

Alexander Schönberg und Renata von Ardenne

Organische Schwefelverbindungen, LI¹⁾

Einwirkung von Diphenyldiazomethan und von Thionylchlorid auf 1-Thio- α - und - γ -pyrone

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

4,6-Diphenyl-1,2-dithio- α -pyron (**1**) setzt sich mit Diphenyldiazomethan, wahrscheinlich über **2**, zu **3** um. Versuche, diese Reaktion auf andere Dithio- α -pyrone zu übertragen, scheiterten. Dagegen liefert **4b** mit Diphenyldiazomethan **5**, **6** liefert **8**. – Während sich 1-Thio- γ -pyrone bzw. -chromone bei der Behandlung mit Oxalyl- oder Thionylchlorid in die entsprechenden geminalen Chloride*) (Carbonylchloride) überführen lassen, ist dies nicht möglich bei 1-Thio- α -pyronen bzw. 1-Thio-cumarinen. Dieser Unterschied hat diagnostischen Wert zur Unterscheidung von 1-Thio- α - und 1-Thio- γ -pyronen. Dithio- α - und - γ -pyrone liefern die entsprechenden Carbonylchloride (vgl. Schema 2 und 3). 2,6-Bis-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- γ -pyron (**10**) liefert bei der alkalischen Hydrolyse **11**.

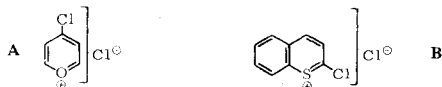
A. Umsetzungen mit Diphenyldiazomethan

Während eine Reihe von 4-Thio- γ -pyronen und 1,4-Dithio- γ -pyronen sich mit Diphenyldiazomethan gemäß Schema (1)



umsetzen (vgl. Schönberg, König und Singer¹⁾ und diese Arbeit weiter unten), liegen entsprechende Beobachtungen mit Diphenyldiazomethan bei 2-Thio- und 1,2-Dithio- α -pyronen nicht vor; wie überhaupt entsprechende Umsetzungsprodukte von Ver-

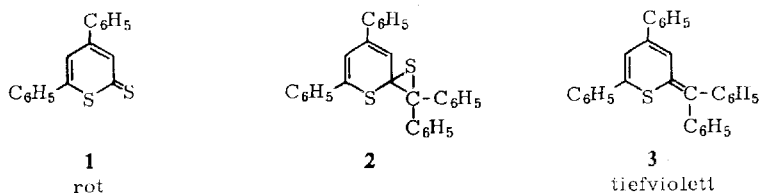
*) Nomenklatur: In dieser und der folgenden Arbeit sind, was Namen und Formelbild betrifft, diese Chloride als geminale Chloride (Carbonylchloride) formuliert worden und nicht als 4-Chlor-pyryliumchloride (A) resp. 2-Chlor-pyryliumchloride (B).



¹⁾ L. Mitteil.: A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem. Ber. 100, 767 (1967).

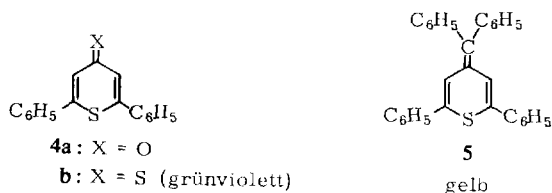
bindungen der Diazomethanreihe mit Thionlactonen wohl noch nicht beschrieben worden sind. Wir haben eine Reihe von 2-Thio- α -pyronen resp. 2-Thio-cumarinen, nämlich: 2-Thio-cumarin, 1,2-Dithio-cumarin, 1,2-Dithio- α -pyron, 3,8-Dimethyl-1,2-dithio-cumarin, 6-Methoxy-3-methyl-1,2-dithio-cumarin, 4,6-Diphenyl-1,2-dithio- α -pyron (**1**) sowie die Verbindungen **2** und **10** der nachfolgenden Arbeit mit Diphenyldiazomethan in siedendem Benzol behandelt, konnten aber, abgesehen von den Ausgangsmaterialien und den Zersetzungsprodukten des Diphenyldiazomethans -- mit einer Ausnahme -- keine Produkte isolieren, deren Bildung gemäß (1) zu erklären wäre²⁾.

Die bemerkenswerte Ausnahme macht das 4,6-Diphenyl-1,2-dithio- α -pyron (**1**)^{3a,b)}, welches sich nach Schema (1) zu **3** umsetzen ließ. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über das nicht isolierte Episulfid **2**.



Das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht stützt obige Formulierung. Die Ozonisierung liefert Benzophenon.

Das der Verbindung **1** entsprechende 4-Thio- γ -pyron-Derivat **4b** haben wir aus der Sauerstoffverbindung **4a** nach der Thionylchlorid-Thioessigsäure-Methode⁴⁾ erhalten. Die Kristalle sind im auffallenden Licht grünviolett im Gegensatz zu den roten von **1**. **4b** haben wir mit Diphenyldiazomethan über das Episulfid zu **5** umgesetzt.



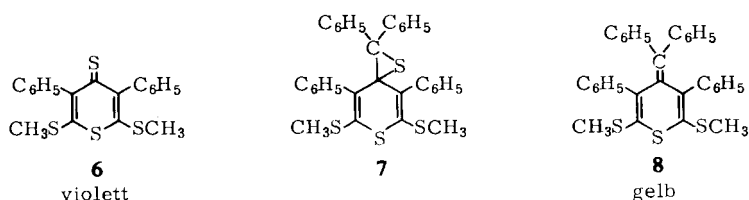
Ebenso erfolgreich verlief die Umsetzung von 2,6-Bis-methylmercapto-3,5-diphenyl-1,4-dithio- γ -pyron (**6**) mit Diphenyldiazomethan. Nach der Behandlung des vermutlich zunächst gebildeten Äthylensulfids **7** mit Kupferpulver entstand **8**.

²⁾ Ergänzend sei mitgeteilt, daß auch Benzotrithion (s. nebenstehende Formel) mit Diphenyldiazomethan unter obigen Versuchsbedingungen nicht umgesetzt werden konnte.



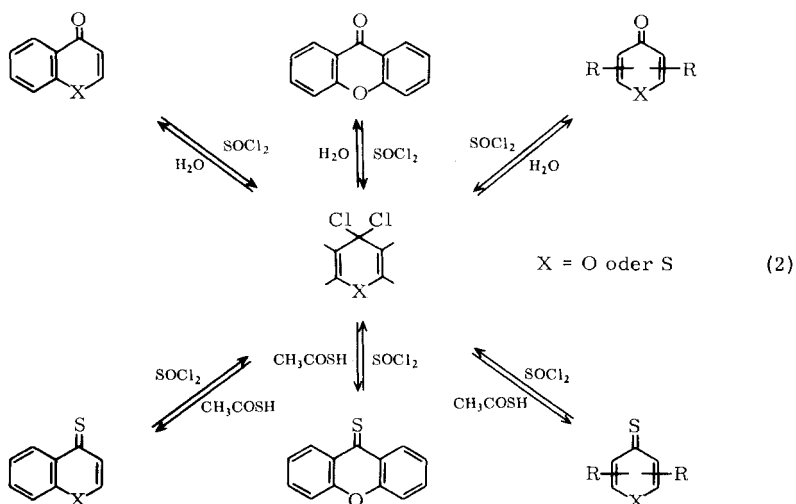
³⁾ ^{3a)} R. Mayer und J. Wehl, *Angew. Chem.* **77**, 261 (1965); *Angew. chem. internat. Edit.* **4**, 246 (1965); ^{3b)} R. Mayer, G. Laban und M. Wirth, *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 140 (1967).

⁴⁾ A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 1375 (1928).

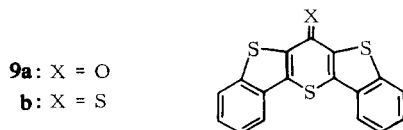


B. Unterschiedliches Verhalten von 1-Thio- γ - und 1-Thio- α -pyronen gegenüber Oxalyl- und Thionylchlorid

Es ist bekannt, daß sich γ -Pyrone, Chromone und Xanthone sowie die entsprechenden Thionverbindungen^{5,6)} durch Einwirkung von Oxalyl- bzw. Thionylchlorid in Ketochloride überführen lassen, welche mit Wasser in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, mit Thioessigsäure in die entsprechenden Thionverbindungen übergehen (s. Schema (2)).



Als weitere Beispiele für die Überführung von γ -Pyronen in die entsprechenden Thionverbindungen sei auf die jetzt durchgeführte Überführung von **4a** resp. **9a** in die Verbindungen **4b** und **9b** hingewiesen.



Es scheint bisher nicht untersucht worden zu sein, ob sich α -Pyron-Derivate in analoger Weise (Behandlung mit Thionyl- bzw. Oxalylchlorid) in die entsprechenden geminalen Chloride überführen lassen. Untersucht wurden die Verbindungen in Tab. 1.

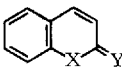
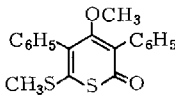
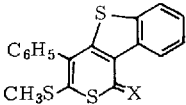
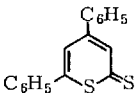
⁵⁾ A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1946**, 604.

⁶⁾ ^{6a)} A. Schönberg in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 9, S. 711, 723, 724, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955; ^{6b)} A. Schönberg und E. Frese, im Druck.

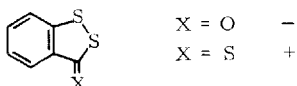
Tab. 1. Umsetzung von α -Pyron- und Thio- bzw. Dithio- α -pyron-Derivaten mit Thionyl- bzw. Oxalylchlorid.

— bedeutet, daß nach mindestens 2stdg. Erhitzen mit Oxalyl- bzw. Thionylchlorid und nach Abzug des Lösungsmittels das Ausgangsprodukt wiedergewonnen werden konnte. Es wurde zur Identifizierung aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

†: Nach 2stdg. Einwirkung des Chlorierungsmittels wird mit Wasser die Carbonylverbindung, mit Thioessigsäure die Thiocarbonylverbindung — z. B. Cumarin aus 2-Thio-cumarin — gebildet (vgl. Schema (2))

		X	Y	Reakt.
		O	O	—
		O	S	+
		S	S	+ ⁷⁾
		S	O	— ^{8a)}
				
				
		X = O		— ^{8b)}
		X = S		+ ^{8b)}
				
		1		

Ergänzend sei auf das analoge Verhalten von Benzotrithion und der entsprechenden Oxo-Verbindung hingewiesen:



Diagnostische Bedeutung des unterschiedlichen Verhaltens









Das unterschiedliche Verhalten von 1-Thio- α - und 1-Thio- γ -pyronen gegenüber Oxalylchlorid (Thionylchlorid) hat diagnostischen Wert. Im Vergleich zu unserer chemischen Methode zur Untersuchung von 1-Thio- α - und 1-Thio- γ -pyronen geben IR-spektroskopische Untersuchungen bei Vorliegen lediglich nur eines Isomeren bei 1-Thio- α - oder 1-Thio- γ -pyronen bzw. -benzopyronen wegen der zu kleinen Differenzen im genannten Bereich (Tab. 2) keinen zwingenden Aufschluß mehr über die Struktur. Lediglich bei α - und γ -Pyronen bzw. Cumarinen und Chromonen ist eine klare Unterscheidung möglich (s. Tab. 2).

Hier mag das unterschiedliche Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Oxalylchlorid gemeinsam mit UV-Messungen die Frage klären, ob ein 1-Thio-pyron der α - oder der γ -Reihe vorliegt.

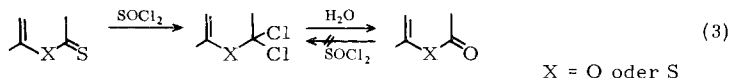
⁷⁾ Im Falle des Dithiocumarins wurde wegen Materialmangels die Bildung des 1-Thio-cumarins nur dünnschichtchromatographisch nachgewiesen.

^{8) 8a)} Ebenfalls aus Materialmangel wurde bei 1-Thio-cumarin nur dünnschichtchromatographisch festgestellt, daß sich bei Behandlung mit SOCl_2 , gefolgt von Thioessigsäure, kein Dithiocumarin bildete. ^{8b)} Vgl. nachstehende Mitteilung.

Tab. 2. IR-Absorptionen von α - und γ -Pyronen im Bereich zwischen 1600 und 1750/cm

	1661, 1674 ⁹⁾ (CHCl ₃)		1708, 1722 1738 (CHCl ₃)
	1609 (Nujol) ¹⁰⁾		1636 (CHCl ₃)
	1617 (KBr) ¹¹⁾		1725 (KBr) ¹¹⁾
	1624 (KBr) ¹¹⁾		1637 (KBr) ¹¹⁾

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den untersuchten Lactonen eine Überführung der Carbonylgruppe in ein geminales Chlorid (s. Schema (3)) nicht möglich war, daß jedoch eine solche Umwandlung bei den entsprechenden Thionlactonen bzw. Dithiolactonen durchgeführt werden konnte.



Eine Ausnahme bildete wieder das 4.6-Diphenyl-1.2-dithio- α -pyron (**1**), bei welchem nur eine sehr geringe Menge in die Sauerstoffverbindung nach (3) übergeführt werden konnte, die Hauptmenge wurde unverändert zurückerhalten. Wir haben oben gesehen, daß **1** auch in seinem Verhalten gegenüber Diphenyldiazomethan eine Ausnahmestellung einnimmt¹²⁾.

C. Versuche mit 2.6-Bis-methylmercapto-3.5-diphenyl-1-thio- γ -pyron (**10**)

1. Einwirkung von Alkali

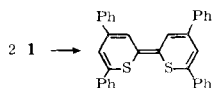
Wird **10** mit alkoholischer KOH-Lösung behandelt, so entsteht nach Ansäuern Verbindung **11**.

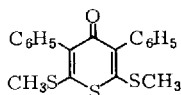
⁹⁾ A. Katritzky und R. Jones, Spectrochim. Acta **17**, 64 (1961).

¹⁰⁾ D. S. Tarbell und P. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2451 (1954).

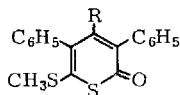
¹¹⁾ G. Pfister-Guillouzo und N. Lozac'h, Bull. Soc. Chim. France **1962**, 1624.

¹²⁾ Wie R. Mayer, W. Brody und R. Zahradnik in „Advances in Heterocyclic Chemistry“, herausgegeben von A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Vol. 8, S. 269, Academic Press, New York und London 1967, mitteilen, zeigt **1** auch insofern ein für Thionlactone ungewöhnliches Verhalten, als es durch Einwirkung von Kupferpulver den Thionschwefel verliert und das nachstehende „Dimere“ liefert (Temp. und Versuchsbedingungen sind nicht angegeben):





10



11: R = OH

12: R = Cl

13: R = OCH₃

(4)

Die hydrolytische Eliminierung einer *S*-Methylgruppe aus **10** unter diesen Bedingungen ist nicht verwunderlich, da **10** als Vinyloges eines Thiolcarbonsäureesters CH₃S—CO—R anzusehen ist. **11** löst sich in heißer Kalilauge und wird nach Ansäuern mit verd. Salzsäure zurückgewonnen. Durch Behandlung mit Oxalylchlorid wird **12** erhalten.

Die Verätherung von **11** mit Diazomethan führt zu **13**.

2. Strukturbeweis für **10**, **11**, **12** und **13**

a) *Verbindung 10*: Voraussetzung für einen Beweis der Strukturen **11**, **12** und **13** ist die Eindeutigkeit der Struktur des Ausgangsstoffes **10**, den man durch Einwirkung von Diazomethan auf 4-Hydroxy-6-mercapto-3,5-diphenyl-1,2-dithio- α -pyron erhalten kann¹³⁾.

Die Struktur von **10** wird zweifelsfrei durch die Analyse und durch das NMR-Spektrum belegt. Neben einem Multiplett zwischen $\delta = 7.22$ und 7.48 ppm liegt nur noch ein Singulett bei $\delta = 2.42$ ppm vor. Das Verhältnis der Flächenintegrale beträgt 5 : 3. Diese Daten beweisen die symmetrisch substituierte γ -Pyron-Struktur. Besäße **10** die isomere Struktur eines α -Pyrons, so sollten im NMR-Spektrum zwei SCH₃-Signale auftreten.

b) *Verbindung 13*: **13** stellt die durch *O*-Methylierung fixierte Form **11** dar. Die Analyse bestätigt die Summenformel von **13**. Das NMR-Spektrum zeigt u. a. zwei Methylresonanzen als Singulett bei $\delta = 2.42$ und 3.00 ppm, von denen wir erstere der SCH₃-Gruppe (vgl. in **10** $\delta_{\text{SCH}_3} = 2.42$ ppm) und die andere der verbleibenden OCH₃-Gruppe zuschreiben.

Das OCH₃-Signal scheint durch die beiden *o*-ständigen Phenylkerne stark zu höheren magnetischen Feldern verschoben zu sein. Dieses NMR-Spektrum ist jedoch kein eindeutiger Strukturbeweis, da es das noch denkbare isomere γ -Pyron (2-Methoxy-6-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- γ -pyron) nicht ausschließt.

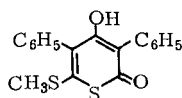
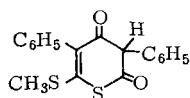
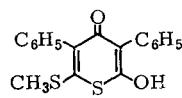
Dagegen gibt das UV-Spektrum (vgl. Tab. 3) Aufschluß über die Struktur. Der Vergleich der UV-Daten dieses Methylierungsproduktes mit denen der „isomeren“ Stammverbindung **10** (vgl. Tab. 3), die statt einer OCH₃-Gruppe eine SCH₃-Gruppe am zentralen Pyronring trägt, zeigt, daß das Methylierungsprodukt kein γ -, sondern ein α -Pyron der angegebenen Struktur **13** ist. **13** bleibt außerdem bei der Behandlung mit Thionylchlorid unverändert. Es tritt also kein Ersatz des Sauerstoffs durch Chlor ein, was zu erwarten wäre (s. oben), wenn es sich bei dieser Verbindung um ein γ -Pyron handelte. **10** und **13** können nun als Bezugssubstanzen für die Strukturzuordnung der verbleibenden Verbindungen **11** und **12** dienen.

¹³⁾ A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1945**, 198. Ein weiteres Verfahren vgl. l. c. ¹⁸⁾.

Tab. 3. UV-Daten der Verbindungen **10**, **11**, **12** und **13** (Lösungsmittel CH₂Cl₂)

	α-Pyron		γ-Pyron		Farbe
	λ _{max} [mμ]	ε _{max}	λ _{max} [mμ]	ε _{max}	
10	—	—	278.5	17700	farblos
11	230.5	18100	—	—	gelb
	370	8200	—	—	
12	237	20900	—	—	gelb
	395	10450	—	—	
13	230	18920	—	—	gelb
	380	9860	—	—	

c) *Verbindung 11*: Vom Hydrolyseprodukt des γ-Pyrons **10** (Schema (4)) sind drei tautomere Formen (**11**, **11a** und **11b**) denkbar. Wie das *NMR-Spektrum* zeigt, liegt in Deuteriochloroform nur *eine* Form vor, wenn auch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, welche der drei. Neben einem Multipllett für zehn aromat. Protonen zwischen δ = 7.26 und 7.58 ppm beobachtet man nur ein Singulett für eine SCH₃-Gruppe bei δ = 2.44 ppm und ein weiteres sehr breites Signal bei δ = 5.83 ppm.

**11****11a****11b**

Auf Grund des *UV-Spektrums* in Methylenchlorid kann gesagt werden, daß in diesem Lösungsmittel ebenfalls vornehmlich nur *ein* Tautomeres zugegen ist, und zwar **11**, denn das Spektrum zeigt hinsichtlich Wellenlänge und Extinktion große Ähnlichkeit mit dem *O*-Methyläther von **11**, dem 1-Thio-α-pyron **13** (vgl. Tab. 3). **11** wurde schon früher erhalten⁵⁾, aber damals irrtümlicherweise als das Isomere C₆H₅-C≡C-S-C(SCH₃)-C(C₆H₅)-CO₂H angesehen.

d) *Verbindung 12*: Die Summenformel wird durch Analyse und das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht gestützt. Die Konstitution ergibt sich durch UV-Spektren-Vergleich mit **10** und **13** (vgl. Tab. 3).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser und der nachfolgenden Arbeit. Wir danken Herrn Dr. *K. Praefcke* für zahlreiche klärende Diskussionen und für seine Mitarbeit bei der Abfassung beider Manuskripte. Herrn Prof. *N. Lozac'h* und Herrn Prof. *R. Mayer* sind wir für die Überlassung einiger Substanzen sehr zu Dank verpflichtet. Frau Dr. *U. Faass* danken wir für die Ausführung der Analysen, sowie Frau *H. Lange* und Fräulein *A. Naumann* für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte, im Kofler-Block bestimmt, sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 125, wenn nicht anders vermerkt, in KBr, die NMR-Spektren¹⁴⁾ in CDCl_3 im Varian HA 100 und die UV-Spektren in Methylenchlorid mit dem Beckman-Recordingspectrophotometer DK 1 gemessen.

4.6-Diphenyl-2-diphenylmethylen-2H-thiopyran (3): 1.0 g **4.6-Diphenyl-1.2-dithio- α -pyron (1)**^{3a, b)} wurde mit 0.72 g *Diphenyldiazomethan* (Molverhältnis 1:1) 2 Stdn. in trockenem Benzol in Argonatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 4mal mit Petroläther digeriert (Rückstand A). Aus dem Petroläther-extrakt kristallisierte nach Einengen **3** (0.13 g). Der Rückstand A wurde in Benzol aufgenommen. Nach Versetzen mit Petroläther kristallisierten 0.1 g **1**. Die Mutterlaugen chromatographierten wir an Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. 2). Mit Benzol/Petroläther (1:1) wurden 0.41 g **3**, mit Benzol noch 0.26 g **1** eluiert. Gesamtausbe. 28% **3**. Aus Benzol/Petroläther rotviolette Nadelbüschel, Schmp. 158–159°.

NMR: olefin. H d $\delta = 6.72$ ppm, d 6.65; arom. H m 7.21–7.55 (1:1:20).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{S}$ (414.6) Ber. C 86.92 H 5.34 S 7.74

Gef. C 87.09 H 5.28 S 7.75 Mol.-Gew. 414 (massenspektroskop.)

In der gleichen Weise, aber ohne Erfolg, wurden folgende Produkte mit *Diphenyldiazomethan* behandelt: 2-Thio-cumarin, 1.2-Dithio- α -pyron, 3.8-Dimethyl-1.2-dithio-cumarin, 6-Methoxy-3-methyl-1.2-dithio-cumarin, Benzotrithion sowie die Verbindungen **2** und **10** der nachfolgenden Arbeit.

2.6-Diphenyl-1.4-dithio- γ -pyron (4b): 1.1 g **2.6-Diphenyl-1-thio- γ -pyron (4a)**¹⁵⁾ wurden 3.5 Stdn. mit überschüssigem *Thionylchlorid* rückfließend erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand 6 Stdn. mit Benzol und ca. 3–5 ccm *Thioessigsäure* unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen kristallisierten 1.0 g **4b** (86%), grünlila Nadeln, Schmp. 127° (aus Benzol/Petroläther).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (280.4) Ber. C 72.81 H 4.31 S 22.86 Gef. C 72.84 H 4.33 S 22.37

2.6-Diphenyl-4-diphenylmethylen-4H-thiopyran (5): 0.70 g **4b** wurden mit 0.5 g *Diphenyldiazomethan* (Molverhältnis 1:1) 2 Stdn. in trockenem Benzol erhitzt. Nach Einengen und Zugabe von Petroläther wurden 0.75 g gelbe Nadeln erhalten (73%). Um Spuren des Episulfids zu entfernen, wurde die Substanz 7 Stdn. in Xylol mit Kupferpulver erhitzt. Aus Benzol/Petroläther gelbe Spieße, Schmp. 248–249°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{S}$ (414.6) Ber. C 86.92 H 5.34 S 7.74 Gef. C 86.43 H 5.41 S 7.56

2.6-Bis-methylmercapto-3.5-diphenyl-4-diphenylmethylen-4H-thiopyran (8): 1.86 g **2.6-Bis-methylmercapto-3.5-diphenyl-1.4-dithio- γ -pyron (6)** wurden mit ca. 1 g *Diphenyldiazomethan* (1:1) in trockenem Benzol 2 Stdn. erhitzt. Nach Abziehen von etwas Lösungsmittel schied sich 1.94 g eines Kristallgemisches ab; es wurde 8 Stdn. mit *Kupferpulver* in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen gelbe Kristalle, Schmp. 205–208° (aus Benzol/Petroläther).

NMR: SCH_3 s $\delta = 2.33$ ppm; arom. H m 6.65–7.40 (3:10).

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{S}_3$ (506.7) Ber. C 75.84 H 5.17 Gef. C 75.90 H 5.24

¹⁴⁾ Die δ -Werte in ppm sind bezogen auf TMS als inneren Standard. In Klammern sind entweder die Anzahl der Protonen oder die Protonenverhältnisse angegeben. s = Singulett, d = Dublett und m = Multiplett.

¹⁵⁾ F. Arndt, P. Nachtwey und J. Pusch, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1633 (1925).

Einwirkung von Thionylchlorid, gefolgt von Wasser resp. Thioessigsäure

a) 6-Thioxo-6H-bis[1]benzothiopheno[3,2-b:2'.3'-e]thiopyran (**9b**): 0.5 g **9a**¹⁶⁾ (Schmp. 318°) wurden 2 Stdn. mit Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Thionylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand mit trockenem Benzol und ca. 5 ccm Thioessigsäure 15 Stdn. erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen verfilzten, ockerfarbenen Nadeln (0.3 g = 57%) ließen sich aus viel Benzol umkristallisieren, Schmp. 301°.

$C_{17}H_8S_4$ (340.5) Ber. C 59.96 H 2.37 S 37.66 Gef. C 59.73 H 2.12 S 36.92

b) 6-Oxo-6H-bis[1]benzothiopheno[3,2-b:2'.3'-e]thiopyran (**9a**): 0.085 g **9b** wurden mit Thionylchlorid übergossen und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Thionylchlorids i. Vak. wurde der Rückstand 15 Stdn. mit Benzol und Wasser erhitzt. Aus der getrockneten organischen Phase kristallisierten 0.05 g farblose Nadeln, Schmp. 318° (Lit.¹⁶⁾: 312–313°). Keine Schmelzpunktsdepression mit **9a**, welches auf anderem Wege dargestellt wurde¹⁶⁾. IR: ν_{CO} 1594/cm.

c) In analoger Weise wurden 2,6-Diphenyl-1-thio- γ -pyron (**4a**), 2,6-Diphenyl-1,4-dithio- γ -pyron (**4b**), **12**, Benzotrithion (vgl. Fußnote²⁾) und die entsprechende Oxo-Verbindung, Verbindung **3** der nachstehenden Arbeit sowie alle in Tab. I aufgeführten α -Pyrone und 2-Thio- α -pyrone behandelt (z. T. wurden die Reaktionszeiten verkürzt).

2,6-Bis-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- γ -pyron (**10**): Aus 5.0 g 4-Hydroxy-6-mercapto-3,5-diphenyl-1,2-dithio- α -pyron¹⁷⁾ wurden 3.7 g **10** in farblosen Kristallen erhalten¹⁸⁾. Schmp. 165° (aus Benzol/Petroläther).

IR: ν_{CO} 1575/cm. UV: λ_{max} 278.5 m μ bzw. ν_{max} 35900/cm ($\epsilon = 17700$)¹⁹⁾. NMR: SCH₃ s $\delta = 2.42$ ppm; arom. H m 7.22–7.48 (3: 5).

4-Hydroxy-6-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- α -pyron (**11**): Die Darstellung erfolgte nach der Methode von Schönberg⁵⁾. Aus 2.0 g **10** wurden 1.85 g **11** erhalten, Schmp. 206°.

IR: ν_{OH} 3500–2200, ν_{CO} 1580/cm (in KBr) bzw. 1605/cm (in CHCl₃). UV: λ_{max} 230.5 m μ bzw. ν_{max} 43400/cm ($\epsilon = 18100$), 370 bzw. 27000 (8200). NMR: SCH₃ s $\delta = 2.44$ ppm (3); vermutlich OH: sehr breites Signal mit Zentrum bei 5.83 (1); arom. H m 7.26–7.58 (10).

$C_{18}H_{14}O_2S_2$ (326.4) Ber. C 66.23 H 4.33 S 19.65 Gef. C 66.11 H 4.42 S 19.13

4-Chlor-6-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- α -pyron (**12**): 1.0 g **11** wurden 1 Stde. unter Rückfluß mit Oxalylchlorid (ca. 20 ccm) erhitzt. Das Oxalylchlorid wurde dann i. Vak. abgezogen, der Rückstand 1.5 Stdn. mit Benzol und Wasser gekocht, die organische Phase getrocknet und an Al₂O₃ (neutral, Akt.-St. II) chromatographiert. Mit Benzol wurden 0.2 g **12** eluiert, Schmp. 190–192° (aus Benzol/Petroläther).

IR: ν_{CO} 1616/cm. NMR: SCH₃ s $\delta = 2.38$ ppm (3); arom. H m 7.05–7.50 (10).

$C_{18}H_{13}ClOS_2$ (344.9) Ber. C 62.68 H 3.80 Cl 10.28 S 18.60

Gef. C 62.82 H 3.90 Cl 10.38 S 18.63

Mol.-Gew. 350 (osmometr. in CHCl₃)²⁰⁾

¹⁶⁾ U. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **635**, 115 (1960).

¹⁷⁾ Vgl. **7** in der nachfolgenden Arbeit.

¹⁸⁾ H. Apitzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2888 (1905).

¹⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. G. Pfundt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim, für die Aufnahme quantitativer UV-Spektren einiger in dieser und der nachfolgenden Arbeit beschriebener Verbindungen.

²⁰⁾ Wir danken dem Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, für dieses Resultat.

4-Methoxy-6-methylmercapto-3,5-diphenyl-1-thio- α -pyron (13): 0.5 g 11 wurden in Äther suspendiert und mit *Diazomethan* (in Äther) umgesetzt. Es wurden 0.3 g gelbe Kristalle erhalten, Schmp. 157–159° (aus Benzol/Petroläther).

IR: ν_{CO} 1605/cm. UV: λ_{max} 380 m μ bzw. ν_{max} 26300/cm ($\epsilon = 9860$), 230 bzw. 43500 (18920).
NMR: OCH₃ s $\delta = 3.00$ ppm; SCH₃ s 2.42; arom. H m 7.10–7.70 (3 : 3 : 10).

C₁₉H₁₆O₂S₂ (340.4) Ber. C 67.04 H 4.74 Gef. C 67.33 H 4.64

[328/67]