

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XXVIII<sup>1)</sup>

## 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung von *Z*-2,4,5,5-Tetrachlor-3-arylthio-2,4-pentadienalen

Alfred Roedig\* und Herbert Göpfert

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

Eingegangen am 23. April 1980

Arylthiolate in Ethanol bewirken bei 0°C eine nucleophile Substitution an C-3 des Aldehyds 1. Den Konstitutions- und Konfigurationsbeweis für die Produkte 2 liefern die thermische Umlagerung von 2a in das Säurechlorid 3a, das in den bekannten Thioester 8a übergeführt wird, und die Ringschlußreaktionen der Derivate 5a zu 9a und 10a zu 11a. Die Pyrone 6 können sowohl aus den Aldehyden 2 in Eisessig als auch durch Thermolyse der 3 entsprechenden Säuren 7 dargestellt werden. Dies beweist, daß eine 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung 2 → 3 stattgefunden hat. Die Umlagerung der Aldehyde 2 verläuft bei 65.2°C 20–30mal langsamer als die des Bezugssystems 1, was auf +M-Effekte der RS-Gruppen zurückgeführt wird. Bei 120–140°C stellen sich Gleichgewichte zwischen den *Z,Z*-Säurechloriden 3 und den *Z,E*-Isomeren 4 ein.

### Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXVIII<sup>1)</sup>

#### 1,5-Pentadiene-Oxygen Transfer of *Z*-2,4,5,5-Tetrachloro-3-arylthio-2,4-pentadienals

Nucleophilic substitution at C-3 occurs, when the aldehyde 1 is treated with aryl thiolates in ethanol at 0°C. The structure and configuration of the products 2 is confirmed by thermal rearrangement of 2a to the acyl chloride 3a, which is converted into the known thioester 8a, and by ring closure reactions of the derivatives 5a to 9a and 10a to 11a. The pyrones 6 may be prepared either from the aldehydes 2 in acetic acid or by thermolysis of the acids 7 corresponding to 3. This fact demonstrates, that 1,5-pentadiene-oxygen transfer 2 → 3 took place. The rearrangement of the aldehydes 2 is at 65.2°C, due to +M-effects of RS-groups, 20–30 fold slower than that of the standard substance 1. At 120–140°C equilibria between the *Z,Z*-acyl chlorides 3 and the *Z,E*-isomers 4 are evolved.

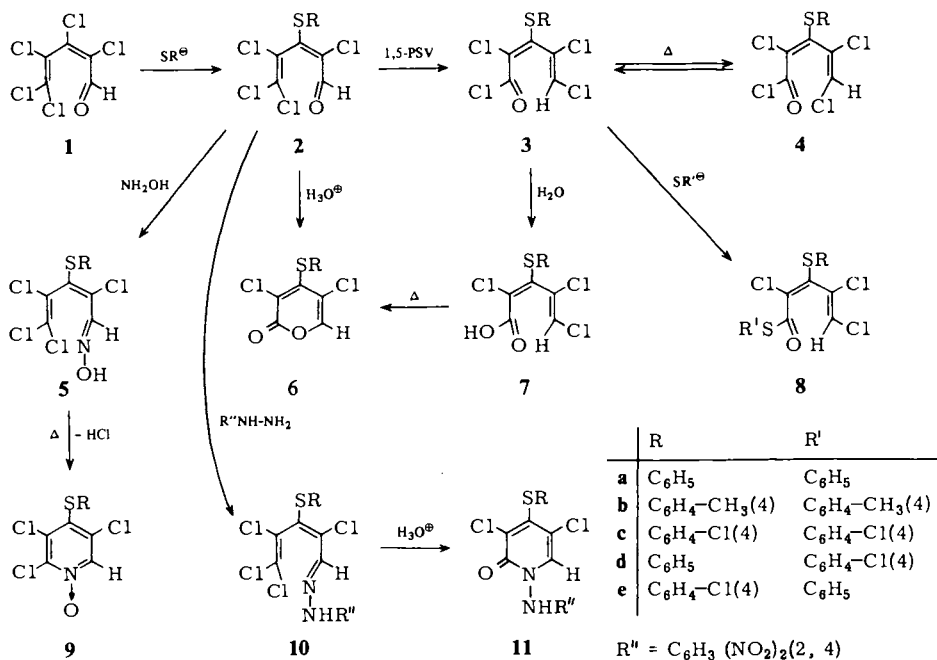
Wie vorstehend mitgeteilt<sup>1)</sup> lassen sich die Chloratome an C-3 und C-5 von *Z,Z*-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienthiosäure-*S*-estern unter definierten Reaktionsbedingungen wahlweise und unter Konfigurationserhaltung durch Thiogruppen ersetzen. Die Reaktion an C-3 ist bei 0°C mit Arylthiolaten in Ethanol gut auf den sehr thermolabilen Aldehyd 1 übertragbar. Eine Substitution an C-5, die bei den genannten Thioestern mit freien Thiolen bei 80°C eintritt, ist bei 1 nicht möglich. 1 reagiert mit Thiolen an der Carbonylgruppe bereits bei 0–20°C<sup>2)</sup>. Wenn die Reaktion von 1 mit Thiolen ebenfalls unter Retention zu 2 verlaufen ist, sollten diese Aldehyde der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung (1,5-PSV)<sup>3)</sup> zugänglich sein. Im Falle einer Inversion müßten sie *E*-konfiguriert und damit thermisch stabil sein<sup>4)</sup>. Die arylthiosubstituierten

Aldehyde sind gut kristallisiert. Mit aliphatischen Thiolaten wurden nur dunkle Öle erhalten, die sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung am Trägermaterial (Kieselgel,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verschiedener Aktivitätsstufen) zersetzen.

Der Eintritt der SR-Gruppen bewirkt in den IR-Spektren der Aldehyde eine beachtliche Erniedrigung der C=O-Frequenz auf  $1670$  gegenüber  $1704\text{ cm}^{-1}$  bei **1**<sup>5)</sup> und in den UV-Spektren eine starke bathochrome Verschiebung des langwelligen Maximums von **1** ( $260\text{ nm}$ ) auf  $310\text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.25$ ).

Die Konstitution und Z-Konfiguration von **2a** ergibt sich aus den Ringschlußreaktionen seines Oxims und seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons, sowie der Umsetzung des aus seiner 1,5-PSV hervorgehenden Säurechlorids **3a** mit Natriumthiophenolat zu dem bekannten Thioester **8a**<sup>1)</sup>. Damit ist die Substitution an C-3 von **1** sicher bewiesen.

Bei der Umsetzung von **2a** mit Hydroxylamin ist das Oxim **5a** faßbar. Erst in siedendem Toluol wandelt es sich langsam unter HCl-Abspaltung in das Pyridin-*N*-oxid **9a** um, während bei der analogen Behandlung von **1** schon bei Raumtemperatur direkt das zugehörige Pyridin-*N*-oxid entsteht<sup>6)</sup>. Wahrscheinlich verläuft diese Reaktion ebenso wie die des 2,4-Dinitrophenylhydrazons **10a** zum 2-Pyridon **11a** in siedendem Eisessig über valenzisomere 1,2-Dihydropyridinderivate, die dann der Dehydrochlorierung bzw. Hydrolyse anheimfallen.



Die 1,5-PSV der Aldehyde **2** zu den Säurechloriden **3** verläuft in siedendem Tetrachlorkohlenstoff relativ langsam. Erst nach 60 Stunden ist in den IR-Spektren die C=O-Bande von **2** ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ) vollständig verschwunden und nur die von **3**

(1730 – 1750  $\text{cm}^{-1}$ ) vorhanden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Kontrolle ( $\text{CCl}_4/\text{TMS}$  int.) bei  $70^\circ\text{C}$  signalisiert wie bei **1**<sup>6)</sup> strenge Stereospezifität. Wenn das Aldehydproton von **2a** ( $\delta = 9.53$ ) nicht mehr zu sehen ist, ist nur *ein* Signal für ein Vinylproton (6.13) vorhanden. Aus dem anfänglichen Multipllett (7.8 – 7.3) der aromatischen Protonen ist ein Singulett (7.40) geworden. Ebenso wie bei dem aus der 1,5-PSV von **1** hervorgehenden Säurechlorid<sup>6)</sup> und bei Thioestern von C-5-monochlorsubstituierten Z,Z-2,4-Pentadiensäuren<sup>7)</sup> ist bei den Z,Z-Säurechloriden **3** bei höherer Temperatur eine Gleichgewichtseinstellung mit den Z,E-Säurechloriden **4**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch leicht festzustellen. Die Geschwindigkeit (Zeit bis zur Konstanz der Spektren) mit der sich die temperaturunabhängigen Gleichgewichte einstellen und die Gleichgewichtslagen sind etwas von den Substituenten abhängig, doch überwiegen wie immer die Z,Z-Isomeren (s. Tab. 1).

Tab. 1. Zusammensetzung der Gleichgewichte **3**  $\rightleftharpoons$  **4**

$^1\text{H}$ -NMR-Signal = C – H $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ int. ( $\delta$ )	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit h	$K$	Molprozent Z,Z      Z,E	
<b>3a</b> (6.13) $\rightleftharpoons$ <b>4a</b> (5.96)	120	32	2.22	69	31
	140	20	2.22		
<b>3b</b> (6.13) $\rightleftharpoons$ <b>4b</b> (5.96)	120	42	1.94	66	34
	140	28	1.94		
<b>3c</b> (6.13) $\rightleftharpoons$ <b>4c</b> (5.96)	120	26	2.12	68	32
	140	16	2.12		

In präparativen Versuchen zur Isolierung der Säurechloride **3** wurden die Aldehyde **2** 60 h in siedendem Tetrachlorkohlenstoff erhitzt.

Die UV-Spektren der Säurechloride **3** sind stärker differenziert als die der Aldehyde **2**. Während bei **2** nur zwei Maxima (ca. 210 und 310 nm) auftreten, beobachtet man bei **3** außer den beiden Maxima in etwa dem gleichen Bereich noch ein drittes bei ca. 260 nm.

Außer dem schon erwähnten Thioester **8a** wurden durch Umsetzung der Säurechloride **3a** – **c** mit Arylthiolaten auch noch **8b,c** und die gemischt substituierten Typen **8d,e** dargestellt. Durch Hydrolyse von **3** zu den Carbonsäuren **7** und deren Thermolyse zu den 2-Pyronen **6**, die auch aus den Aldehyden **2** in Eisessig entstehen, wurde die 1,5-PSV **2**  $\rightarrow$  **3** in üblicher Weise<sup>8)</sup> präparativ bewiesen.

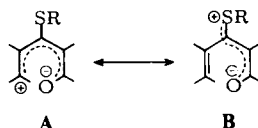
Die Carbonsäuren **7** weisen sich durch scharfe Schmelzpunkte und durch nur *ein* Signal vinyli-scher Protonen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich  $\delta = 6.16 - 6.06$  als sterisch einheitlich aus. Das Massenspektrum (70 eV, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ) von **6b** zeigt neben  $m/e = 286$  ( $\text{M}^+$ ) mit dem intensiven Fragment  $m/e = 223$  ( $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{CO}$ ) die für 2-Pyrone ganz typische Eliminierung von CO an. Weitere charakteristische Spaltstücke finden sich bei 251 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 195 ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ ) und 159 ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{Cl}$ ).

Die Geschwindigkeit der 1,5-PSV der von uns untersuchten Pentadienale und -one hängt stark von den +I- oder -I-Effekten der Substituenten an C-1 ab. Erstere wirken beschleunigend, letztere verzögernd<sup>8,9)</sup>. Über den Einfluß von Substituenten an C-3 ist bisher nichts bekannt. Wie der Vergleich der kinetischen Daten (Tab. 2) der 1,5-PSV von **2** mit denen der Standardsubstanz **1** zeigt, bringt der  $\text{Cl} \rightarrow \text{SR}$ -Austausch an C-3 eine Verlangsamung um das 20 – 30fache mit sich.

Tab. 2. Kinetische Daten der 1,5-PSV verschiedener Z-Pentadienale (in Tetrachlorkohlenstoff bei 65.2 °C)

Ausgangsstoffe	C-3	$10^4 k$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
<b>2a</b>	S-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.37	2056
<b>2b</b>	S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (4)	3.00	2310
<b>2c</b>	S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl(4)	5.45	1272
<b>1</b> <sup>5)</sup>	Cl	108	64

Wie früher postuliert ist für den Ablauf der Umlagerung eine gewisse Resonanzbeteiligung von **A** erforderlich<sup>8)</sup>. Durch einen SR-Substituenten an C-3 wird diese durch Überlagerung mit **B** gestört und die Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^* = 27.3$  kcal/mol für **2a**) beträchtlich erhöht.



Die im Vergleich zu **1** und anderen Pentadienonen<sup>8)</sup> extrem niedrige Aktivierungsentropie ( $\Delta S^* = -2.0$  cal/mol · Grad für **2a**) läßt eine für die Erreichung des Übergangszustandes günstige räumliche Ordnung bereits im Grundzustand vermuten, was das Kollotenmodell bestätigt. Durch die Phenylthiogruppe an C-3 wird die in **1** eingeschränkte freie Drehbarkeit der Trichlorvinylgruppe um die C-3-C-4-Einfachbindung weitgehend aufgehoben und damit die für den Ringschluß erforderliche *s-cis*-Konformation begünstigt. Im übrigen nimmt die Geschwindigkeit der 1,5-PSV von **2** erwartungsgemäß mit dem Übergang von +I- zu -I-Effekten der Substituenten in 4-Stellung der Arylthiogruppe zu (CH<sub>3</sub> < H < Cl).

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, <sup>1</sup>H-NMR mit dem Varian-Gerät T 60 und UV mit dem Beckman-Gerät DBG T.

*Allgemeine Angaben zur Darstellung der Aldehyde 2:* 3.00 g (11.7 mmol) **1**<sup>6)</sup> in 50 ml absol. Ethanol werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C tropfenweise mit ca. 12.0 mmol des betreffenden Thiolats in 50 ml absol. Ethanol versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird das gleiche Vol. Wasser zugegeben und ausgeethert. Die Etherlösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die sofort festen Produkte werden aus Petrolether (30–50 °C) umkristallisiert.

*Z-2,4,5,5-Tetrachlor-3-phenylthio-2,4-pentadienal (2a):* Mit 1.60 g Natriumphenolat. Ausb. 2.9 g (75%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 108–109 °C. – IR (KBr): 1668 (C=O), 1592, 1525 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta = 9.53$  (s, 1 H), CHO, 7.9–7.3 (m, 5 H, Aromat). – UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.21), 310 (4.24). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl):  $m/e = 257$  (M<sup>+</sup> – 2Cl), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>OS (328.0) Ber. C 40.27 H 1.84 Cl 43.23 S 9.77  
Gef. C 40.32 H 2.10 Cl 43.09 S 9.78

*Z-2,4,5,5-Tetrachlor-3-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienal (2b)*: Mit 1.80 g Natrium-4-methylthiophenolat. Ausb. 2.8 g (69%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 108–109°C. – IR (KBr): 1673 (C=O), 1592, 1525 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.): δ = 9.50 (s, 1 H, CHO), 7.5–7.1 (m, 4 H, Aromat), 2.45 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>OS (342.0) Ber. C 42.13 H 2.35 Cl 41.45 S 9.37

Gef. C 42.14 H 2.48 Cl 41.32 S 9.32

*Z-2,4,5,5-Tetrachlor-3-(4-chlorphenylthio)-2,4-pentadienal (2c)*: Mit 2.00 g Natrium-4-chlorthiophenolat. Ausb. 2.7 g (64%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 112–113°C. – IR (KBr): 1680 (C=O), 1590, 1570, 1535 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.): δ = 9.50 (s, 1 H, CHO), 7.6–7.2 (m, 4 H, Aromat). – UV (n-Heptan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 211 nm (4.34) 309 (4.26).

C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>OS (362.4) Ber. C 36.44 H 1.39 Cl 48.90 S 8.84

Gef. C 36.24 H 1.50 Cl 48.94 S 8.96

*Z-2,4,5,5-Tetrachlor-3-phenylthio-2,4-pentadienal-oxim (5a)*: 2.00 g (6.00 mmol) **2a** in 50 ml Ethanol werden mit 0.80 g Hydroxylaminhydrochlorid und 1.20 g Natriumacetat in 10 ml Wasser 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, wobei das Produkt allmählich ausfällt. Ausb. 1.4 g farblose Kristalle vom Schmp. 118–119°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (KBr): 3220 (OH), 1590, 1530 cm<sup>-1</sup> (C=C).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>NOS (343.0) Ber. C 38.51 H 2.05 Cl 41.33 N 4.08 S 9.34

Gef. C 38.11 H 2.11 Cl 41.15 N 4.13 S 9.31

*2,3,5-Trichlor-4-(phenylthio)pyridin-N-oxid (9a)*: 0.30 g (0.90 mmol) **5a** werden in 30 ml Toluol 24 h zum Sieden erhitzt. Das nach dem Verdampfen i. Vak. zurückbleibende dunkle Öl kristallisiert beim Anreiben. Ausb. 0.20 g (73%) gelbe Kristalle vom Schmp. 132–133°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1575, 1555 (C=C), 1270 cm<sup>-1</sup> (N=O). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl): m/e = 305 (M<sup>+</sup>), 289 (M<sup>+</sup> – O), 254 (M<sup>+</sup> – O – Cl).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>NOS (306.6) Ber. C 43.09 H 1.97 Cl 34.69 N 4.56 S 10.45

Gef. C 42.56 H 2.11 Cl 34.67 N 4.43 S 10.48

*Z-2,4,5,5-Tetrachlor-3-phenylthio-2,4-pentadienal-2,4-dinitrophenylhydrazon (10a)*: 0.50 g (1.5 mmol) **2a** in 5 ml Ethanol werden mit 0.40 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Ethanol verrührt, wobei sich das Produkt sofort kristallin abscheidet. Ausb. 0.60 g (78%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 156–157°C (aus Aceton/Wasser 10:1). – IR (KBr): 3260 (N–H), 1610 (C=N), 1325 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S (508.1) Ber. C 40.18 H 1.98 Cl 27.90 N 11.02 S 6.30

Gef. C 40.02 H 2.22 Cl 27.83 N 10.95 S 6.60

*3,5-Dichlor-1-(2,4-dinitrophenylamino)-4-phenylthio-2-pyridon (11a)*: 0.30 g (0.60 mmol) **10a** werden in 20 ml Eisessig 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wird das gelbe Öl mit 5 ml Methanol versetzt und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.20 g (73%) gelbe Kristalle vom Schmp. 185–186°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1335 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (453.2) Ber. C 45.04 H 2.22 Cl 15.64 N 12.36 S 7.07

Gef. C 44.44 H 2.59 Cl 15.48 N 12.00 S 7.15

*Allgemeine Angaben zur Darstellung der Säurechloride 3*: 10.0 g (27.6–30.4 mmol) **2a–c** werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff 60 h zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleibenden Öle erstarren beim Anreiben. Umkristallisation aus Petrolether (30–50°C).

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-phenylthio-2,4-pentadienoylchlorid (3a)*: Ausb. 6.8 g (68%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 48–49°C. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR

(CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta$  = 7.40 (s, 5H, Aromat), 6.13 (s, 1H, =C-H). – UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 nm (4.28), 260 (3.75), 319 (4.13). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl):  $m/e$  = 326 (M<sup>+</sup>), 291 (M<sup>+</sup> – Cl), 256 (M<sup>+</sup> – 2 Cl), 109 (SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>OS (328.0) Ber. C 40.27 H 1.84 Cl 43.23 S 9.77

Gef. C 40.28 H 1.91 Cl 43.24 S 9.73

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienylchlorid (3b)*: Ausb. 7.9 g (79%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 55–56 °C. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1605–1590 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta$  = 7.4–7.1 (m, 4H, Aromat), 6.13 (s, 1H, =C-H), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 199 nm (4.48), 212 (4.03) Schulter, 258 (3.84), 320 (4.17).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>OS (342.0) Ber. C 42.13 H 2.35 Cl 41.45 S 9.37

Gef. C 42.15 H 2.44 Cl 41.54 S 9.32

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-chlorphenylthio)-2,4-pentadienylchlorid (3c)*: Ausb. 7.4 g (74%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 54–55 °C. – IR (KBr): 1750–1720 (C=O), 1600, 1570 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta$  = 7.40 (s, 4H, Aromat), 6.13 (s, 1H, =C-H). – UV (n-Heptan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 198 nm (4.46), 215 (4.31) Schulter, 265 (3.90), 306 (4.14).

C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>OS (362.4) Ber. C 36.44 H 1.39 Cl 48.90 S 8.84

Gef. C 36.60 H 1.50 Cl 48.80 S 8.82

*Allgemeine Angaben zur Darstellung der Thioester 8*: In die absol. Etherlösung der Säurechloride **3** wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C eine Suspension des betreffenden Natriumthiols in Ether tropfenweise eingerührt. Nach 15 min bei Raumtemp. wird filtriert und der Ether i. Vak. abdestilliert, wobei die Produkte direkt kristallisiert anfallen.

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (8a)*: Aus 0.36 g (1.2 mmol) **3a** und 0.40 g (1.2 mmol) Natriumthiophenolat in 30 ml Ether. Ausb. 0.40 g (83%) gelbe Kristalle vom Schmp. 89–90 °C (aus Ethanol). Identifizierung durch den Misch.-Schmp. 89–90 °C und Spektrenvergleich mit einem nach Lit.<sup>1)</sup> dargestellten Präparat.

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-methylphenylester) (8b)*: Aus 1.00 g (2.9 mmol) **3b** und 0.45 g (3.00 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat in 90 ml Ether. Ausb. 0.85 g (68%) gelbe Kristalle vom Schmp. 119–120 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1660 (C=O), 1592 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta$  = 7.3–6.9 (m, 8H, Aromat), 5.95 (s, 1H, =C-H), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (429.8) Ber. C 53.09 H 3.51 Cl 24.74 S 14.92

Gef. C 53.49 H 3.93 Cl 24.75 S 14.98

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-chlorphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-chlorphenylester) (8c)*: Aus 0.70 g (2.0 mmol) **3c** und 0.36 g (2.0 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 90 ml Ether. Ausb. 0.76 g (80%) gelbe Kristalle vom Schmp. 143–144 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1668 (C=O), 1590, 1562 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta$  = 7.00 (s, 8H, Aromat), 6.06 (s, 1H, =C-H).

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>OS<sub>2</sub> (470.6) Ber. C 43.38 H 1.92 Cl 37.66 S 13.62

Gef. C 43.14 H 2.00 Cl 37.66 S 13.60

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-phenylthio-2,4-pentadienthiosäure-S-(4-chlorphenylester) (8d)*: Aus 0.65 g (2.0 mmol) **3a** und 0.36 g (2.0 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 60 ml Ether. Ausb. 0.59 g (67%) gelbe Kristalle vom Schmp. 111–112 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1665 (C=O), 1605, 1570 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS int.):  $\delta$  = 7.4–7.2 (m, 9H, Aromat), 6.00 (s, 1H, =C-H). – MS (70 eV, bez. auf <sup>35</sup>Cl):  $m/e$  = 435 (M<sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>OS<sub>2</sub> (436.2) Ber. C 46.80 H 2.31 Cl 32.51 S 14.70

Gef. C 46.89 H 2.43 Cl 32.46 S 14.70

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-chlorphenylthio)-2,4-pentadienthiosäure-S-phenylester (8e):* Aus 0.36 g (1.0 mmol) **3c** und 0.13 g (1.0 mmol) Natriumthiophenolat in 30 ml Ether. Ausb. 0.28 g (65%) gelbe Kristalle vom Schmp. 129–130°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1665 (C=O), 1605, 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 7.40 (s, 9H, Aromat), 6.10 (s, 1H, =C–H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{OS}_2$  (436.2) Ber. C 46.80 H 2.31 Cl 32.51 S 14.70  
Gef. C 46.86 H 2.42 Cl 32.39 S 14.32

*Allgemeine Angaben zur Darstellung der Carbonsäuren 7:* 1.00 g (2.8–3.0 mmol) Säurechlorid **3** wird 24 h bei Raumtemp. in 50 ml 2 N NaOH gerührt. Nach Extrahieren mit Ether wird die wäßrige Phase mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeethert. Die über  $\text{MgSO}_4$  getrocknete Etherlösung hinterläßt beim Eindampfen ein festes Produkt, das aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert wird.

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-phenylthio-2,4-pentadiensäure (7a):* Ausb. 0.67 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 164–165°C. – IR (KBr): 3300–2300 (O–H), 1680 (C=O), 1605, 1525  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 7.4–7.2 (m, 5H, Aromat), 10.2 (s, 1H, O–H), 6.06 (s, 1H, =C–H).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$  (309.6) Ber. C 42.67 H 2.27 Cl 34.35 S 10.35  
Gef. C 42.51 H 2.41 Cl 34.38 S 10.35

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-methylphenylthio)-2,4-pentadiensäure (7b):* Ausb. 0.78 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 179–180°C. – IR (KBr): 3200–2400 (O–H), 1675 (C=O), 1600, 1525  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 10.7 (s, 1H, O–H), 7.5–7.1 (m, 4H, Aromat), 6.16 (s, 1H, =C–H).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$  (323.6) Ber. C 44.53 H 2.80 Cl 32.86 S 9.90  
Gef. C 44.22 H 2.85 Cl 32.71 S 9.88

*Z,Z-2,4,5-Trichlor-3-(4-chlorphenylthio)-2,4-pentadiensäure (7c):* Ausb. 1.3 g (69%) farblose Kristalle vom Schmp. 174–175°C. – IR (KBr): 3200–2400 (O–H), 1685 (C=O), 1570, 1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 10.0 (s, 1H, O–H), 7.4–7.2 (m, 4H, Aromat), 6.10 (s, 1H, =C–H).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$  (344.0) Ber. C 38.40 H 1.75 Cl 41.21 S 9.32  
Gef. C 38.15 H 1.73 Cl 41.25 S 9.31

#### *Allgemeine Angaben zur Darstellung der 2-Pyranone 6*

a) *Aus den Aldehyden 2:* 1.00 g (2.7–3.0 mmol) **2** werden in 50 ml Eisessig 6 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs i. Vak. werden die Öle in Methanol gelöst, auf –78°C gekühlt und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht.

b) *Aus den Carbonsäuren 7:* 0.50 g **7** werden 2 h auf 190°C erhitzt. Die dunklen Öle erstarren nach Zugabe von 10 ml Petrolether (30–50°C).

*3,5-Dichlor-4-phenylthio-2-pyranon (6a):* a) *Aus 2a:* Ausb. 0.65 g (79%) gelbe Kristalle vom Schmp. 56–57°C [aus Petrolether (30–50°C)]. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1590, 1580  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 7.50 (s, 1H), 7.36 (s, 5H).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$  (273.1) Ber. C 48.37 H 2.21 S 11.73 Gef. C 48.52 H 2.32 S 11.70

b) *Aus 7a:* Ausb. 0.21 g (47%) gelbe Kristalle vom Schmp. 56–57°C.

*3,5-Dichlor-4-(4-methylphenylthio)-2-pyranon (6b):* a) *Aus 2b:* Ausb. 0.60 g (71%) gelbe Kristalle vom Schmp. 65–66°C [aus Petrolether (30–50°C)]. – IR (KBr): 1715 (C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 7.45 (s, 1H), 7.2–6.9 (m, 4H), 2.33 (s, 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$  (287.1) Ber. C 50.19 H 2.80 Cl 24.69 S 11.16  
Gef. C 49.94 H 2.96 Cl 24.78 S 11.12

b) Aus 7b 0.25 g (56%) gelbe Kristalle vom Schmp. 65–66°C.

3,5-Dichlor-4-(4-chlorphenylthio)-2-pyranon (6c): a) Aus 2c. Ausb. 0.58 g (69%) gelbe Kristalle vom Schmp. 80–81°C [aus Benzin (50–70°C)/Chloroform 5:1]. – IR (KBr): 1725 (C=O), 1580, 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$ ):  $\delta$  = 7.46 (s, 1 H), 7.26 (s, 4 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}$  (307.5) Ber. C 42.95 H 1.63 Cl 34.57 S 10.42

Gef. C 43.31 H 1.79 Cl 34.69 S 10.39

b) Aus 7c 0.28 g (63%) gelbe Kristalle vom Schmp. 80–81°C.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen: Zur Bestimmung der Gleichgewichtslagen  $3 \rightleftharpoons 4$  wurde anhand der in Tab. 1 wiedergegebenen  $^1\text{H-NMR}$ -Signale nach den früheren Angaben<sup>3)</sup> verfahren. Die Kinetik der Umlagerungen  $2 \rightarrow 3$  wurde mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale an C-1 von 2 ( $\delta$  = 9.50–9.53) und an C-5 von 3 ( $\delta$  = 6.13) mit je 0.30 g 2 in 0.8 ml  $\text{CCl}_4/\text{TMS int.}$  bei 3 verschiedenen Temperaturen (65.2, 73.0 und 80.0°C) in zugeschmolzenen NMR-Röhrchen bestimmt. Die  $k$ -Werte für eine irreversible Reaktion erster Ordnung und die Aktivierungsparameter wurden graphisch ermittelt<sup>10)</sup>.

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: A. Roedig und K. Fleischmann, Chem. Ber. **114**, 159 (1981), vorstehend.

<sup>2)</sup> A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

<sup>3)</sup> A. Roedig, M. Försch, H. Göpfert und D. Scheutzw, Chem. Ber. **112**, 1096 (1979), dort ältere Literatur.

<sup>4)</sup> A. Roedig, G. Märkl und W. Ruch, Liebigs Ann. Chem. **730**, 47 (1969).

<sup>5)</sup> A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967).

<sup>6)</sup> A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).

<sup>7)</sup> A. Roedig und K. Fleischmann, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>8)</sup> A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630.

<sup>9)</sup> A. Roedig und H. Göpfert, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 403.

<sup>10)</sup> R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd III/1, S. 122, Thieme, Stuttgart 1955.