Eintritt einer Thiogruppe durch deren +M-Effekt verständlich und mit dem allgemeinen, für diese Umlagerung postulierten Resonanzprinzip²⁾ in Einklang zu bringen.

Für die Unterschiede der kinetischen Daten von **2a** und **b** sind vermutlich außer den elektronischen auch sterische Substituenteneinflüsse verantwortlich. Im übrigen ist **2a** mit einer Halbwertszeit von nur 12 min bei 65.2°C der bisher schnellste „Renner“ unter den zur 1,5-PSV befähigten Aldehyden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 157 G. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät T 60 (CCl₄/TMS intern, wenn nicht anders angegeben). – UV-Spektren: Beckman Gerät DBG7.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Aldehyde **2**

In eine Mischung von Ethylenimin und trockenem Triethylamin in absol. Ether werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei -30 bis -40°C die Säurechloride **1** in absol. Ether in 1 h eingerührt. Nach 30 min wird auf -95°C gekühlt und die Suspension von Lithiumalanat in absol. Ether in 1.5 h eingetragen. Nach weiteren 2 h werden bei -70 bis -75°C 30–40 ml feuchter Ether und bei -50°C 50–60 ml 2 N H₂SO₄ zugefügt.

Zur Gewinnung von **2b, c** wird die Etherlösung mit Wasser bei 5°C neutral gewaschen, i. Vak. auf ca. 40 ml eingengt und mit dem gleichen Vol. gesättigter NaHSO₃-Lösung 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Hydrogensulfitverbindungen werden bei 0°C mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung zerlegt.

Im Fall von **2a, e** und **f** wird die neutral gewaschene Etherlösung über MgSO₄ getrocknet und bei 0°C i. Vak. eingedampft. Die dunkelgelben, viskosen Öle werden auf einer kühlbaren Säule (80 × 30 cm) bei 0°C an Kieselgel (Woelm, Korngröße 0.06–0.2 mm) mit Petrolether (30–50°C)/Ether (10:1) chromatographisch gereinigt.

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-methylthio-2,4-pentadienal (**2a**): Ansatz mit 0.72 g (16.8 mmol) Ethylenimin, 1.70 g (17.0 mmol) Triethylamin, 4.90 g (16.3 mmol) **1a**³⁾ und 0.48 g (12.6 mmol) LiAlH₄. Ausb. 2.8 g (64%) gelbe Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.6102$. – IR (KBr): 2860 (CHO), 1695 (C=O), 1585, 1535 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 9.53$ (s, 1 H, CHO), 2.56 und 2.46 (2s, 3 H, CH₃).
C₆H₄Cl₄OS (265.9) Ber. Cl 53.31 S 12.05 Gef. Cl 53.49 S 12.05

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenylthio-2,4-pentadienal (**2b**): Ansatz mit 0.60 g (14.0 mmol) Ethylenimin, 1.40 g (14.0 mmol) Triethylamin, 5.00 g (13.8 mmol) **1b**³⁾ und 0.40 g (10.5 mmol) LiAlH₄. Ausb. 2.9 g (64%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 42–43°C [aus Petrolether (30–50°C)]. – IR (KBr): 2860 (CHO), 1690 (C=O), 1580, 1535 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 9.53$ (s, 1 H, CHO), 7.40 (s, 5 H, Aromat). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 (4.35), 215 (4.28) Schulter, 253 nm (4.27).

C₁₁H₆Cl₄OS (326.0) Ber. C 40.27 H 1.84 Cl 43.23 S 9.77
Gef. C 40.37 H 1.93 Cl 43.83 S 9.78

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienal (**2c**): Ansatz wie für **2b** angegeben mit 5.20 g (13.8 mmol) **1c**³⁾. Ausb. 3.1 g (66%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 39–41°C. – IR (KBr): 2860 (CHO), 1695 (C=O), 1590, 1535 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 9.53$ (s, 1 H, CHO), 7.13 (s, 4 H, Aromat), 2.33 (s, 3 H, CH₃). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 198 (4.43), 220 (4.28), 253 nm (4.26).

C₁₂H₈Cl₄OS (342.0) Ber. C 42.13 H 2.35 Cl 41.45 S 9.37
Gef. C 42.31 H 2.50 Cl 41.33 S 9.45

(2*Z*, 4*Z*)-2,4,5-Trichlor-3,5-bis(phenylthio)-2,4-pentadienal (**2e**): Ansatz mit 0.38 g (9.0 mmol) Ethylenimin, 0.90 g (9.0 mmol) Triethylamin, 3.60 g (8.2 mmol) **1d**¹⁾ und 0.25 g (6.7 mmol) LiAlH₄. Die gelbe Flüssigkeit wird in Petrolether (30–50°C) bei –78°C durch Anreiben kristallin. Ausb. 1.9 g (57%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 73–81°C. – IR (KBr): 1675 (C=O), 1580, 1520 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 9.33$ und 9.23 (2s, 1 H, CHO), 7.60–6.90 (m, 10 H, Aromat). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 202 (4.42), 252 (4.13), 308 nm (4.26).

C₁₇H₁₁Cl₃OS₂ (401.7) Ber. C 50.82 H 2.75 Gef. C 50.90 H 2.94

(2*Z*, 4*Z*)-2,4,5-Trichlor-3,5-bis(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienal (**2f**): Ansatz 0.43 g (10.0 mmol) Ethylenimin, 1.00 g (10.0 mmol) Triethylamin, 4.50 g (9.7 mmol) **1e**¹⁾ und 0.30 g (7.5 mmol) LiAlH₄. Ausb. 2.4 g (58%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 80–84°C [aus Benzin (50–70°C)]. – IR (KBr): 1675 (C=O), 1590, 1520 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 9.50$ und 9.45 (2s, 1 H, CHO), 7.50–6.90 (m, 8 H, Aromat), 2.46, 2.40, 2.33 (3s, 6 H, CH₃). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 200 (4.49), 220 (4.42) Schulter, 252 (4.12), 311 nm (4.17).

C₁₉H₁₅Cl₃OS₂ (429.8) Ber. C 53.09 H 3.51 Gef. C 52.94 H 3.51

(2*Z*, 4*Z*)-4,5,6,7-Tetrachlor-2,2-dimethyl-7-phenylthio-4,6-heptadien-3-on (**2d**): Unter Reinstickstoff werden zu 2.70 g (16.0 mmol) Kupfer-thiophenolat 100 ml absol. Tetrahydrofuran eindestilliert. Dann werden bei –20°C in 30 min 8 ml (16.0 mmol) 2 M *tert*-Butyllithium in Pentanlösung und bei –80°C in 45 min 3.60 g (10.0 mmol) **1b**³⁾ in 20 ml absol. Ether eingerührt. Nach weiteren 2 h werden bei –80°C 6 ml Methanol und bei –40°C 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugefügt. Der Niederschlag wird bei 5°C abgesaugt. Die organische Phase wird gründlich mit eiskaltem Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wird nach den allgemeinen Angaben für **2a** chromatographisch gereinigt. Ausb. 2.4 g (62%) hellgelbe hochviskose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.5802$. – IR (kap. Schicht): 1695 (C=O), 1570, 1600, 1535 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 7.4$ –7.2 (m, 5 H, Aromat), 1.30 (s, 9 H, CH₃). – UV (n-Heptan): λ_{\max} (lg ϵ) = 206 (4.41), 244 (4.16) Schulter, langsamer Abfall bis 340 nm.

C₁₅H₁₄Cl₄OS (384.1) Ber. C 46.90 H 3.67 Gef. C 46.83 H 3.78

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-methylthio-2,4-pentadienal-2,4-dinitrophenylhydrazon (5): 0.50 g (1.8 mmol) **2a** in 5 ml Ethanol werden mit 0.40 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Ethanol verrührt. Das abgeschiedene Produkt wird aus Benzin (50–70°C)/Chloroform (5:1) umkristallisiert. Ausb. 0.65 g (83%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 119–121°C. – IR (KBr): 3280 (N–H), 1610 (C=N), 1570 (C=C), 1325 cm⁻¹ (NO₂).

C₁₂H₈Cl₄N₄O₄S (411.6) Ber. Cl 25.83 S 7.78 Gef. Cl 25.77 S 7.74

3,5-Dichlor-1-(2,4-dinitrophenylamino)-6-methylthio-4(1*H*)-pyridinon (9): 0.40 g (1.0 mmol) **5** werden in 20 ml Eisessig kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Öl beim Anreiben kristallin. Ausb. 0.28 g (71%) gelbe Kristalle vom Schmp. 226°C [aus Methanol/Wasser (5:1)]. – IR (KBr): 1610 (C=O), 1335 cm⁻¹ (NO₂).

C₁₂H₈Cl₂N₄O₅S (391.2) Ber. C 36.84 H 2.06 N 14.32 Gef. C 36.51 H 2.16 N 14.03

3,4,5,6-Tetrachlor-2*H*-thiopyran-2-on (8): 3.60 g (11.9 mmol) **1a** werden bei –10°C in 50 ml trockenem Schwefelkohlenstoff (in An- oder Abwesenheit von ca. 2 ml absol. Benzol) portionsweise mit 1.60 g (12.0 mmol) wasserfreiem AlCl₃ versetzt und 15 h bei –10°C gerührt. Man gießt auf eine Mischung aus Eis und 2 N H₂SO₄, ethert aus, neutralisiert die Etherlösung mit NaHCO₃-Lösung und trocknet sie über MgSO₄. Durch Eindampfen i. Vak. erhält man ein Öl, das beim Anreiben in Petrolether (30–50°C) kristallin wird. Ausb. 1.80 g (60%) gelbe Nadeln vom Schmp. 89–90°C [aus Benzin (50–70°C)]. – IR (KBr): 1660 (C=O), 1535 cm⁻¹ (C=C). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 202 (4.31), 225 (4.15), 352 nm (3.62). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): *m/e* = 248 (M⁺), 220 (M⁺ – CO), 213 (M⁺ – Cl), 185 (M⁺ – CO – Cl), 150 (M⁺ – CO – 2Cl), 115 (M⁺ – CO – 3Cl), 80 (M⁺ – CO – 4Cl).

C₅Cl₄OS (249.9) Ber. C 24.02 H 0.00 Cl 56.74 S 12.82
Gef. C 24.09 H 0.14 Cl 56.67 S 12.87

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Thioester 3

2a–f werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in 40–50 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff eine Zeitlang zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öle kristallisieren mit Ausnahme von **3a** beim Anreiben. Bekannte Produkte werden durch IR- und ¹H-NMR-Spektrenvergleiche identifiziert.

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienthiosäure-*S*-methylester (**3a**): Aus 1.00 g (3.7 mmol) **2a** in 1.5 h. Ausb. 0.75 g (75%) hellgelbe Flüssigkeit, *n*_D²⁰ = 1.5870 (Lit.¹¹) 1.5870).

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienthiosäure-*S*-phenylester (**3b**): Aus 2.00 g (6.0 mmol) **2b** in 3 h. Ausb. 1.60 g (80%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 82–83°C [aus Benzin (50–70°C)] (Lit.¹¹) 82–83°C).

(2*Z*, 4*Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienthiosäure-*S*-(4-methylphenyl)ester (**3c**): Aus 1.00 g (2.9 mmol) **2c** in 3 h. Ausb. 0.75 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 72–73°C nach dünn-schichtchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Merck, PF 254) mit Petrolether (30–50°C)/Ether (20:1). – IR (KBr): 1675 (C=O), 1590, 1570 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 7.20 (s, 4H, Aromat), 6.60 (s, 1H, =C–H), 2.38 (s, 3H, CH₃).

C₁₂H₈Cl₄OS (342.1) Ber. C 42.13 H 2.35 Cl 41.45 S 9.37
Gef. C 42.23 H 2.51 Cl 41.66 S 9.49

(2*Z*, 4*Z*,*E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-6,6-dimethyl-2,4-heptadienthiosäure-*S*-phenylester (**3d**): Aus 1.00 g (2.6 mmol) **2d** in 4 h. Das ölige Rohprodukt wird an Kieselgel (Merck PF 254) dünn-schichtchromatographisch mit Petrolether (30–50°C)/Ether (20:1) gereinigt. Ausb. 0.52 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 92–97°C. – IR (KBr): 1670 (C=O), 1605, 1545 cm⁻¹

(C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.33$ (s, 5H), 1.33 und 1.25 (s, 9H, CH_3). – UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 200 (4.26), 212 (4.16) Schulter, 260 nm (3.98).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{OS}$ (384.1) Ber. C 46.90 H 3.67 Gef. C 46.64 H 3.88

(2Z, 4Z)-2,4,5-Trichlor-3-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (**3e**): Aus 0.50 g (1.2 mmol) **2e** in 24 h. Ausb. 0.45 g (90%) gelbe Nadeln vom Schmp. 89–90°C (aus Ethanol) (Lit.¹²) 89–90°C).

(2Z, 4Z)-2,4,5-Trichlor-3-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-methylphenyl)-ester (**3f**): Aus 0.80 g (1.8 mmol) **2f** in 24 h. Ausb. 0.60 g (75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 119–120°C (aus Methanol) (Lit.⁶) 119–120°C).

Reaktion von 2a mit Eisessig: 1.00 g (3.8 mmol) **2a** wird in 70 ml Eisessig 1 h zum Sieden erhitzt. Das nach dem Eindampfen i. Vak. erhaltene dunkelgelbe Öl wird in 30 ml Methanol gelöst. Beim Anreiben kristallisieren 0.30 g (37%) 3,5-Dichlor-2-methylthio-4H-pyran-4-on (**6a**) vom Schmp. 112–113°C (Lit.¹¹) 112–113°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand dünnschichtchromatographisch an Kieselgel (Merck PF 254) mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Ausb. 0.08 g (10%) 3,4,5-Trichlor-2H-pyran-2-on (**10**) vom Schmp. 97–99°C (Lit.¹⁸) 101.5°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

Reaktion von 2b mit Eisessig: Ausführung wie für **2a** beschrieben mit 0.95 g (2.8 mmol) **2b**. Aus der Methanollösung kristallisieren 0.35 g (45%) 3,5-Dichlor-2-phenylthio-4H-pyran-4-on (**6b**) vom Schmp. 202–203°C (Lit.¹¹) 200–201°C). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 272$ (M^+), 237 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 168 ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C} - \text{C} - \text{Cl}^+$), 109 (SC_6H_5^+). Das durch Eindampfen der Mutterlauge i. Vak. erhaltene Produktgemisch wird dünnschichtchromatographisch (20 × 20 cm) an Kieselgel (Merck PF 254) mit Tetrachlorkohlenstoff getrennt. Man gewinnt so: a) mit $R_F = 0.73$ 0.02 g (3%) Diphenyldisulfid vom Schmp. 61–62°C. b) mit $R_F = 0.46$ 0.08 g (7%) (2Z, 4Z)-2,3,4-Trichlor-5-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (**4a**) vom Schmp. 93–94°C [aus Benzin (50–70°C)] (Lit.¹²) 92–94°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich. c) mit $R_F = 0.22$ 0.07 g (12%) 3,4,5-Trichlor-2H-pyran-2-on (**10**) vom Schmp. 97–99°C.

Reaktion von 2c mit Eisessig: Ausführung wie für **2a** und **b** beschrieben mit 0.80 g (2.3 mmol) **2c**. Nach Abkühlung der Methanollösung auf –78°C kristallisieren beim Anreiben 0.28 g (41%) 3,5-Dichlor-2-(4-methylphenylthio)-4H-pyran-4-on (**6c**) aus. Farblose Kristalle vom Schmp. 139–140°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1650 mit Aufsp. 1630 (C=O), 1600, 1515 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS int.): $\delta = 7.85$ (s, 1H, =C–H), 7.50–7.20 (m, 4H, Aromat), 2.40 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (287.1) Ber. C 50.19 H 2.80 Cl 24.69 S 11.16
Gef. C 49.68 H 3.01 Cl 24.74 S 11.15

Durch Dünnschichtchromatographie des Rückstands gewinnt man a) mit $R_F = 0.73$ 0.02 g (3%) Bis(4-methylphenyl)disulfid vom Schmp. 47–48°C. b) mit $R_F = 0.50$ 0.01 g (10%) (2Z, 4Z)-2,3,4-Trichlor-5-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-methylphenyl)ester (**4b**) vom Schmp. 82–83°C (Lit.¹²) 82–83°C). Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich. c) mit $R_F = 0.22$ 0.08 g (17%) 3,4,5-Trichlor-2H-pyran-2-on (**10**) vom Schmp. 97–99°C.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der 4H-Pyran-4-one 6: 2.0 mmol **2** oder **3** werden in 45 ml Eisessig mit 5 ml Acetanhydrid 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. kristallisiert der Rückstand sofort oder beim Anreiben.

6a: Aus 0.52 g **2a** oder **3a**. Ausb. 0.30 g (71%) bzw. 0.24 g (57%) vom Schmp. 112–113°C (aus Ethanol).

6b: Aus 0.65 g **2b** oder **3b**. Ausb. 0.40 g (73%) bzw. 0.37 g (67%) vom Schmp. 202–203 °C (aus Ethanol).

6c: Aus 0.68 g **2c** oder **3c**. Ausb. 0.45 g (78%) bzw. 0.42 g (71%) vom Schmp. 139–140 °C (aus Ethanol).

2-tert-Butyl-3,5-dichlor-6-phenylthio-4H-pyran-4-on (6d): Aus 0.77 g **2d** oder **3d**. Ausb. 0.46 g (70%) bzw. 0.51 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 135–137 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1640 (C=O), 1570, 1530 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.6 - 7.3$ (m, 5H, Aromat), 1.10 (s, 9H, CH_3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$ (329.2) Ber. C 54.72 H 4.28 Gef. C 54.47 H 4.49

Kinetische Messungen: Die Kinetik der Umlagerung **2** → **3** wurde mit je 0.30 g des betreffenden Aldehyds in 0.8 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff im zugeschmolzenen Röhrchen an Hand der $^1\text{H-NMR}$ -Signale für das Proton an C-1 von **2** und an C-5 von **3** gemessen. Bei **3** verschiedenen Temperaturen (48–65.2 °C für **2a** und **b** bzw. 65.2–80 °C für **2e**) wird die jeweilige Konzentration von **2** und **3** zur Zeit *t* in je 8 Zeitintervallen (3 Messungen pro Zeitintervall) durch mehrmalige Integration der zugehörigen Signale bestimmt. Die *k*-Werte für eine irreversible Reaktion erster Ordnung und die Aktivierungsparameter wurden graphisch ermittelt¹⁹⁾. Die Fehlergrenzen für die Daten sämtlicher in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen betragen bei *k* 1.5–2.0%, bei ΔH^\ddagger 2.5–3.7% und bei ΔS^\ddagger 4.2–5.2%.

- 1) XXIX. Mitteil.: A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 858.
- 2) A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630; dort weitere Lit.
- 3) A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2091.
- 4) G. H. Posner und C. H. Whitten, Tetrahedron Lett. **1970**, 4647; G. H. Posner, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5106 (1972).
- 5) A. Roedig, H. A. Renk, M. Schlosser und Th. Neukam, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1206.
- 6) A. Roedig und H. Göpfert, Chem. Ber. **114**, 165 (1981).
- 7) A. F. Kluge und C. P. Lillya, J. Org. Chem. **36**, 1977 (1971).
- 8) N. Kim-Son, R. Pinel und Y. Mollier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 3334.
- 9) G. Pfister-Guillonzo und N. Loszac'h, Bull. Soc. Chim. Fr. **1962**, 1624; A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962); H. Behringer und A. Grimm, Liebigs Ann. Chem. **682**, 188 (1965).
- 10) W. H. Pirkle und W. V. Turner, J. Org. Chem. **40**, 1644 (1975).
- 11) A. Roedig und K. Fleischmann, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1960.
- 12) A. Roedig und K. Fleischmann, Chem. Ber. **114**, 159 (1981).
- 13) Umlagerungen, an denen Thioester beteiligt waren, führten bisher stets zu Gleichgewichten, siehe Lit.^{1,3)}.
- 14) A. Roedig, M. Försch, H. Göpfert und D. Scheutzw, Chem. Ber. **112**, 1096 (1979).
- 15) A. Roedig und H. Göpfert, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 403.
- 16) A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzw, Chem. Ber. **107**, 1136 (1974).
- 17) A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).
- 18) A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967).
- 19) R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 122, Thieme, Stuttgart 1955.

[99/81]