

## Neue Methode zur Darstellung von Thiopyranylidene-Verbindungen

Bernd Eistert und Thommen J. Arackal<sup>1)</sup> \*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 9. Januar 1975

4-Chlor-2,6-bis(methylthio)thiopyrylium-perchlorat (**3**) kondensiert mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart von Triäthylamin unter Bildung der entsprechenden Thiopyranylidene-Derivate **2a** – **s**. Die Beteiligung dipolarer Grenzstrukturen am Grundzustand von **2** wird anhand spektroskopischer Eigenschaften diskutiert.

### A Novel Method for the Synthesis of Thiopyranylidene Compounds

4-Chloro-2,6-bis(methylthio)thiopyrylium perchlorate (**3**) condenses with CH-acidic compounds in the presence of triethylamine to form the corresponding thiopyranylidene derivatives **2a** – **s**. The contribution of dipolar mesomeric structures to the ground state of **2** is discussed by means of spectroscopical data.

Kondensationen von 4*H*-Thiopyran-4-onen mit CH-aciden Verbindungen in Acetanhydrid sind bereits bekannt<sup>2–8)</sup>. Die Carbonylgruppe der 4*H*-Thiopyran-4-one verhält sich anomal; es findet *keine typische* Reaktion mit Ketonreagenzien statt<sup>9)</sup>. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sprechen für eine starke Beteiligung der polaren Grenzstruktur **1b** am Grundzustand von **1**.

Beim Erhitzen des 4*H*-Thiopyran-4-ons **1**<sup>10)</sup> mit  $\beta$ -Diketonen in Acetanhydrid trat dunkelrote Färbung auf; die Versuche einer Isolierung der entstandenen Thiopyranylidene-Verbindungen blieben erfolglos. Nur bei der Umsetzung mit 1,3-Indandion konnte die entsprechende Verbindung **2m** in guten Ausbeuten erhalten werden.

Für den Reaktionsverlauf kann der folgende Mechanismus angenommen werden: In Acetanhydrid wird das Thiopyron **1** zum 4-Acetoxythiopyrylium-Kation acetyliert, das nun seinerseits nucleophil angegriffen wird. Abspaltung eines Protons führt anschließend zum Thiopyranylidene-Derivat **2**. Ähnliche Acetoxypryliumsalze konnte bereits Meerwein<sup>11)</sup> aus Acetylchlorid und 2,6-Dimethyl-4-pyron darstellen.

<sup>1)</sup> Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>2)</sup> G. Seitz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2305.

<sup>3)</sup> R. Wizinger und H. J. Angliker, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2046 (1966).

<sup>4)</sup> A. J. Tolmachev und V. P. Sribnaya, *Khim. Geterotsikl. Soedin. Akad. Nauk. Natv. SSR* **1966**, 183 [*C. A.* **65**, 20254d (1966)].

<sup>5)</sup> L. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1440 (1958).

<sup>6)</sup> G. Seitz, *Angew. Chem.* **81**, 518 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 478 (1969).

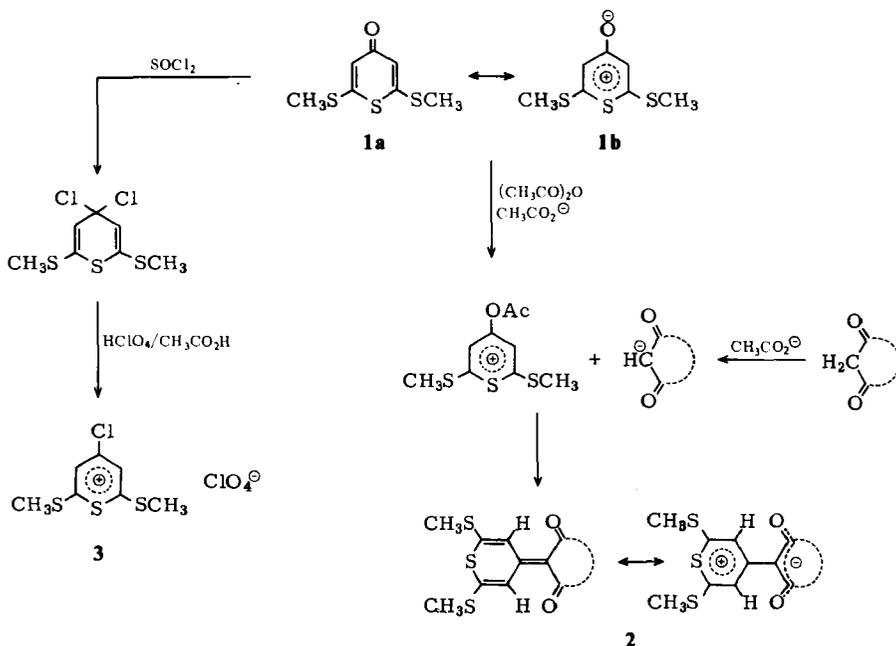
<sup>7)</sup> F. Eiden, *Angew. Chem.* **71**, 747 (1959).

<sup>8)</sup> I. Belsky, H. Dodiukand und Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **39**, 989 (1974).

<sup>9)</sup> M. Ohta und H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 707 (1959).

<sup>10)</sup> F. Arndt und N. Bekir, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **63**, 2393 (1930).

<sup>11)</sup> H. Meerwein und H. Meir-Hüser, *J. Prakt. Chem.* **134**, 51 (1932).



Das Thiopyrylium-Kation ist stärker elektrophil als das Pirylium-Kation, weil die positive Ladung des Thiopyryliumkerns weniger delokalisiert ist. Dadurch wird ein nucleophiler Angriff des Enolat-Anions erleichtert. Thiopyrylyliden-Derivate sind über Thiopyryliumsalze leicht zugänglich.

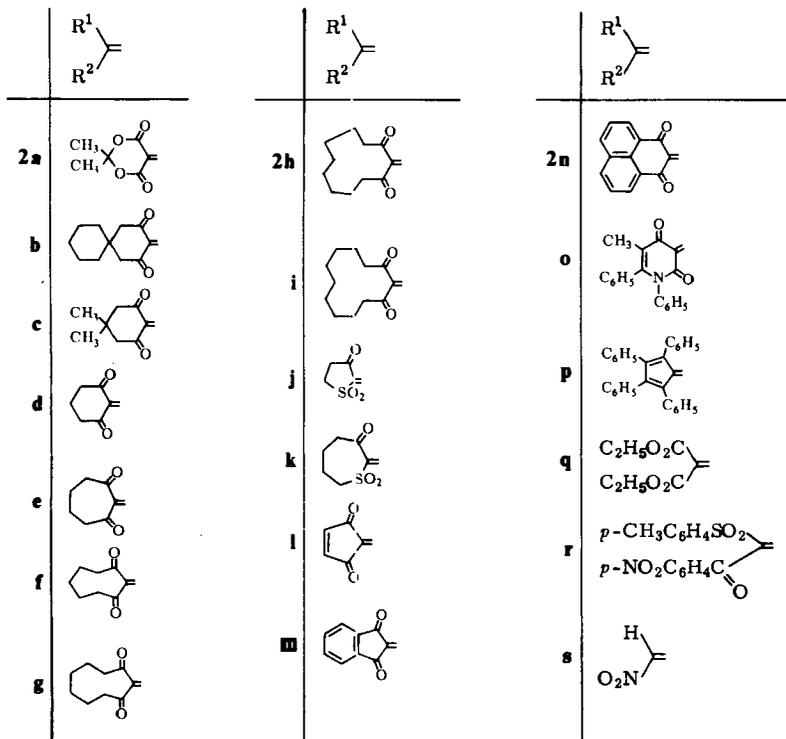
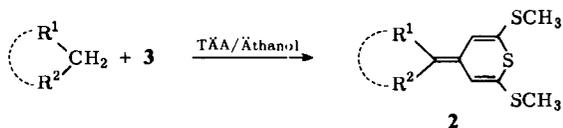
Beim Versetzen des Thiopyrylons **1** mit Thionylchlorid und 70proz. Perchlorsäure in Eisessig erhielten wir das 4-Chlor-2,6-bis(methylthio)thiopyrylium-perchlorat (**3**). Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von **3** und der CH-aciden Verbindung in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Triäthylamin isolierten wir die Thiopyrylyliden-Verbindungen **2** in hohen Ausbeuten. Als Nebenprodukt entstand **1**. Ähnliche Erfahrungen wurden von Schmitt<sup>12)</sup> mit 2,6-Diphenylpyrylium- und -thiopyrylium-perchlorat gemacht.

Diese Methode ist vorteilhafter als die bisherige bekannte Anhydridmethode<sup>6)</sup>, da die Reaktion schneller und bei Raumtemperatur durchführbar ist. Thiopyrylyliden-Verbindungen sind rotorange bis dunkelrot.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Thiopyrylylidenindandion **2m** unterscheidet man 3 Signale; bei  $\tau = 7.26$  (s) werden die Methylprotonen, bei 2.3 (m) die Aromatenprotonen registriert. Das Singulett bei 0.86 ist den Thiopyranmethin-Protonen (2H) zuzuordnen. Dieses Signal zeigt eine starke Verschiebung nach tieferem Feld gegenüber **1** ( $\tau = 3.25$ , 2H; S-CH<sub>3</sub> 7.46, 6H).

Bei den 6-Ring-Derivaten ist die Abschirmung besonders stark vermindert, was durch eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstruktur am Grundzustand der Thiopyrylyliden-Verbindung zu erklären ist. Cyclohexandion-Derivat **2d** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singulettts bei  $\tau = 0.84$  (2H) für die Thiopyranmethin- und 7.34 (6H) für die Methylprotonen.

<sup>12)</sup> A. Schmitt, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1969.



Die Abschirmung der Thiopyranmethinprotonen nimmt mit zunehmender Ringgröße des  $\beta$ -Diketon-Teiles zu. Das 7-Ring-System zeigt bei  $\tau = 1.84$  (s) eine diamagnetische Verschiebung. Beim 9-Ring werden die Methinproton-Resonanzen der offenkettigen  $\beta$ -Diketonderivate erreicht. Z. B. gibt **2g** Signale bei  $\tau = 2.42$  (s) für die Thiopyranmethin- und 7.46 (s) für die Methylthioprotonen. Erwartungsgemäß tritt das Thiopyranmethinprotonensignal im Falle des Thiopyranlyden-malondiesters **2q** bei  $\tau = 2.38$  (s) auf; das Methylprotonensignal liegt bei  $\tau = 7.46$  (s).

Ähnlich den Befunden bei Sesquifulvalensystemen<sup>13)</sup> spricht auch das IR-Spektrum (KBr) von **2** für das Vorliegen eines ausgedehnten konjugierten Doppelbindungssystems, man findet vor allem eine intensive Bande bei recht niedriger Wellenzahl ( $1550, 1587 \text{ cm}^{-1}$ ) (Tab. 1); besonders bemerkenswert ist die Lage der CO-Bande der Thiopyranlyden-1,3-dicarbonylverbindungen, die zwischen  $1600$  und  $1695 \text{ cm}^{-1}$  auftritt. Dies ist eine große Verschiebung nach niedrigen Wellenzahlen im Vergleich zu der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten CO-Bande. Wir schreiben sie der starken Beteiligung polarer Grenzstrukturen zu.

<sup>13)</sup> H. Prinzbach, D. Seip und L. Knothe, Liebigs Ann. Chem. **698**, 34 (1966).

Tab. 1. IR- und UV-Spektren der 2,6-Bis(methylthio)thiopyranylidin-Verbindungen 2a – s

	IR in KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )			UV	
	C=O	C=C	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH nm (log $\epsilon$ )	CH <sub>3</sub> OH/H <sup>⊕ a)</sup> nm (log $\epsilon$ )
<b>2a</b>	1667	1553		425 (4.61) 268 (3.92) 238 (4.29)	425 (4.60) 270 (3.92) 239 (4.19)
<b>2b</b>	1639	1587 1558		458 (4.49) 320 (3.72) 266 (4.17) 246 (4.13)	443 (4.28) 395 (4.10) <sup>sh</sup> 292 (4.08) 248 (4.29)
<b>2c</b>	1631	1587 1550		457 (4.47) 344 (3.85) 320 (3.89) 265 (4.16) 245 (4.12) <sup>sh</sup>	443 (4.26) 292 (4.07) 250 (4.29)
<b>2d</b>	1631	1587 1550		458 (4.51) 323 (3.57) 268 (4.19) 243 (4.17)	442 (4.31) 396 (4.13) <sup>sh</sup> 292 (4.00) 247 (4.38)
<b>2e</b>	1645 <sup>sh</sup> 1600	1555		436 (4.39) 267 (3.99) 238 (3.93)	426 (4.47) 286 (3.95) 248 (4.13)
<b>2f</b>	1681 1623	1565		415 (4.34) 263 (3.78) 235 (3.75)	429 (4.48) 286 (3.82) 248 (4.02)
<b>2g</b>	1675 1610	1555		420 (4.41) 264 (3.78) 235 (3.91)	430 (4.56) 287 (3.95) 248 (4.12)
<b>2h</b>	1623	1563		420 (4.34) 264 (3.93) 236 (3.89)	430 (4.51) 286 (3.94) 248 (4.10)
<b>2i</b>	1686 <sup>sh</sup> 1637	1570		410 (4.32) 260 (3.95) 235 (3.92)	427 (4.52) 285 (3.92) 248 (4.14)
<b>2j</b>	1626	1550	1307 1298 1105	436 (4.56) 322 (3.79) 268 (3.88) 242 (3.94)	434 (4.55) 322 (3.78) 268 (3.87) 242 (3.92)
<b>2k</b>	1661	1575	1323 <sup>sh</sup> 1304 1110	394 (4.38) 260 (4.02) 238 (4.02)	454 (4.24) 300 (3.86) 262 (4.32)
<b>2l</b>	1626	1577 <sup>sh</sup> 1560		440 (4.56) 419 (4.51) <sup>sh</sup> 365 (4.13) 264 (3.96)	keine Verschiebung
<b>2m</b>	1631	1582 1550		460 (4.86) 440 (4.63) <sup>sh</sup> 388 (4.08) 266 (4.29) 244 (4.39)	keine Verschiebung

Tab. 1 (Fortsetzung)

	IR in KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )			UV	
	C=O	C=C	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH nm (log $\epsilon$ )	CH <sub>3</sub> OH/H <sup>+</sup> <sup>a)</sup> nm (log $\epsilon$ )
<b>2n</b>	1629	1572 <sup>sh</sup>		486 (4.65) <sup>b)</sup>	keine Verschiebung
	1618 <sup>sb</sup>	1555		384 (4.05)	
			332 (4.18)		
			269 (4.11)		
<b>2o</b>	1631	1590		482 (4.55) <sup>b)</sup>	480 (4.53) <sup>b)</sup>
	1613	1553		396 (3.99)	390 (3.96)
				273 (4.12)	266 (4.10)
				240 (4.36)	236 (4.34)
<b>2p</b>		1597 <sup>at</sup>		490 (4.47) <sup>b)</sup>	542 (4.50) <sup>c)</sup>
		1567		355 (3.93)	475 (4.26)
				270 (4.39)	290 (4.18)
				252 (4.39)	
<b>2q</b>	1712	1577		378 (4.31)	445 (3.68)
	1678			250 (4.06)	376 (4.22)
					254 (4.09)
<b>2r</b>	1664	1577	1305	363 (4.18) <sup>b)</sup>	keine Verschiebung
			1134	267 (4.26)	
<b>2s</b>		1587		455 (4.43) <sup>b)</sup>	keine Verschiebung
				435 (4.44)	
				360 (3.90) <sup>sb</sup>	
				236 (4.00)	

<sup>a)</sup> Methanolische Lösung mit 1 Tropfen 70proz. Schwefelsäure angesäuert.

<sup>b)</sup> Gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>c)</sup> Methylchlorid-Lösung mit 1 Tropfen 70proz. Perchlorsäure angesäuert.

<sup>sh</sup> = Schulter

Bei den Thiopyranlyden-Verbindungen **2j, k** verschieben sich die antisymmetrischen ( $1304 - 1298 \text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen SO<sub>2</sub>-Valenzschwingungsfrequenzen nach kürzeren Wellenzahlen (ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$ ). Nach Seitz<sup>14)</sup> kann man diese Verschiebung auf einen Konjugationseffekt zurückführen.

Die Elektronenspektren der Thiopyranlyden-1,3-cycloalkandione weisen drei ausgeprägte Maxima auf. In Methanol absorbieren die 6-Ring-Cycloalkandionderivate **2a–d** bei 425–458, 266–268 und 243–246 nm (Tab. 1). Durch Protonierung verschieben sich die Maxima im sichtbaren Bereich um ca. 15 nm nach kürzerer Wellenlänge. Die hypsochrome Verschiebung der Maxima (s. Tab. 1) bei den höhergliedrigen Thiopyranlyden-1,3-cycloalkandionen **2f–i** läßt sich damit erklären, daß hier eine ebene Einstellung des Chromophor-Systems wie bei den 6-Ring-Alkandionderivaten nicht mehr möglich ist. Dadurch wird die Anregungsenergie des Elektronensystems erhöht. In ähnlicher Weise erklärt sich die Abnahme der Absorptionsintensitäten. Jedoch beobachtet man beim Protonieren eine kleine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima (s. Tab. 1).

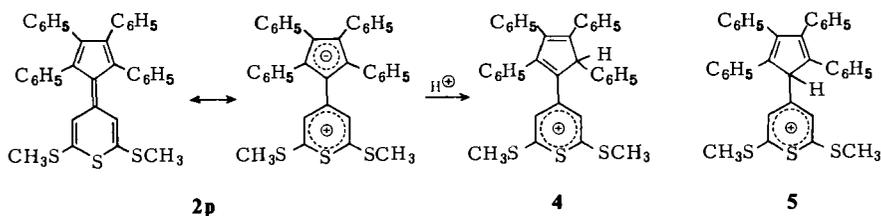
Bei den aromatisch substituierten Thiopyranlyden-Derivaten **2l–o** liegen die Absorptionsmaxima (CH<sub>3</sub>OH bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zwischen 440 und 486 nm. Diese bathochrome Ver-

<sup>14)</sup> G. Seitz und H. Mönnighoff, Arch. Pharm. (Weinheim) **306**, 389, 794 (1973).

schiebung gegenüber alicyclischen Verbindungen läßt sich durch die zunehmende Mesomeriemöglichkeit erklären. Wegen ihrer geringeren Basizität werden diese Thiopyranyliden-Derivate nicht protoniert, d. h. man beobachtet keine Verschiebung der Absorptionsmaxima bei Gegenwart von Säure.

Die Absorptionsbande von **2j** ist gegenüber **2k** bathochrom verschoben (s. Tab. 1). Die offenkettige  $\beta$ -Ketosulfonverbindung **2r** absorbiert bei  $\lambda_{\max}$  363 nm.

Tetraphenylcyclopentadienyliden-thiopyran **2p** ist als cyclisches gekreuztkonjugiertes Bindungssystem<sup>6)</sup> von Interesse; auch hier läßt sich aus dem Elektronenspektrum die Beteiligung dipolarer Grenzstrukturen am Grundzustand ablesen. In Methylenchlorid liegen die Absorptionsbanden bei  $\lambda_{\max}$  490, 355 und 270 nm. Beim Protonieren verschwindet das Maximum bei 490 nm, und es zeigen sich neue Maxima bei 542, 475, 290 und 252 nm. Das Maximum bei 542 nm entspricht einem C-Protonierungsprodukt<sup>2, 15, 16)</sup>, in dem das Thiopyrylium-Kation mit den Doppelbindungen konjugiert ist, wie die Formel **4** zeigt. Ein gekreuztkonjugiertes System **5** sollte ein niedrigeres Absorptionsmaximum aufweisen<sup>15)</sup>.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren (KBr): Beckman IR 4. – NMR-Spektren: Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard, 40°C). – UV-Spektren: Beckman DK 1. – Die Elementaranalysen wurden nach Walisch<sup>17)</sup> ausgeführt.

*Ausgangsmaterialien:* 1,3-Cycloheptandion<sup>18)</sup>, -Octandion, -Nonandion, -Undecandion und -Dodecandion wurden nach Eistert und Schank<sup>19)</sup> hergestellt. 2-Cyclopenten-1,4-dion erhielt man durch Oxidation des Dihydroxycyclopentens<sup>20)</sup>. 3-Oxotetrahydrothiophen-1,1-dioxid wurde aus 4-Methoxy-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid synthetisiert<sup>21)</sup>. 3-Thiepanon-1,1-dioxid wurde durch Ringerweiterung von Tetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid<sup>22)</sup> mit Diazoessigester in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ -Ätherat dargestellt<sup>23)</sup>. 5-Methyl-1,6-diphenyl-2,4(1H,3H)-pyridindion wurde aus *N*-( $\omega$ -Äthylbenzyliden)anilin und Malonsäure-diäthylester hergestellt<sup>24)</sup>. *p*-Nitro- $\omega$ -tosyl-acetophenon entstand bei der Umsetzung von  $\omega$ -Brom-*p*-nitroacetophenon mit Natrium-toluolsulfinat.

<sup>15)</sup> E. D. Bergmann und I. Agranat, *Tetrahedron* **22**, 1275 (1966).

<sup>16)</sup> D. Lloyd und F. J. Wasson, *Chem. Ind. (London)* **1963**, 1559; *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1086.

<sup>17)</sup> W. Walisch, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

<sup>18)</sup> B. Eistert, F. Haupter und K. Schank, *Liebigs Ann. Chem.* **665**, 55 (1963).

<sup>19)</sup> K. Schank und B. Eistert, *Chem. Ber.* **99**, 1414 (1966).

<sup>20)</sup> G. H. Rasmusson, H. O. House, E. F. Zaweski und C. H. Depuy, *Org. Syn.* **42**, 36 (1962).

<sup>21)</sup> K. G. Mason, M. A. Smith und E. S. Stern, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2171.

<sup>22)</sup> E. A. Fehnel, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1569 (1952).

<sup>23)</sup> P. Küffner, Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1971.

<sup>24)</sup> G. W. Müller, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1972.

Tab. 2. Analysen und Ausbeuten der 2,6-Bis(methylthio)thiopyranlyden-Verbindungen 2a - s

Verbindung	Farbe d. Kristalle (umkrist. aus)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H
5-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion (2a)	goldgelbe Nadeln (Essigester/Petroläther)	184	97	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (330.4)	Ber. 47.2 4.27 Gef. 46.5 4.27
4-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-spiro-bicyclohexan-3,5-dion (2b)	rote Nadeln (Essigsäure/Wasser)	131	52	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (366.5)	Ber. 58.9 6.05 Gef. 58.3 6.00
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (2c)	rote Nadeln (Äthanol)	156	66	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (326.5)	Ber. 55.2 5.56 Gef. 54.7 5.62
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-cyclohexandion (2d)	rotorangearbene Nadeln (Methanol)	164	90	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (298.4)	Ber. 52.3 4.73 Gef. 51.5 4.63
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-cycloheptandion (2e)	rotorangearbene Nadeln (Methanol)	91	52	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (312.4)	Ber. 53.7 5.16 Gef. 53.5 5.11
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-cyclooctandion (2f)	rote Nadeln (Methanol)	68	57	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (326.5)	Ber. 55.2 5.55 Gef. 54.7 5.55
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-cyclononandion (2g)	rotorangearbene Nadeln (Methanol)	58 - 59	40	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (340.5)	Ber. 56.4 5.92 Gef. 55.9 5.93
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-cycloundecandion (2h)	rotorangearbene Kristalle (Methanol)	99	29	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (368.5)	Ber. 58.6 6.56 Gef. 58.1 6.69
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-cyclododecandion (2i)	rotbraune Nadeln (Methanol)	103	42	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (382.6)	Ber. 59.6 6.85 Gef. 59.8 6.68
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-3-oxotetrahydrothiophen-1,1-dioxid (2j)	rote Kristalle (Methanol)	170	21	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (320.4)	Ber. 41.2 3.69 Gef. 40.7 3.82

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	Farbe d. Kristalle (umkrist. aus)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-3-thiepanon-1,1-dioxid ( <b>2k</b> )	gelbe Nadeln (Äthanol)	117	31	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> S <sub>4</sub> (348.5)	Ber. 44.8 4.63 Gef. 44.3 4.61
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-4-cyclopenten-1,3-dion ( <b>2l</b> )	rotbraune Nadeln (Methanol)	193	57	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (282.4)	Ber. 51.0 3.57 Gef. 50.4 3.60
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3-indandion ( <b>2m</b> )	rotorange-farbene Nadeln (Essigsäure)	218	62	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (332.4)	Ber. 57.8 3.64 Gef. 57.2 3.61
2-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-1,3(2 <i>H</i> )-phenalendion ( <b>2n</b> )	dunkelrote Nadeln (Essigester)	214	70	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (382.5)	Ber. 62.8 3.69 Gef. 61.8 3.71
3-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-5-methyl-1,6-diphenyl-2,4(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> )-pyridindion ( <b>2o</b> )	rote Kristalle (Methanol)	224	69	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (463.6)	Ber. 64.8 4.57 3.0 Gef. 64.8 4.78 2.5
2,6-Bis(methylthio)-4-(2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-yliden)-4 <i>H</i> -thiopyran ( <b>2p</b> )	dunkelrote Kristalle (Äthanol)	197	27	C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> S <sub>3</sub> (556.8)	Ber. 77.6 5.07 Gef. 77.0 5.24
[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]malon-säure-diäthylester ( <b>2q</b> )	rotorange-farbene Nadeln (Methanol/Wasser)	80	47	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (346.5)	Ber. 48.5 5.23 Gef. 48.1 5.10
o-[2,6-Bis(methylthio)-4 <i>H</i> -thiopyran-4-yliden]-4-nitro- <i>o</i> - <i>p</i> -toluolsulfonfylacetophenon ( <b>2r</b> )	rote Kristalle (Äthanol)	135	56	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub> S <sub>4</sub> (505.6)	Ber. 52.2 3.79 2.7 Gef. 51.6 3.87 2.2
2,6-Bis(methylthio)-4-nitromethylen-4 <i>H</i> -thiopyran ( <b>2s</b> )	rotbraune Kristalle (Äthanol)	126	49	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (247.3)	Ber. 38.8 3.67 5.6 Gef. 38.9 3.66 5.2

*4-Chlor-2,6-bis(methylthio)thiopyrylium-perchlorat (3)*: 5.0 g 2,6-Bis(methylthio)-4*H*-thiopyran-4-on (1)<sup>10)</sup> in 25 ml Benzol wurden mit 3.0 g Thionylchlorid 12 h gerührt. Zu der Suspension des ausgefallenen Dichlorids tropfte man ein Gemisch aus 10 ml Eisessig, 10 ml Acetanhydrid und 4 g 70proz. Perchlorsäure. Nach 1 h wurde das Perchlorat 3 abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 7.5 g (95%) gelbe Kristalle vom Schmp. 207°C (Zers.) aus konz. Essigsäure.

[C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ClS<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> (323.2) Ber. C 26.0 H 2.49 Gef. C 25.2 H 2.50

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thiopyranyliden-Verbindungen 2a–s*: 1.00 mmol CH-acide Verbindung und 1.00 mmol Perchlorat 3 wurden in 5–10 ml Äthanol gelöst bzw. suspendiert. Unter Rühren tropfte man bei Raumtemp. 2.00 mmol Triäthylamin zu, wobei das Thiopyrylium-salz in Lösung ging und das Reaktionsgemisch sich intensiv rot färbte. Meistens kristallisierte das Thiopyranyliden-Derivat aus. Falls keine Kristallisation eintrat, wurde diese durch Einengen und Kühlen des Reaktionsgemischs herbeigeführt. Weitere Reinigung erfolgte durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Elutionsmittel Chloroform/Essigester (7:3). Im Falle von 2p wurde mit präp. DC auf Kieselgel PF<sub>254</sub> (Fließmittel Cyclohexan/Essigester 9:1) eine weitere Reinigung durchgeführt. Analysen und Ausbeuten von 2a–s s. Tab. 2.

[5/75]