

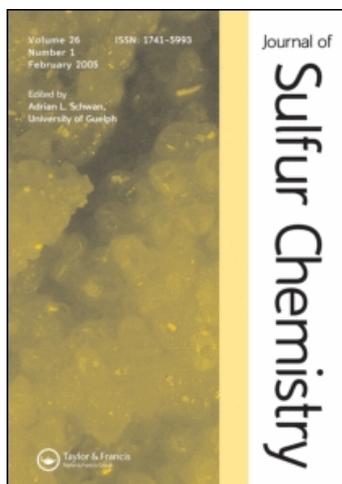
This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Sulfur Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926081>

2*H*- und 4*H*-thiopyrane—eigenschaften, synthesen und reaktionen

Manfred Weissenfels^a; Manfred Pulst^a; Dieter Greif^b

^a Fachbereich Chemie der Universität Leipzig, Leipzig, Deutschland ^b Fachbereich Mathematik/Naturwissenschaften der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Sozialwesen Zittau/Görlitz, Zittau, Deutschland

To cite this Article Weissenfels, Manfred , Pulst, Manfred and Greif, Dieter(1993) '2*H*- und 4*H*-thiopyrane—eigenschaften, synthesen und reaktionen', Journal of Sulfur Chemistry, 15: 1, 161 — 233

To link to this Article: DOI: 10.1080/01961779308050632

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01961779308050632>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

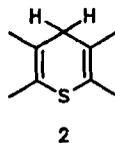
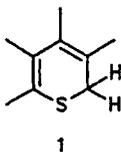
This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

3.2.	<i>Ringtransformation von Heterocyclen zu 2H- und 4H-Thiopyranen</i>	182
3.2.1.	<i>Umwandlung von Pyranen</i>	182
3.2.2.	<i>Bildung von 2H- und 4H-Thiopyranen aus Thiopyryliumkationen</i>	182
3.2.2.1.	<i>Reduktion mit LiAlH₄ oder NaBH₄</i>	182
3.2.2.2.	<i>Addition von Grignard- und Lithiumverbindungen</i>	183
3.2.2.3.	<i>Reaktionen mit C-Nucleophilen</i>	184
3.2.2.4.	<i>Reaktionen mit N- und P-Nucleophilen</i>	185
3.2.2.5.	<i>Umsetzungen mit O-Nucleophilen</i>	187
3.2.2.6.	<i>Weitere Umsetzungen von Thiopyryliumsalzen</i>	188
3.2.3.	<i>Umwandlungen von Di- und Tetrahydrothiopyranen</i>	190
3.2.4.	<i>Synthesen aus Thiopyran-2-onen und -4-onen sowie aus Thiopyran-2-thionen und -4-thionen</i>	190
3.2.5.	<i>2H- und 4H-Thiopyrane aus anderen Heterocyclen</i>	192
4.	REAKTIONEN	195
4.1.	<i>Isomerisierung und Umlagerung</i>	195
4.2.	<i>Oxidation</i>	197
4.2.1.	<i>Oxidative Überführung in Thiopyryliumkationen</i>	197
4.2.2.	<i>Oxidative Überführung in S,S-Dioxide</i>	199
4.3.	<i>Hydrierung bzw. Reduktion</i>	200
4.4.	<i>Desulfurierung von 2H- und 4H-Thiopyranen</i>	201
4.5.	<i>Ringöffnungs- und Ringtransformationsreaktionen</i>	203
4.6.	<i>Elektrophile Substitutionen</i>	206
4.7.	<i>Nucleophile Substitutionsreaktionen</i>	208
4.8.	<i>Additionsreaktionen</i>	209
4.9.	<i>Reaktionen an funktionellen Gruppen</i>	210
4.9.1.	<i>Umsetzungen mit elektrophilen Reagenzien</i>	210
4.9.2.	<i>Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien</i>	212
	LITERATURVERZEICHNIS	219
	SACHWORTVERZEICHNIS	226
	AUTORENVERZEICHNIS	229

1. EINLEITUNG

2H- und 4H-Thiopyrane sind als ungesättigte sechsgliedrige Heterocyclen mit zwei konjugierten Doppelbindungen **1** bzw. isolierten Doppelbindungen **2** prinzipiell seit langem bekannt, jedoch wegen der fehlenden Ausbildung eines cyclisch konjugierten 6 π -Elektronensystems im Vergleich zu Benzol oder Thiophen relativ instabil und zunächst ohne große Bedeutung geblieben. Nachdem bereits 1886



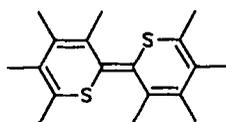
K. Krekeler das 3-Methyl-2H-thiopyran, von ihm "β-Methylpenthiophen" ge-

nannt,¹ aus α -Methylglutarsäure und Phosphortrisulfid erhalten hatte, vergingen mehr als 50 Jahre bis zur weiteren Bearbeitung dieser Stoffklasse.

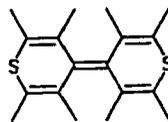
Demzufolge sind die beiden Grundkörper und andere einfach substituierte Derivate erst in den letzten 30 Jahren synthetisiert und untersucht worden.²⁻⁶

Theoretisches und praktisches Interesse beanspruchen sie wegen ihrer elektronischen und räumlichen Struktur (p -Elektronenüberlappungen, nichtvollständige Planarität, Chiralitätszentren in 2- bzw. 4-Position bei entsprechender Substitution)⁷ sowie wegen der verschiedenen Möglichkeiten ihrer Stabilisierung, z.B. durch Bildung von Thiopyryliumkationen⁸ oder Thiopyran-2-onen bzw. -4-onen.⁹

Besonders im Zeitraum seit etwa 1975 ist die Literatur auf dem Gebiet der Synthese und angewandten Erforschung der ungesättigten und heteroaromatischen Thiopyrane sprunghaft angewachsen, nachdem vorher Pyrane und Pyryliumsalze stärker im Mittelpunkt des Interesses gestanden hatten. Übersichtsartikel wurden unter verschiedenen Aspekten ab 1967 veröffentlicht. Sie belegen, daß Thiopyranone relativ frühzeitig bekannt wurden,⁹ gefolgt von den Thiopyryliumsalzen.¹⁰ Verschiedene Artikel beschäftigen sich mit Synthesen und vergleichenden Betrachtungen von Pyranen, Thiopyranen und Selenopyranen¹¹ oder auch sechsgliedrigen *S*-Heterocyclen mit unterschiedlichsten Bindungsverhältnissen.¹² Inzwischen ist es unbestritten, daß eine Vielzahl von Verbindungen mit dem typischen 2*H*- bzw. 4*H*-Thiopyran-Strukturelement nicht nur wissenschaftlich, sondern auch anwendungstechnisch enorm an Bedeutung gewonnen haben. Viele Arbeiten sind z.B. den 2,2'- und 4,4'-Bithiopyranylidin-Systemen **3** und **4** sowie ihren Vinylogen gewidmet, die Charge-Transfer-Komplexe bilden und als organische Leiter von Interesse sind.¹³⁻¹⁶

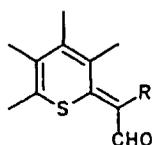


3

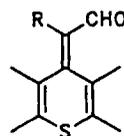


4

Weitere interessante Substanzen sind 2- und 4-Acylmethylen-thiopyrane, insbesondere die reaktiven Formylmethylenverbindungen **5** und **6**, sowie ihre Vinylogen, die Zwischenprodukte für die Synthese langwellig absorbierender Polymethinfarbstoffe und anderer tiefarbiger Verbindungen sind.¹⁷



5



6

Diese und weitere, in großer Breite und Vielfalt vorliegenden Befunde rechtfertigen nunmehr die gesonderte Darstellung im Sinne eines Übersichtsartikels,

exakt für Verbindungen mit dem *2H*- und *4H*-Thiopyran-Strukturelement. Ausgegrenzt wird damit die vollständige Beschreibung der Thiopyryliumsalze und weiterer, cyclisch konjugierter sechsgliedriger *S*-Heterocyclen mit speziellen anderen Bindungsverhältnissen, z.B. Thiabenzole.¹⁸⁻²⁰

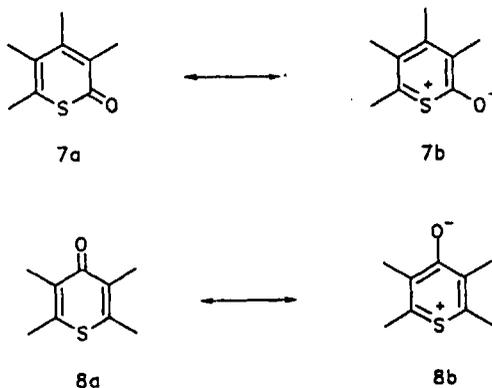
Im Rahmen dieser Übersicht ist es weiterhin nicht möglich, symmetrische kationische Thiopyrylomethinfarbsalze, die entsprechend der allgemein verwendeten kanonischen Grenzformel ebenfalls ein oben genanntes Strukturelement enthalten, vollständig zu berücksichtigen, da der Umfang der in den letzten Jahren bekannt gewordenen Verbindungen eine getrennte Übersicht erfordert, die kürzlich erschienen ist.²¹

2. STRUKTUR UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN

2.1. Allgemeine strukturelle Gesichtspunkte

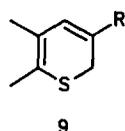
Die Grundkörper der Stoffklasse der *2H*- und *4H*-Thiopyrane sowie einfach substituierte Verbindungen sind unter Normalbedingungen wenig stabil oder instabil und nur bei tieferen Temperaturen und unter Inertgasatmosphäre einige Zeit haltbar. 2-Methylen-*2H*- und 4-Methylen-*4H*-thiopyrane konnten bisher nur *in situ* hergestellt und mittels spektroskopischer Methoden charakterisiert werden.²² Eine bedeutende Verbesserung der Haltbarkeit kann durch Einführung von Elektronenacceptorgruppen erreicht werden, die an mesomeren Grenzstrukturen mitbeteiligt werden. Die einzelnen Stabilisierungsmöglichkeiten des Thiopyran-Systems lassen sich wie folgt skizzieren:

—Einführung von Elektronenacceptoratomen wie Sauerstoff in den Positionen 2, 4, 6 des Ringsystems, wie z.B. bei **7** und **8**.⁹

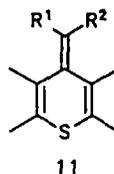
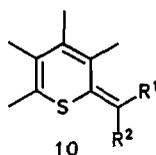


Der hohe Anteil der zwitterionischen Struktur am Grundzustand des Thiopyran-2-on **7** bzw. des Thiopyran-4-on **8** kommt im Ausbleiben der üblichen Carbonylnachweisreaktionen zum Ausdruck.

—Einführung von Acceptorgruppen unter Ausbildung mesomeriestabiler Donor-Acceptor-Systeme, wie z.B. **9**.^{23,24}



—Mesomeriestabilisierung bei vinylog erweiterten Thiopyranen durch Einbringen von Elektronenacceptoren in exo-Methylengruppen, wie z.B. **10** und **11**.^{25,26}

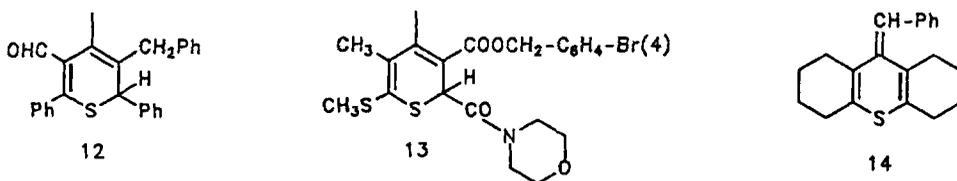


Während für Pyrane semiempirische CNDO/2- und 'ab initio'—MO-Berechnungen vorliegen und zeigen, daß 4*H*-Pyran thermodynamisch stabiler als das entsprechende 2*H*-System ist,²⁷ existieren für die *S*-Analoge kaum aussagefähige vergleichbare Befunde.¹²

Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigen, daß das Thiopyran-System nicht eben gebaut ist und daß auch das im 2*H*-Thiopyran enthaltene Butadien-Strukturelement C₃-C₄-C₅-C₆ eine leichte Abweichung von der Planarität aufweist. Die Daten in Tab. 1 beweisen, daß im 2*H*-Thiopyran die Doppelbindungen zwischen C₃-C₄ und C₅-C₆ lokalisiert vorliegen und die C-C-Einfachbindungen verkürzt sind. Während die S₁-C₂-Bindungslängen in den erwarteten Bereichen liegen, ist die S₁-C₆-Bindung signifikant verkürzt und es wird ein partieller Doppelbindungscharakter gefunden. Die Ursache für die Unterschiede ist darin zu suchen, daß das C-Atom 2 sp³-hybridisiert ist, das C-Atom 6 dagegen sp²-hybridisiert vorliegt. Somit ist eine Delokalisierung der π-Elektronen des Butadien-Systems C₃-C₄-C₅-C₆ mit den d-Orbitalen des S-Atoms gegeben (vgl. Tab. 1).²⁸⁻³⁴

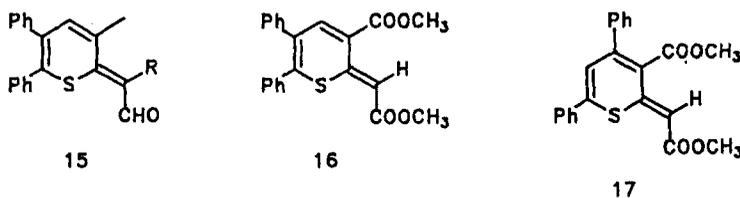
Mit Acceptorgruppen substituierte Methylthiopyrane sind aufgrund der konjugierten Anordnung der Doppelbindungen stabiler als die einfach substituierten 2*H*- bzw. 4*H*-Thiopyrane. Vor allem mesomeriefähige Elektronenacceptorgrup-

TABELLE 1 Bindungslängen und -winkel in Thiopyranen

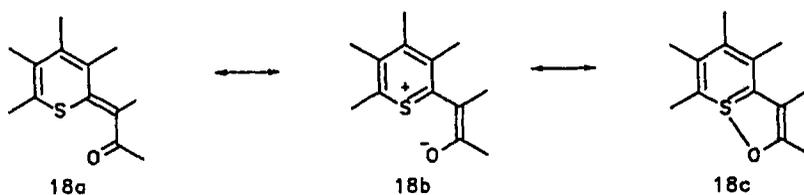


Bindung	Bindungslängen (Å)			Bindung	Bindungswinkel (°)		
	12	13	14		12	13	14
S ₁ -C ₂	1.88	1.827	1.772	C ₂ -S ₁ -C ₆	106.3	104.5	102.1
C ₂ -C ₃	1.57	1.508	1.329	S ₁ -C ₂ -C ₃	107.8	111.2	120.7
C ₃ -C ₄	1.33	1.364	1.490	C ₂ -C ₃ -C ₄	123.6	123.2	122.6
C ₄ -C ₅	1.50	1.417	1.525	C ₃ -C ₄ -C ₅	128.4	123.2	113.4
C ₅ -C ₆	1.49	1.369	1.335	C ₄ -C ₅ -C ₆	117.7	123.0	120.0
C ₆ -S ₁	1.74	1.759	1.748	C ₅ -C ₆ -S ₁	123.6	121.7	122.8

pen in der *exo*-Methylengruppe zeigen diesen Effekt in bemerkenswerter Weise (15, 16, 17).



Aus Röntgenstrukturuntersuchungen geht hervor, daß sich die Atome S₁, C₂, C₇, C₈ und O in einer Ebene befinden,^{35,36} ferner, daß die Verbindungen im festen Zustand in der *Z*-Konfiguration vorliegen. Die S—O-Abstände im Molekül (O der Carbonylgruppe am *exo*-Methylenkohlenstoffatom) liegen im Bereich von 2.6–2.8 Å und befinden sich damit zwischen denen der Summe der kovalenten Radien (1.70 Å) und der Summe der van-der-Waals-Radien (3.25 Å). Dieses Phänomen wird als 'non-bondinginteraction' zwischen dem S-Ringatom und dem Carbonylsauerstoff bezeichnet und kann mit Hilfe folgender mesomerer Grenzstrukturen (18a-c) erklärt werden:³⁶

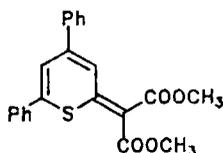


Diese polaren Wechselwirkungen werden durch die Bindungslängen S_1-C_2 und S_1-C_6 , die kürzer als gewöhnliche C-S-Einfachbindungen sind, bestätigt. Die Bindungslängen C_8-O , C_2-C_7 und C_7-C_8 bewegen sich zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindungen.

2.2. IR-Spektren

2*H*- und 4*H*-Thiopyrane weisen in den IR-Spektren für die C=C-Doppelbindungen zwei typische Banden auf, wobei die konjugierten C=C-Doppelbindungen in 2*H*-Thiopyranen mit Werten von 1535 cm^{-1} und 1565 cm^{-1} erwartungsgemäß bei kleineren Wellenzahlen als die nichtkonjugierten C=C-Bindungen in 4*H*-Thiopyranen mit Werten von 1600 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} zu beobachten sind.³⁷⁻³⁹ Während Alkyl- und Arylsubstituenten keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Valenzschwingung der C-C-Doppelbindungen haben, liegen diese Banden in substituierten symmetrischen Octahydrothioxanthenen mit Werten von 1640 cm^{-1} bis 1670 cm^{-1} bzw. 1665 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} bei deutlich höheren Wellenzahlen.^{40,41}

Größere Bedeutung erlangen IR-spektroskopische Untersuchungen bei der Konfigurationsbestimmung symmetrisch und unsymmetrisch substituierter 2-Methylen-2*H*-thiopyrane.⁴²⁻⁴⁵ So weisen z.B. die unterschiedlichen Carbonylbanden im 2-(Bimethoxycarbonyl-methylen)-4,6-diphenyl-2*H*-thiopyrane **19** mit Werten von 1674 cm^{-1} bzw. 1723 cm^{-1} für die *Z*- bzw. *E*-ständige Estergruppe auf eine Wechselwirkung zwischen dem Ringheteroatom und dem Carbonylsauerstoffatom der *Z*-konfigurierten Gruppe hin.⁴⁴



19

In substituierten 2-(Methoxycarbonyl-methylen)-2*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylestern, wie z.B. **16** und **17**, liegen die Banden der an der *exo*-Methylengruppe gebundenen Estergruppe mit Werten von 1650 cm^{-1} bis 1690 cm^{-1} im Bereich der *Z*-konfigurierten Estergruppe, die Valenzschwingungen der Estergruppe in 3-Position liegen bei 1710 cm^{-1} bis 1740 cm^{-1} . Die angenommenen Strukturen **16** und **17** konnten in fester Phase durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden.^{36a} Bei *Z*-fixierten 2-Formylmethylen-2*H*-thiopyranen, die vorzugsweise in der *Z*-*s-cis*-Form vorliegen, wurden Absorptionswerte um 1620 cm^{-1} gemessen.²⁵

2.3. UV-VIS-Spektren

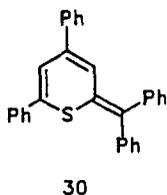
Die UV-VIS-Spektren der 2*H*- und 4*H*-Thiopyrane sind erwartungsgemäß von der Lage der zwei π -Bindungen sowie vom Charakter der Substituenten am

heterocyclischen System abhängig. *2H*-Thiopyrane weisen im Vergleich zu *4H*-Thiopyranen aufgrund der konjugierten Doppelbindungen nahezu ausnahmslos eine längerwellige Absorption des π -Überganges auf. In diesem Zusammenhang wird außerdem auf die Möglichkeit der Einbeziehung der 3p- und 3d-Orbitale des S-Atoms in die Konjugation verwiesen.^{46,47} Zur Veranschaulichung dieser allgemeinen Aussagen sollen die analytischen Daten in Tab. 2 herangezogen werden (vgl. Tab. 2).

Bei Einführung stärkerer Elektronenacceptoren wie z.B. Formyl- oder Acetylgruppen erfolgt eine bemerkenswerte bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums. So absorbiert 3-Formyl-5,6-diphenyl-*2H*-thiopyran **28** bei 424 nm ($\lg \epsilon$ 3.77) und das Donor-Acceptor-System 3-Formyl-6-(4-dimethylamino-phenyl)-*2H*-thiopyran **29** sogar bei 455 nm ($\lg \epsilon$ 4.15).²⁴



In Analogie zu den Verhältnissen bei *2H*- bzw. *4H*-Thiopyranen absorbieren substituierte 2-Methylen-*2H*-thiopyrane längerwellig als vergleichbare 4-Methylen-*4H*-thiopyrane. Obwohl keine UV-VIS-Daten vorliegen, wird diese Tatsache durch den visuellen Eindruck des tiefvioletten 2-Biphenyl-methylen-4,6-diphenyl-*2H*-thiopyran **30** im Gegensatz zum entsprechend substituierten gelben *4H*-Thiopyranderivat bestätigt.⁵³



2H- und *4H*-exo-Methylen-thiopyrane mit Elektronenacceptoren an der exo-Methylengruppe absorbieren in Abhängigkeit von der Anzahl und Art der Substituenten zwischen 430 und 540 nm.^{25,54-57} Erwartungsgemäß zeigen stabilisierte 2- und 4-Allyliden-thiopyrane eine zum Teil beachtliche Rotverschiebung,⁵⁸⁻⁶⁰ wobei das 2-(2,3,3-Tricyano-allyliden)-4,6-diphenyl-*2H*-thiopyran **31** mit $\lambda_{\max} = 665$ nm besonders hervorgehoben werden soll.⁵⁹ Das isomere *4H*-Thiopyranderivat absorbiert im Vergleich dazu bei 590 nm. Die λ_{\max} -Werte von *2H*- und *4H*-Thiopyranylidencarbocyclen und -heterocyclen ordnen sich nahezu ausnahmslos in den Bereich der substituierten *2H*- und *4H*-exo-Methylenthioopyrane ein.⁶¹

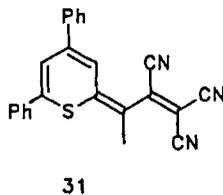
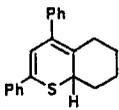
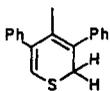
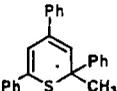
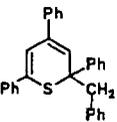
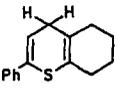
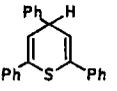
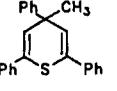
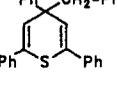


TABELLE 2 UV-Absorption typischer Grundkörper und substituierter 2*H*- und 4*H*-Thiopyrane

Verb.	Formel	λ_{\max} (nm)	lg ϵ	Literatur
1		231 324	3.36 3.69	6
2		238 278	3.70 3.40	39
20		352 360	4.20 3.90	48, 49
21		270 364	4.49 3.69	50
22		257 347	4.32 3.75	51
23		258 347	4.32 3.66	52
24		240 295	4.20 3.20	48, 49
25		235 350	4.46 3.20	51
26		235	4.45	51
27		248	4.37	52

2.4. NMR-Spektren

Über kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an *2H*- und *4H*-Thiopyranen sowie an 2- und 4-Methylthiopyranen wurde in der Literatur mehrfach berichtet, wobei insbesondere Interpretationen von ¹H-NMR-Spektren im Vordergrund standen.⁶² In Tab. 3 sind die chemischen Verschiebungen einiger ausgewählter typischer *2H*- und *4H*-Thiopyranderivate aufgeführt. In Interesse der Übersichtlichkeit wurden lediglich die ¹H-NMR-Daten der direkt am heterocyclischen Ring gebundenen H-Atome angegeben (vgl. Tab. 3).

Aus den in der Literatur verfügbaren Daten sind folgende allgemeine Charakteristika für die Erwartungsbereiche der typischen Protonenarten zu beschreiben. In *2H*-Thiopyranen liegen die δ -Werte für die in 2-Position gebundenen H-Atome im Bereich von 3.0–5.1 ppm und sind damit gegenüber aliphatischen Thioethern um mehr als 1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die olefinischen Protonen weisen in ihrer überwiegenden Mehrzahl in Positionen 3, 4, 5 und 6 zunehmende Tieffeldverschiebungen bis zu Werten von etwa 6.6 ppm auf. In 3-acceptorsubstituierten *2H*-Thiopyranen liegt das Signal des Protons in 4-Position gegenüber dem des in 5-Stellung gebundenen zu tieferem Feld verschoben.⁶⁹

In der Stoffklasse der *4H*-Thiopyrane weisen die in 4-Position gebundenen H-Atome eine größere Streubreite der ¹H-chemischen Verschiebungen mit Werten von 2.15–5.10 ppm auf. Die δ -Werte der olefinischen Protonen in 2-, 3-, 5- und 6-Position liegen im Bereich von 5.5 bis 6.7 ppm, wobei die Signale der H-Atome in 2- und 6-Position im Vergleich zu denen in 3- und 5-Position gering tieffeldverschoben erscheinen.

Mit diesen Werten für ¹H-NMR-chemische Verschiebungen der olefinischen Protonen erweisen sich *2H*- und *4H*-Thiopyrane entsprechend der Klassifizierung von A. Albert als typische Heteroethylene.⁷⁰ NMR-Daten für 2-Methylen-*2H*-thiopyrane bzw. 4-Methylen-*4H*-thiopyrane, an deren exo-Methylengruppe keine stabilisierenden Substituenten gebunden sind, wurden bisher praktisch nicht publiziert. Gemessen wurde bisher lediglich an den beiden Anhydrobasen **32** und **33**, die aus den entsprechend 2,6-disubstituierten 4-Methylthiopyryliumsalzen in Gegenwart von Basen entstehen.²² Im erwarteten Tieffeldbereich liegen auch die δ -Werte der Protonen in 3- bzw. 5-Position im 2-Biphenyl-methylen-4,6-diphenyl-*2H*-thiopyran **30** mit 6.65 bzw. 6.72 ppm.⁵³ Substituenten mit Elektronenacceptorwirkung an der exo-Methylengruppe verursachen folgerichtig eine zum Teil erhebliche Tieffeldverschiebung des Signals des verbleibenden Protons auf Werte von 6.50 bis 7.75 ppm.^{36,71–73}

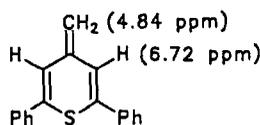
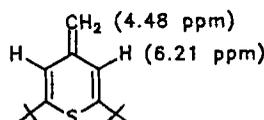
**32****33**

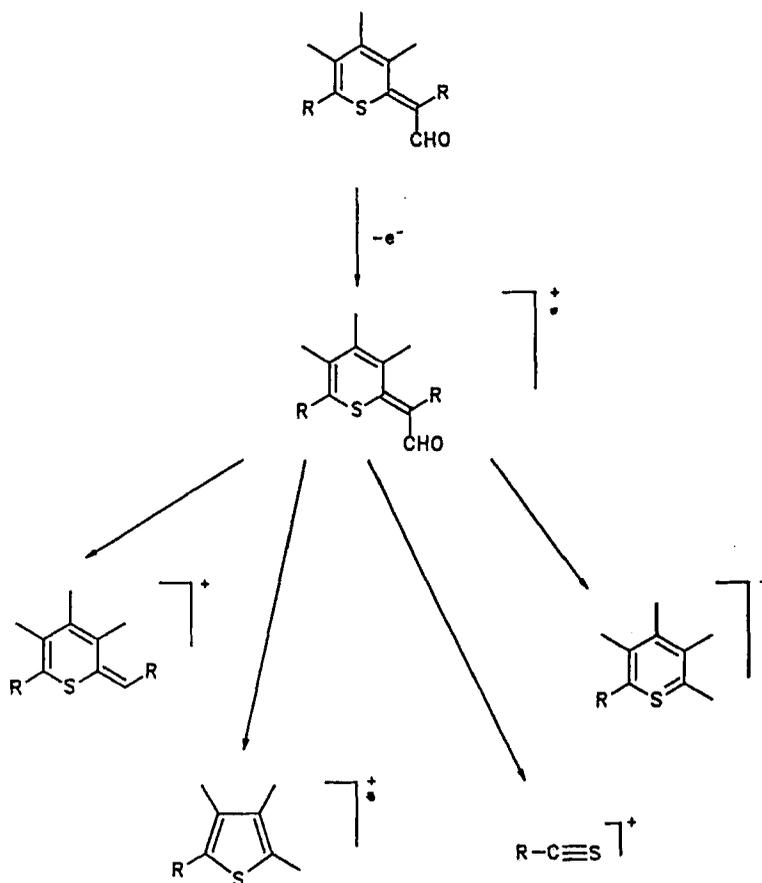
TABELLE 3 Ausgewählte ¹H-NMR-Daten von 2*H*- und 4*H*-Thiopyranen (δ in ppm)

Thiopyran	Positionen der H-Atome am Ring						Lit.
	2	2	3	4	5	6	
2 <i>H</i> - 6-Ethylthio	3.18	3.18	5.45	5.95	6.23	—	63
2 <i>H</i> - 3,5-Diphenyl	3.60	3.60	—	6.40	—	6.54	50
2 <i>H</i> - 4-Acetoxy-2,6-diphenyl	5.10	—	5.62	—	6.38	—	64
4 <i>H</i> - 4-Benzyl-2,4,6-triphenyl	—	—	5.86	—	5.86	—	19, 47
4 <i>H</i> - 2,4,4,6-Tetraphenyl	—	—	6.00	—	6.00	—	65
2 <i>H</i> - 2,2,4,6-Tetramethyl	—	—	4.91	—	5.75	—	66
2 <i>H</i> - 5-Methyl	3.10	3.10	5.60	5.60	—	5.82	67
4 <i>H</i> - 2,4,6-Triphenyl	—	—	6.00	4.46	6.00	—	68
2 <i>H</i> - 6- <i>tert</i> -Butyl-2,3,4-triphenyl	4.62	—	—	—	6.25	—	69
4 <i>H</i> - 2- <i>tert</i> -Butyl-4,5,6-triphenyl	—	—	5.69	4.06	—	—	69
2 <i>H</i> - 3-Formyl-2-methyl-6-phenyl	4.12	—	—	6.81	6.57	—	24

^{13}C -NMR-Untersuchungen wurden erst in jüngerer Zeit verstärkt durchgeführt.⁷⁴ Eine bedeutende Rolle spielte die NMR-Spektroskopie bei Konfigurations- und Konformationsuntersuchungen an acceptor-substituierten *exo*-Methylthiopyranen wie z.B. **5** oder **15**. Mittels temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektren bzw. durch Anwendung von LIS-Untersuchungen konnten die Rotationsbarrieren der E-Z-Isomerisierung in Größenordnungen von 80–105 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. die Bevorzugung der *s-cis*-Konformation in Z-konfigurierten 2-Formylmethylen-2*H*-thiopyranen ermittelt werden.^{75,76}

2.5. Massenspektrometrische Untersuchungen

Detaillierte Angaben über Untersuchungen der massenspektrometrischen Fragmentierung von 2*H*- und 4*H*-Thiopyranen sind in der Literatur ebenfalls zu finden. Sie gehen jedoch meist über die allgemeine Feststellung, daß vor allem substituierte Thiopyryliumkationen als intensive und typische Fragmente auftreten, selten hinaus.^{64,77}



Schema 1

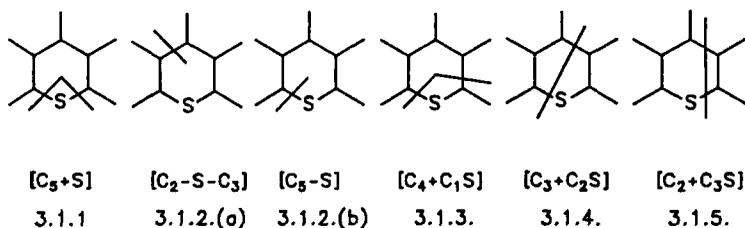
Bei der Fragmentierung von 3-acceptorsubstituierten 2*H*-Thiopyranen wird als Basispeak im wesentlichen der (M^+ -Acceptor)-Peak beobachtet; lediglich im Falle der Gruppen CN oder CSNH₂ wird M^+ zum Basispeak.⁷⁸

Bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von 2-Formylmethylen-2*H*-thiopyranen konnte bei allen untersuchten Verbindungen der Molpeak als Basispeak registriert werden. Aus der weiteren Fragmentierung dieser ω -Aldehyde resultiert dann in allen untersuchten Beispielen ein intensiver (M^+ -29)-Peak, der der Abspaltung der Formylgruppe entspricht. In Anhängigkeit vom Substituentenmuster zeigen die untersuchten Verbindungen im wesentlichen zwei unterschiedliche Fragmentierungsrichtungen. Während einfach substituierte 2-Formylmethylen-thiopyrane nach einem einheitlichen Mechanismus (Schema 1, s.s. 12) zerfallen, bilden Verbindungen mit Methylenebrücken in 5,6-Position (z.B. Cyclohexathiopyranderivate) oder in der funktionalisierten Seitenkette nach der Eliminierung der Formylgruppe nur uneinheitliche Fragmente.⁷⁹

3. SYNTHESSEN

Für die Darstellung von 2*H*- und 4*H*-Thiopyranen sind zwei grundsätzliche Synthesewege möglich, der Aufbau der Ringsysteme aus acyclischen Vorstufen nach 3.1. oder Ringtransformationen von anderen Heterocyclen nach 3.2.

Für die Syntheseplanung nach 3.1. läßt sich der Thiopyranring im Sinne der Retrosynthese problemlos nach zwölf Varianten zerlegen. Eventuell sind noch weitere Prinziplösungen denkbar, praktisch handhabbar und in der Literatur beschrieben sind jedoch nur folgende Möglichkeiten (3.1.1.–3.1.5.):



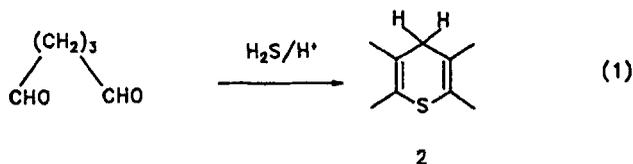
Schema 2

Weitere Synthesewege sind für gesättigte oder einfach ungesättigte Thiopyranringe von Interesse, stehen jedoch hier nicht zur Diskussion.

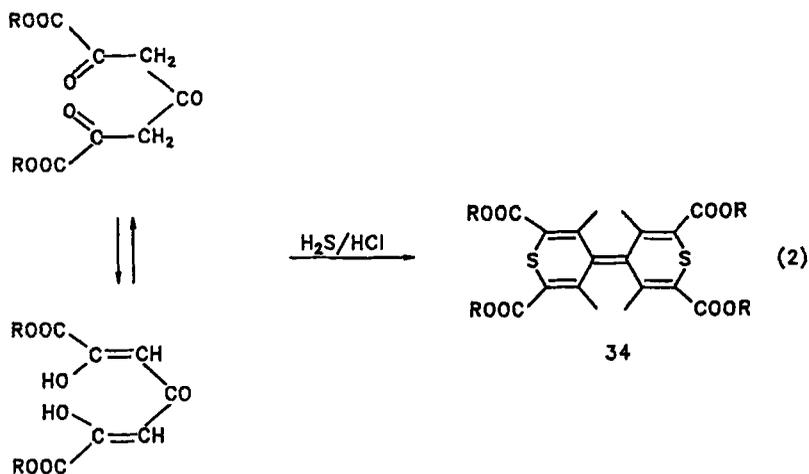
Für chemische Umwandlungen von Heterocyclen nach 3.2. bieten sich der O-S-Austausch bei Pyranen, verschiedenste Reaktionen von Thiopyryliumsalzen, Thiopyran-2-onen oder -4-onen, Ringerweiterungen von fünfgliedrigen S-Heterocyclen und andere Umsetzungen an (3.2.1.–3.2.5.).

3.1. *Synthesen aus acyclischen Vorstufen*

3.1.1. *Ringschlußreaktionen mit C₅-Bausteinen und Schwefelreagenzien.* Die ersten Versuche zur Umsetzung von C₅-Bausteinen mit Phosphorsulfiden liegen mehr als 100 Jahre zurück. K. Krekeler¹ beschreibt 1886 die Bildung von 3-Methyl-4*H*-thiopyran im Verlauf der Einwirkung von P₂S₃ auf α -Methylglutar-säure bei 180–250 °C. Erst etwa 75 Jahre später setzt die eigentliche Bearbeitung dieses Syntheseweges ein. Brandsma, Strating, Degani u.a. bringen Glutar-dialdehyde, ungesättigte Dialdehyde, 1,5-Diketone und weitere vergleichbare Substanzen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Säuren bzw. mit Phosphor-sulfiden zur Reaktion. Im Zusammenhang damit wird 1962 erstmals der eine der beiden Grundkörper, das 4*H*-Thiopyran, auf folgendem Wege hergestellt und beschrieben:⁴

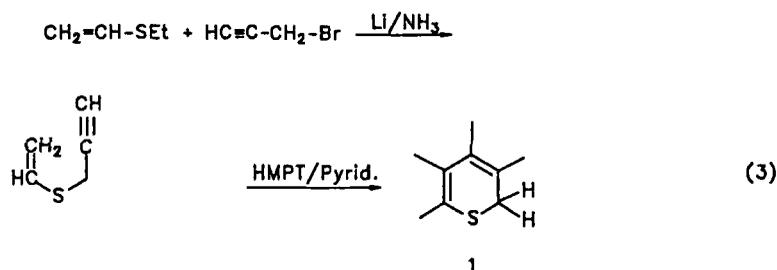


Die Bildung alkyl- und arylsubstituierter 2*H*- und 4*H*-Thiopyrane erfolgt oftmals nebeneinander bzw. werden auch Thiopyryliumverbindungen im Gemisch erhalten.^{37,66,80–86} Arbeiten der neueren Zeit befassen sich besonders auch mit der Einführung von tertiär-Butylgruppen.⁸⁷ Viele der hier beschriebenen Reaktionen erfordern höhere Temperaturen und sind daher nicht selektiv. Ein interessanter Spezialfall dieses Syntheseweges ist die Darstellung von 4,4'-Bithiopyranyliden-2,2',6,6'-tetracarbonsäureester **34**⁸⁸ in einer Eintopfreaktion aus Aceton-1,3-dioxalester, H₂S und HCl.

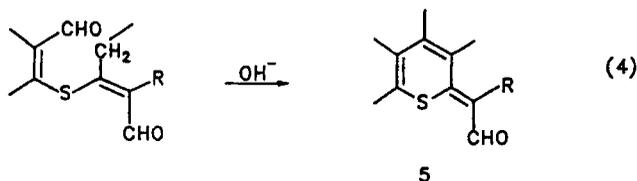


3.1.2. *Cyclisierungen mit verschiedenartigen C₅-S-Bausteinen (a: S-mittelständig, b: S-endständig).* Die Synthese cyclisierbarer C₅-S-Bausteine mit verschiedenen

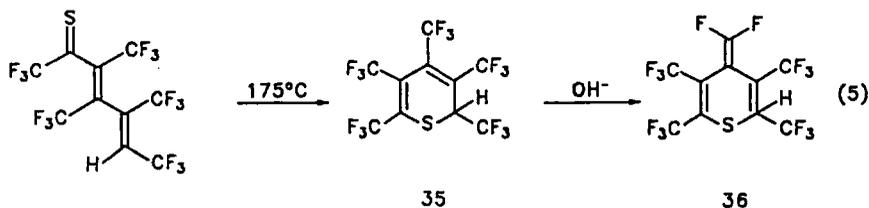
Reihenfolgen von C- und S-Atomen wird seit 1959 beschrieben.^{5,67,77,90,96} Dabei veröffentlichten Brandsma et al. 1969 erstmals die Darstellung des Grundkörpers 2H-Thiopyran:⁵



Im Verlaufe vielfältiger Electrocyclisierungsreaktionen wurden Verbindungen mit Alkyl-, Aryl-, Acyl-, Ethylthio-, Cyan- und Estergruppen in verschiedenen Ringpositionen erhalten. Diese Cyclisierungen wurden meist bei erhöhten Temperaturen oder auch als typische Hochtemperaturreaktionen durchgeführt, wobei bekannte Namen wie C. Wentrup,⁹¹ S.-O. Lawesson^{92,93} etc. zu finden sind. Geeignet funktionalisierte Vorstufen können jedoch auch unter milderen Bedingungen cyclisiert werden:^{25,94}

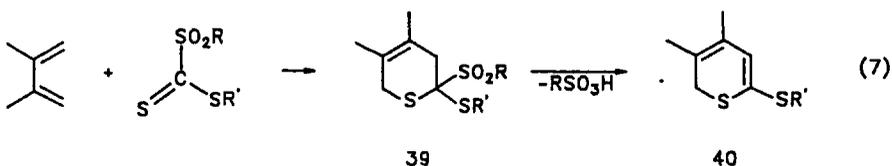
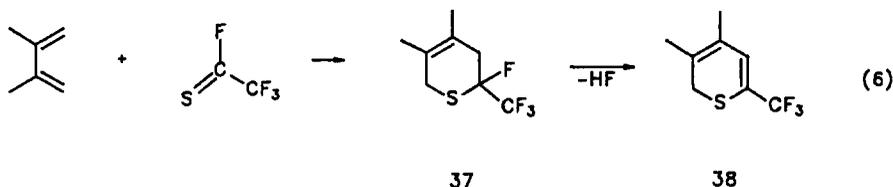


Acyclische Bausteine mit endständigem S-Atom nach b) werden seit 1969 beschrieben, und zwar zuerst von Brandsma et al.,⁶³ ausgehend von mehrfach ungesättigten Dithiocarbonsäureestern. Bemerkenswerte Entwicklungen zeichnen sich in der Einführung von Trifluormethylgruppen seit 1980 ab:⁹⁵



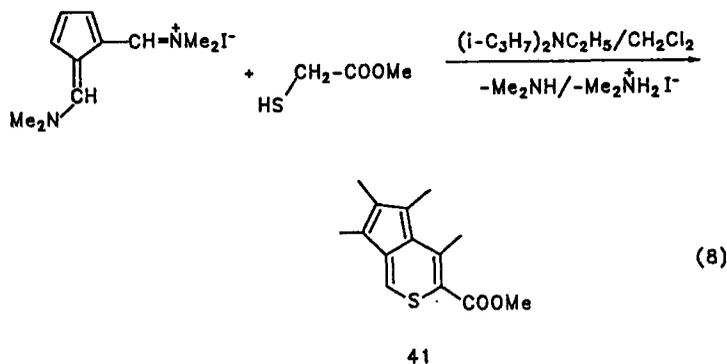
3.1.3. $[C_4 + C_1S]$ Cyclisierungen. Für solche Ringschlußreaktionen bieten sich verschiedenste Thiocarbonylverbindungen als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion an. So wurde z.B. Thiophosgen mit Dienen umgesetzt, jedoch stets die Oxidationsstufe des Thiopyryliumkations unter Eliminierung von Chlor und Wasserstoff erreicht.^{97a}

Verwendet man andere Derivate, z.B. Trifluor-thioacetylfluorid^{97b} oder organische Trithiokohlensäurederivate,⁹⁸ erfolgt definierte Eliminierung einer Abgangsgruppe unter Bildung eines 2*H*-Thiopyran-derivates:

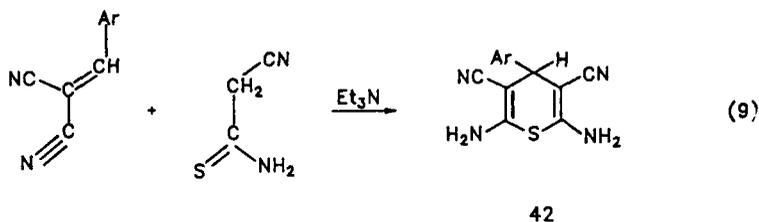


Auch bei Verwendung von speziellen Thioharnstoffderivaten wird nach der Heterodicyclisierung in einigen Fällen Abspaltung eines Substituenten zum 2*H*-Thiopyranderivat⁹⁹ beobachtet. Ansonsten kann die Eliminierung durch Einwirkung von CuSO_4 -Lösung erreicht werden. Bei Addition von Hexafluor-thioacetone muß jedoch zur Einführung einer zweiten Doppelbindung die Reaktionsfolge a) Bromierung, b) Dehydrobromierung mit KOH durchlaufen werden.^{97b} Die C_1 -S-Bau-steine tragen zum Teil exotischen Charakter, führen aber zu bemerkenswerten Produkten, z.B. ergibt der Einsatz von α -Oxosulfinen nach der Cycloaddition und Säurebehandlung des Adduktes in der Wärme 6-Acyl-2*H*-thiopyrane,¹⁰⁰ wie überhaupt die meisten Produkte durch Anordnung des mit dem Dienophil eingebrachten Substituenten in 6-Position charakterisiert sind. Im Vergleich zu den Diels-Alder-Reaktionen mit Carbonylverbindungen beobachtet man eine "falsche" bzw. vertauschte Regioselektivität.

Im Sinne der obengenannten Heterocyclisierung ist auch die originelle, ausbeutereiche Synthese unterschiedlich substituierter Cyclopenta[*c*]thiopyrane (Thialene 41) mittels Thioglykolsäuremethylester von G. Seitz *et al.*¹⁰¹ zu verstehen.



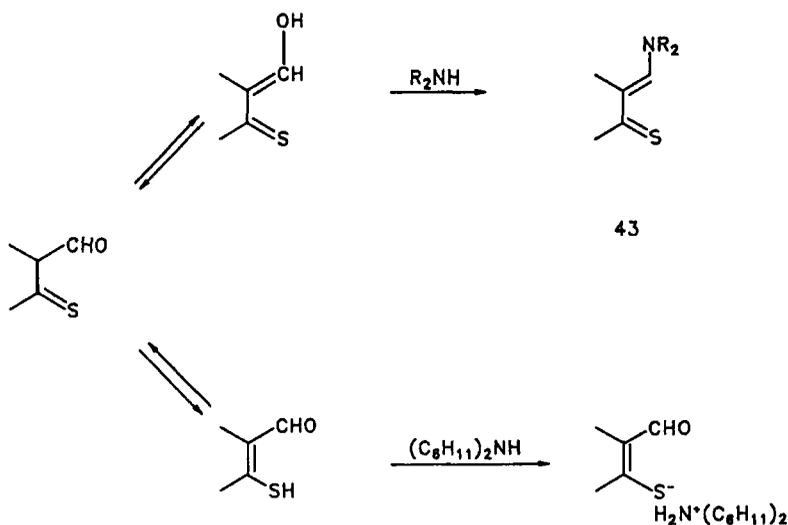
3.1.4. $[C_3 + C_2S]$ Ringschlußreaktionen. Methylene-malonitrile und Cyanthioacetamid reagieren in Ethanol in Gegenwart von Triethylamin unter Cyclisierung zu verschiedenen in 4-Position substituierten 2,6-Diamino-4*H*-thiopyran-3,5-dicarbonitrilen, z.B. **42**:¹⁰²



Während der Reaktion in absolutem Alkohol unter milden Bedingungen bildet sich aus den Edukten zunächst ein acyclisches Michael-Addukt, das im oben beschriebenen Sinne cyclisiert. Die Verbindungen wurden spektroskopisch und analytisch charakterisiert; sie gehen bei Reaktion mit Wasser überwiegend in Dihydropyridin-2-thione über.¹⁰²

3.1.5. $[C_2 + C_3S]$ Cyclisierungen. Dieser Synthesevariante der Konstruktion des Thiopyranringes aus acyclischen Bausteinen wurden bisher anteilig die meisten Arbeiten gewidmet. In großer Breite sind damit seit Ende der 60er Jahre besonders stabile 2*H*-Thiopyranderivate mit verschiedenen funktionellen Gruppen in 2-, 3-, 4-, 5- und 6-Position zugänglich gemacht worden.

Als C_3S -Bausteine eignen sich Monothio-1,3-dicarbonylverbindungen¹⁰³ oder β -Thioaldehyde,^{25,104} insbesondere jedoch die stabilen Derivate der Enol- bzw. Enthiolformen dieser β -Thioaldehyde (Schema 3), die roten kristallinen En-

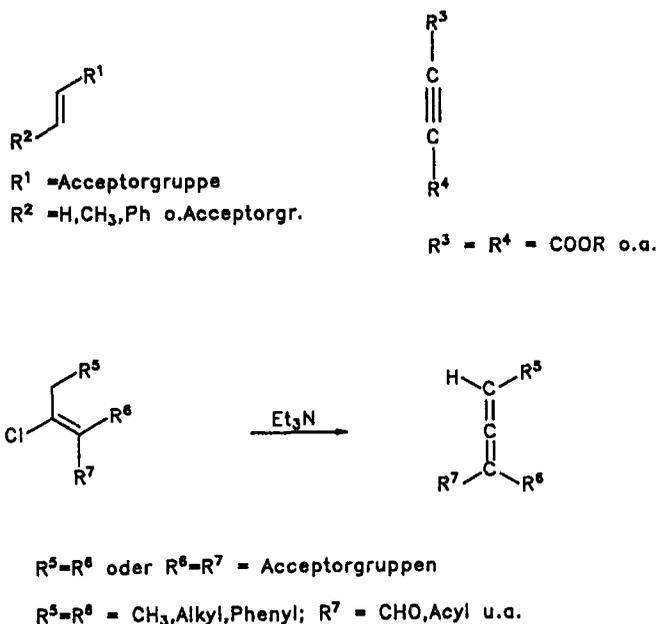


Schema 3

44

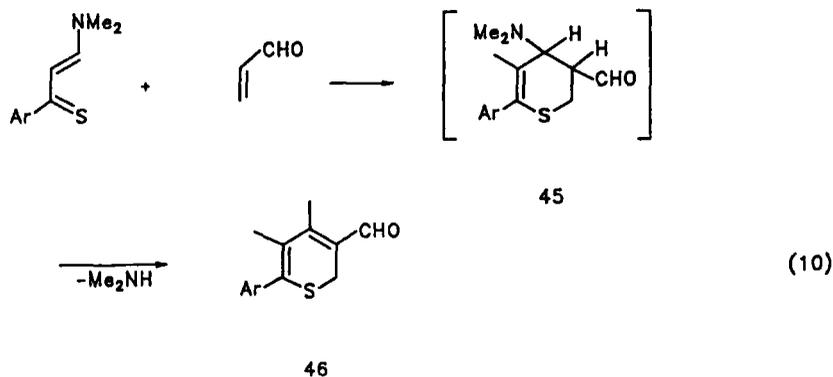
aminothioketone **43**¹⁰⁵ oder die gelben kristallinen Dicyclohexylammoniumthiolate **44**,¹⁰⁶ alle synthetisch gut zugänglich und über Monate hinweg haltbar. Weitere α,β -ungesättigte Thiocarbonylverbindungen mit unterschiedlichem Strukturmuster wurden ebenfalls für Heterodiencyclisierungen erschlossen.³⁹

Als C_2 -Bausteine wurden durch Acceptorgruppen aktivierte Olefine, Acetylene, Allene und 2-Chlor-propene (Schema 4) eingesetzt, wobei letztgenannte Verbindungen bei allmählicher Zugabe von Triethylamin zum Reaktionsgemisch kontinuierlich unter HCl-Eliminierung in entsprechende Allenderivate übergeführt werden und als solche im Sinne einer $[C_2 + C_3S]$ Cyclisierung abreagieren können.



Schema 4

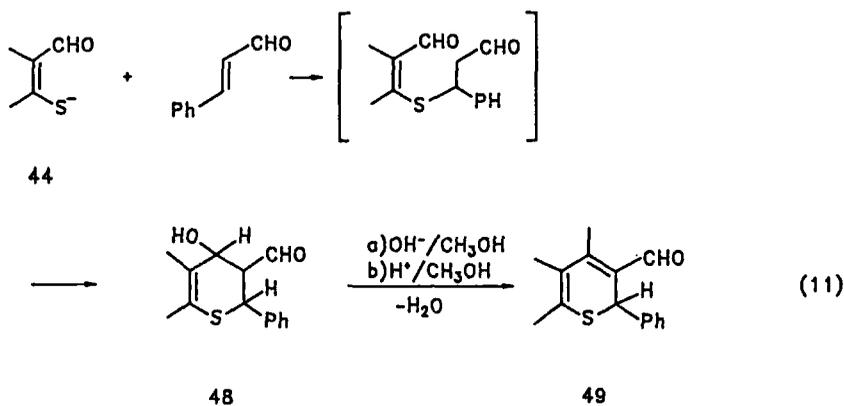
Für die in großer Fülle publizierte Ringschlußreaktionen sind im wesentlichen zwei Mechanismen zu diskutieren, für die durch Wahl der Reaktionsbedingungen und detaillierte NMR-Untersuchung Argumente erbracht wurden. Dabei handelt es sich einmal um die Heterodienringschlußreaktion, die, meist ausgehend von Enaminothioketonen, zum Teil unter spontaner Amineliminierung zum 2H-Thiopyranderivat mit den beiden konjugierten Doppelbindungen führt und regio-selektiv abläuft, d.h. bei Einsatz von einseitig acceptorsubstituierten Olefinen, wie z.B. Acroleinen, entsteht stets das 3-Formyl-2H-thiopyran-Derivat **46**.^{107,108}



Eine der Diels-Alder-Reaktion vergleichbare synchrone [4+2] Cycloaddition ist deshalb nicht wahrscheinlich und einige Autoren³⁰ formulieren daher auch geladene Spezies, die den nucleophilen Angriff eines Thiolatanions am aktivierten Olefin mit nachfolgendem Ringschluß erklären:



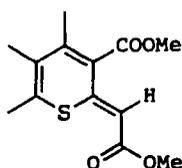
Recht eindeutig für den alternativen Mechanismus einer Michael-Addition an die ungesättigte Verbindung mit nachfolgender Cycloaddition bzw. Cyclokondensation in einem zeitlich versetzten zweiten Reaktionsschritt sprechen die Ergebnisse der Umsetzungen mit dem Nucleophil **44**,²⁴ bei denen unter milden Bedingungen auch Cycloaddukte mit einer Hydroxygruppe in 4-Position (**48**) isoliert werden konnten:



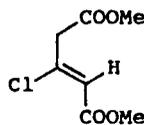
Photochemische Cyclisierungen wurden erstmals 1980 beschrieben und führten zu vergleichbaren Ergebnissen;¹¹⁴ bei Reaktionen mit Acetylenabkömmlingen entstehen thermisch oder photochemisch zunächst Addukte mit 4*H*-Thiopyranstruktur, die in 2*H*-Thiopyranderivate umgelagert werden können.^{114,115}

Optimierungsversuche zur Heterodiencyclisierung unter Ersatz des toxischen Lösungsmittels Benzol durch Alkohole, Senkung der Reaktionszeiten und -temperaturen bei gleichzeitiger Ausbeuteverbesserung wurden von M. Weißenfels, M. Pulst und D. Greif mit Erfolg realisiert.^{24,108,116} Dabei erwies sich die Einführung des C₃-S-Bausteins **44** mit verschiedenen Substituenten als vorteilhaft. Im gleichen Arbeitskreis wurde auch die Erschließung eines erweiterten Substituentenmusters mit Nitrophenyl- und CF₃-Gruppen in 6-Position oder auch Nitrogruppen in 3-Position^{108,116-118} des 2*H*-Thiopyranringes untersucht.

Umsetzungen mit Acetylderivaten sind in den Arbeiten mit aktivierten Olefinen anteilig enthalten,^{114,115} zur Verwendung von Allenen liegt eine Arbeit mit Einsatz von Allen-1,3-dicarbonsäure-dimethylester vor,^{36a} wobei mit dem C₂-Baustein zugleich eine substituierte Methylseitenkette in 2-Position des Thiopyranringes eingeführt wird und durch Röntgenstrukturanalyse die sterische Anordnung (Verb. **51**) gesichert ist.



51



52

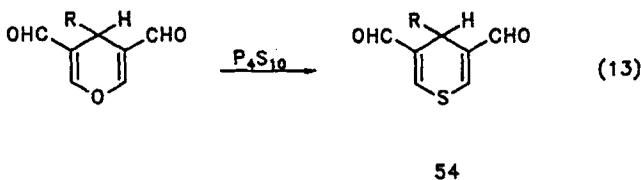
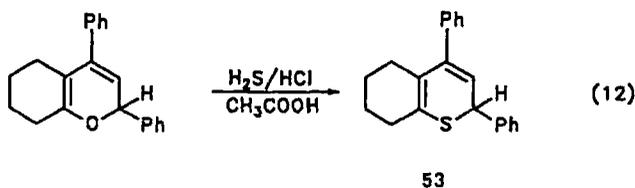
Wesentlich bessere Resultate in Bezug auf einfache Versuchsausführung und höhere Ausbeuten liefert die Nutzung von 2-Chlor-propen-1,3-dicarbonsäuredimethylester **52**, eine Vorstufe für das oben genannte Allenderivat (Schema 4).^{108,116,118,119}

Strukturell vergleichbare 2-*exo*-Methylenderivate mit Acceptorgruppen wie Formyl-, Acetyl- oder Benzoylresten sowie Thioanaloge davon waren bereits früher hergestellt worden, meist jedoch durch Umsetzungen von Thiopyran-2-onen, -2-thionen oder anderen Heterocyclen.

Der direkte Ringaufbau ist besonders leicht möglich, wenn 3-Chlorcrotonaldehyd **50**, die aus vielen Ketonen durch Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion zugänglich sind,¹²⁰ als meist hochreaktive C₂-Bausteine, die eine 'Seitenkette mitbringen,' eingesetzt werden (Schema 5).^{25,108,116,118,121,122} Die mittels **50** erhaltenen roten kristallinen 2-Formylmethyl-2*H*-thiopyrane zeigen interessantes Reaktionsverhalten, das den entsprechenden Homologen, z.B. den Acetylmethylen-Verbindungen fehlt.¹²²

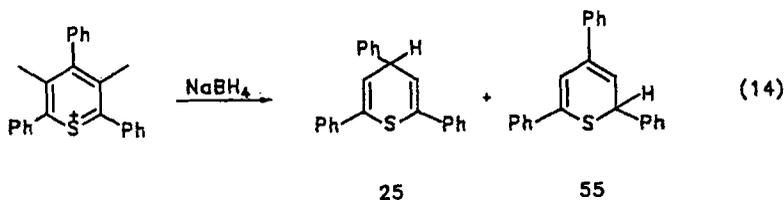
3.2. Ringtransformation von Heterocyclen zu 2H- und 4H-Thiopyranen

3.2.1. *Umwandlung von Pyranen.* Reaktionen von 2H- und 4H-Pyranen mit S-Reagenzien unter Bildung der S-Analoga sind bisher in geringem Umfang beschrieben worden. V. G. Kharchenko *et al.*¹²³ publizierten 1972 die Umsetzung eines 2,4-Diphenyl-2H-pyran-Derivates mit H₂S/HCl in Essigsäure und F. Sondheimer *et al.*¹²⁴ verwendeten P₄S₁₀ in basischer Lösung zum O-S-Austausch, ohne daß zusätzliche Veränderungen im Molekül beobachtet werden konnten.

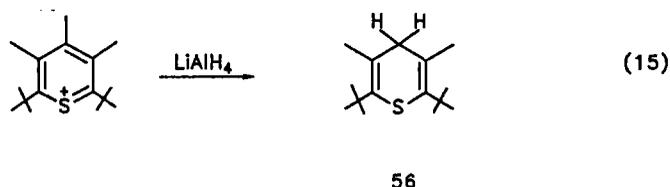


3.2.2. *Bildung von 2H- und 4H-Thiopyranen aus Thiopyryliumkationen.* Relativ umfangreich werden seit 1962 Reaktionen zur Überführung von Thiopyryliumverbindungen in 2H- und 4H-Thiopyrane untersucht. Dabei kommen Reduktionsschritte mittels Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid, der Angriff nucleophiler Reagenzien in 2- oder 4-Position, Oxidationsreaktionen und andere Umsetzungen in Betracht.

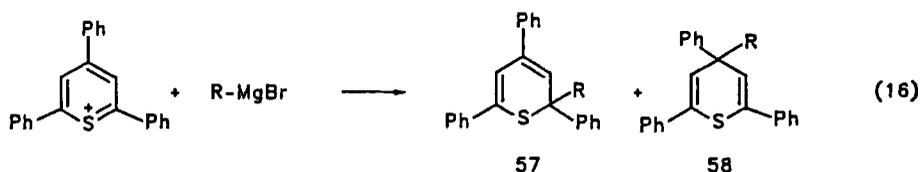
3.2.2.1. *Reduktion mit LiAlH₄ oder NaBH₄.* Bei der Umsetzung eines 2,4,6-Triphenyl-thiopyryliumsalzes mit LiAlH₄ beschreiben G. Suld and C. C. Price⁵¹ 1962 erstmals die Bildung eines entsprechend substituierten 4H-Thiopyrans durch Reduktion. Eine Mischung der 2H- und 4H-Thiopyranderivate im Produktverhältnis 1:1 durch Reduktion des oben genannten, wohl bekanntesten Thiopyryliumsalzes mit Natriumborhydrid wird dann erst 1977 veröffentlicht:¹²⁵



Die Darstellung der unsubstituierten Grundkörper auf diesem Wege mittels LiAlH_4 zeigen Degani et al.,^{6,126} wobei jedoch geringe Ausbeuten angegeben werden. In den 80er Jahren folgen dann detailliertere Untersuchungen von Chen, Reynolds et al.¹²⁷ und von japanischen Autoren um K. Yamamoto,¹²⁸ wobei 2,6-disubstituierte Verbindungen, besonders auch 2,6-Di-*tert*-butyl-thiopyryliumsalze, im Vordergrund stehen:

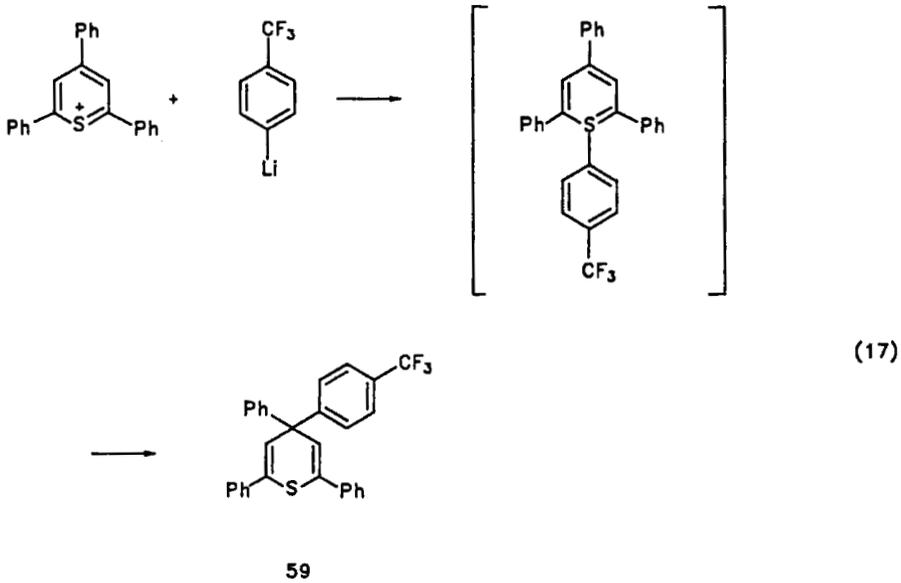


3.2.2.2. *Addition von Grignard- und Lithiumverbindungen.* Mit Hilfe von Grignard-Reagenzien konnten Methyl-, Ethyl-, *n*-Butyl-, Benzyl- oder auch 4-Dimethylamino-phenyl-Reste in 2- bzw. 4-Position des Thiopyranrings eingeführt werden:^{6,47,51,52,129}

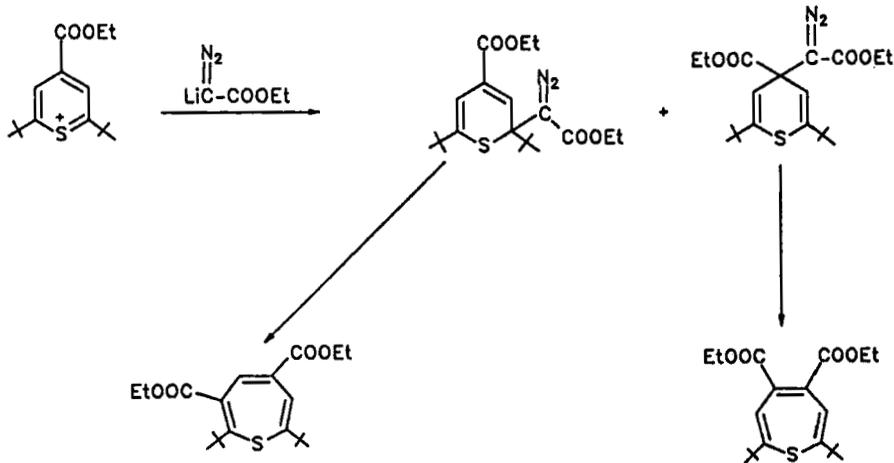


Das zu erwartende Isomerengemisch wird meist nicht bestimmt. Lediglich Degani et al. geben 1967 ein 1:2-Mischungsverhältnis zugunsten des 4*H*-Thiopyran ($\text{R}=\text{CH}_3$) an.⁶ An besonders interessanten Folgereaktionen der Addukte sind die von K. Dimroth et al.⁵² gefundene photochemische Umlagerung von 4-Benzyl-4-phenyl-4*H*- in 2-Benzyl-2-phenyl-2*H*-thiopyran mittels UV-Bestrahlung oder auch die Abspaltung von Schwefel mittels Raney-Nickel zu nennen.

Die Addition von einfachen Li-Alkylen ist u.E. bisher nicht beschrieben worden, dagegen wurden Li-Aryle, Li-Acetylide und andere, für spezielle Folgereaktionen interessante Lithiumverbindungen eingesetzt. Die Addition von 4-Trifluormethyl-phenyllithium an das 2,4,6-Triphenylthiopyryliumkation führt zum entsprechenden 4*H*-Thiopyranderivat **59**. Es wird intermediär ein Thiabenzenderivat—also primär Addition in 1-Position—angenommen, das jedoch instabil ist und sich sofort umlagert.³⁸



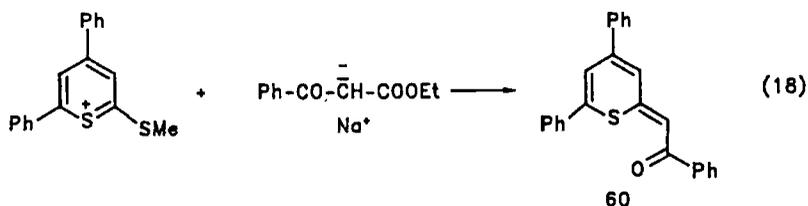
Reaktionen mit Li-Phenylacetylid¹³⁰ oder Li-Diazoessigester^{128,131} ergeben Isomergemische von 2- und 4-Addukten, wobei letztere Ringerweiterungsreaktionen zu isomeren Thiopinderivaten^{128,131} eingehen (Schema 7).



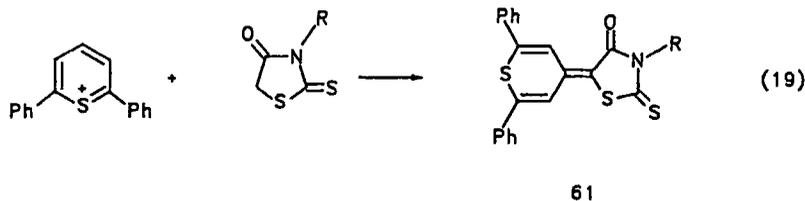
Schema 7

3.2.2.3. Reaktionen mit C-Nucleophilen. Solche Reaktionen werden seit 1964 untersucht, wobei Addukte entstehen, die in Gegenwart von Säuren reversibel reagieren (O-, N-Nucleophile) bzw. im Falle der C-Nucleophile in Doppelbindungssysteme mit exocyclischer C=C-Bindung übergehen. Im Vergleich zu Pyranen sind die Thiopyranaddukte jedoch thermisch stabiler. D. Leaver und

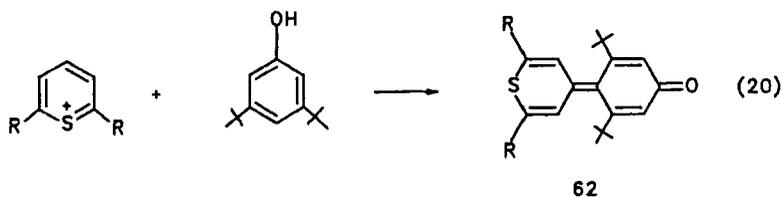
D. M. McKinnon beschreiben erstmals 1964 die Umsetzung eines 2-Methylthio-4,6-diphenyl-thiopyryliumsalzes mit Natriumbenzoylessigester unter Bildung des 2-Benzoylmethylen-4,6-diphenyl-2H-thiopyrans **60**.^{54,132}



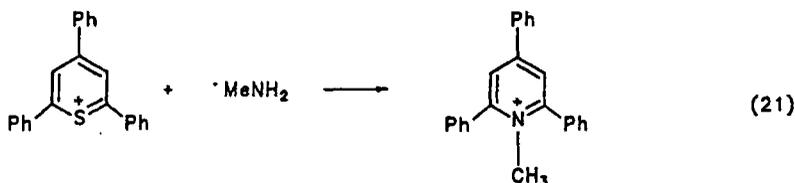
Mit einer unabhängigen Synthese wird zugleich die Struktur des Produktes bestätigt. Erst Jahre später, ab 1971, werden gehäuft Arbeiten publiziert, in denen Malonsäure¹³³ und Derivate zum Einsatz kommen. Besonders zu erwähnen sind Dinitrile, Cyanessigester^{42,55,134} Benzoylacetoneitril, Cyanacetamid und weitere vergleichbare CH-acide Verbindungen.¹³⁵⁻¹³⁷ Substanzen mit Acylmethylengruppe wurden hinsichtlich der E,Z-Isomerie detailliert untersucht. Seit 1966 wurden auch CH-acide Heterocyklen wie Pyrazolone, Rhodanine oder Barbitursäure einbezogen. Die regioselektiv in 4-Position angreifenden C-Nucleophile lassen eine Vielzahl von Verbindungen vom Merocyanin-Typ entstehen.¹³⁸⁻¹⁴¹



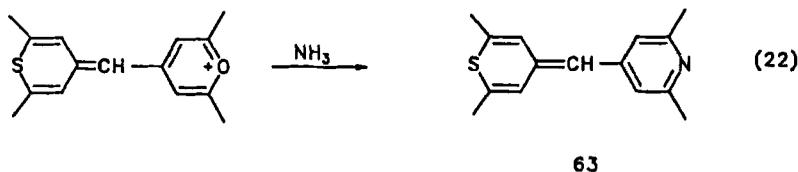
Anstelle von CH-aciden Heterocyklen werden in großer Breite Carbonylverbindungen wie Aceton, 1,2- und 1,3-Diketone addiert.^{140,142,145,146} Weitere interessante Reaktionen sind in diesem Zusammenhang Umsetzungen 2,6-disubstituierter Thiopyryliumsalze mit 3,5-Di-*tert*-butyl-phenol¹⁴³ bzw. mit Phosphoryldiazomethanen.¹⁴⁴



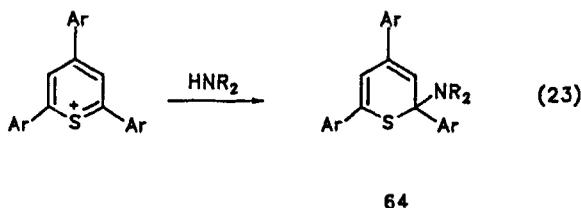
3.2.2.4. Reaktionen mit N- und P-Nucleophilen. Die Einwirkung von Nucleophilen wie Ammoniak, Aminen, Hydrazinen und Aziden sowie analoger Phosphorverbindungen auf Thiopyryliumkationen könnte in Analogie zu den Pyryliumverbindungen zu Pyridin-Derivaten führen. A. R. Katritzky¹⁴⁶ bestätigte dies auch zunächst für die Verwendung von primären aliphatischen Aminen:



Im Detail unterscheiden sich jedoch die Resultate. Aromatische Amine wie Anilin oder Dimethylanilin können am in 2-Position nichtsubstituierten Thiopyryliumkation eine C—C-Verknüpfung bewirken, wobei sich meist eine spontane Lufoxidation zu einem nunmehr 2-substituierten Thiopyryliumkation mit Farbstoffeigenschaften anschließt.¹⁴⁶ Van Allan und Reynolds¹⁴⁷ fanden, daß Thiopyranylidemethylpyryliumsalze bei der Reaktion mit NH₃ nur einen O-N-Austausch, nicht jedoch den denkbaren S-N-Austausch eingehen (Reakt. 22). Schließlich ergibt sich als Fazit insgesamt, daß die primär gebildeten Addukte, d. h. 2*H*-Thiopyrane, wesentlich stabiler sind als ihre O-Analogen und wesentlich weniger zur Ringöffnung tendieren, z.B. **64** (Reakt. 23).

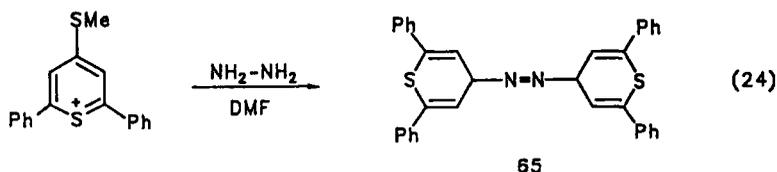


Ab 1982 werden Umsetzungen mit NH₃, Aminen und anderen N-Nucleophilen kinetisch, thermodynamisch, spektroskopisch sowie auch synthetisch detaillierter untersucht, zahlreiche Addukte werden dargestellt und analytisch charakterisiert. Dabei wurde als typisch gefunden, daß sich Addukte in 4-Position kinetisch kontrolliert bilden und kurzzeitig spektroskopisch in Lösung nachweisen lassen, jedoch rasch eine Umlagerung in die thermodynamisch stabileren 2-substituierten 2*H*-Thiopyrane erfolgt, die vielfach isolierbar sind.¹⁴⁸⁻¹⁵¹



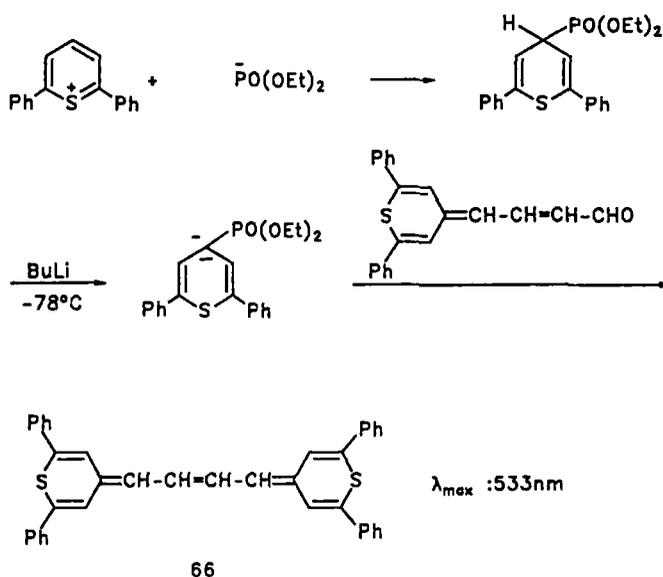
Mit Säuren tritt in Lösung verschiedentlich Rückreaktion ein, in Einzelfällen bei längerem Stehen der Addukte in Lösung auch Ringöffnung und S-N-Austausch zu Pyridinen.¹⁴⁸ Als Amine werden in die Untersuchungen vor allem primäre Verbindungen wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylamin oder sekundäre Amine wie Diethylamin, Piperidin und Morpholin eingesetzt. Zusätzliche Alkyl- und Aryl-substituenten in 3- und 5-Position bewirken eine weitere thermodyna-

mische Stabilisierung der 2*H*-Thiopyranderivate.¹⁵² Abgangsgruppen am Thiopyryliumring werden leicht ausgetauscht. Dazu gehören besonders Methylthiogruppen:¹⁵³



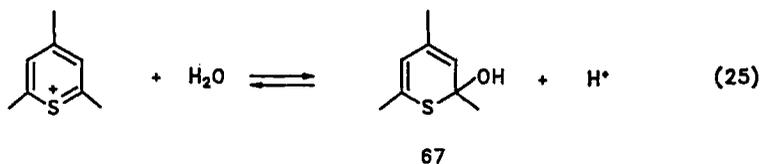
Auch der direkte Angriff von Azidionen führt zur Bildung und Isolierung von 2-Azido-2*H*-thiopyranen, die zu interessanten Folgereaktionen, z.B. zu Thiazepinen oder zu Pyridinen über die S-Extrusion, befähigt sind.^{154,155} Begünstigt werden diese Reaktionen durch sterische Effekte, d.h. Tetra- und Pentasubstitution am Thiopyranring. Ansonsten können sich Donor-Acceptor-Komplexe bilden.¹⁵⁵

Analog zu Aminen wird auch der Angriff von Phosphenen, Phosphinoxiden^{156,157} oder Phosphonaten mit anschließenden Folgereaktionen,^{158,159} z.B. unter Bildung von Bithiopyranlyden-Abkömmlingen, beschrieben:

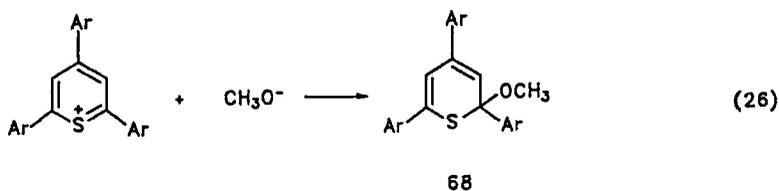


Schema 8

3.2.2.5. *Umsetzungen mit O-Nucleophilen.* Seit 1964 befassen sich Turnbo, Sullivan und Petit mit der Theorie der Gleichgewichtsreaktion zwischen Thiopyryliumkationen und Wasser.¹⁶⁰ Bei Annahme eines Angriffs von OH^- -Ionen aus der Dissoziation des Wassers in 2-Position wird eine Pseudobase **67** formuliert, die mit Protonen reversibel zum Thiopyryliumkation reagiert:

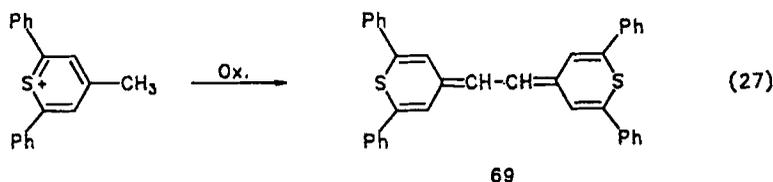


Wie in anderen Kapiteln ist eine typische Unterbrechung in der Bearbeitung des Problems zu verzeichnen, die bis in die 80er Jahre reicht. Von da an befaßt sich die Schule von G. Doddi *et al.* mit der Bildung und strukturellen Untersuchung von 2- und 4-Alkoxy-2*H*- und 4*H*-Thiopyranen^{22,161,162} und 1983 publizierten G. W. Fischer und T. Zimmerman die Darstellung verschiedener 2-Methoxy-2,4,6-triaryl-2*H*-thiopyrane **68** einschließlich ihrer Charakterisierung und Reaktivität.^{163,164}

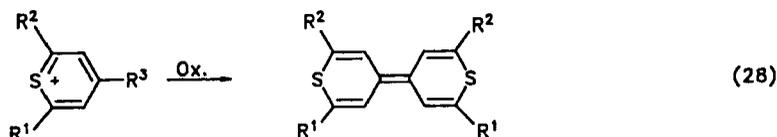


Insgesamt besteht die Regioselektivität der Addition in 2-Position, die auch von G. Doddi *et al.*¹⁶² beschrieben wird. Während die 4-Position kinetisch favorisiert ist, bilden sich jedoch schließlich stets die thermodynamisch stabileren 2-Addukte, die isoliert werden. Breite Detailinformationen dazu liefern die NMR-Untersuchungen der italienischen Schule.^{22,161,162}

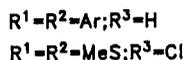
3.2.2.6. *Weitere Umsetzungen von Thiopyryliumsalzen.* 4-Methyl-2,6-diphenylthiopyryliumsalze können oxidativ zu Bithiopyranyliden-ethan umgesetzt werden.^{165,166}



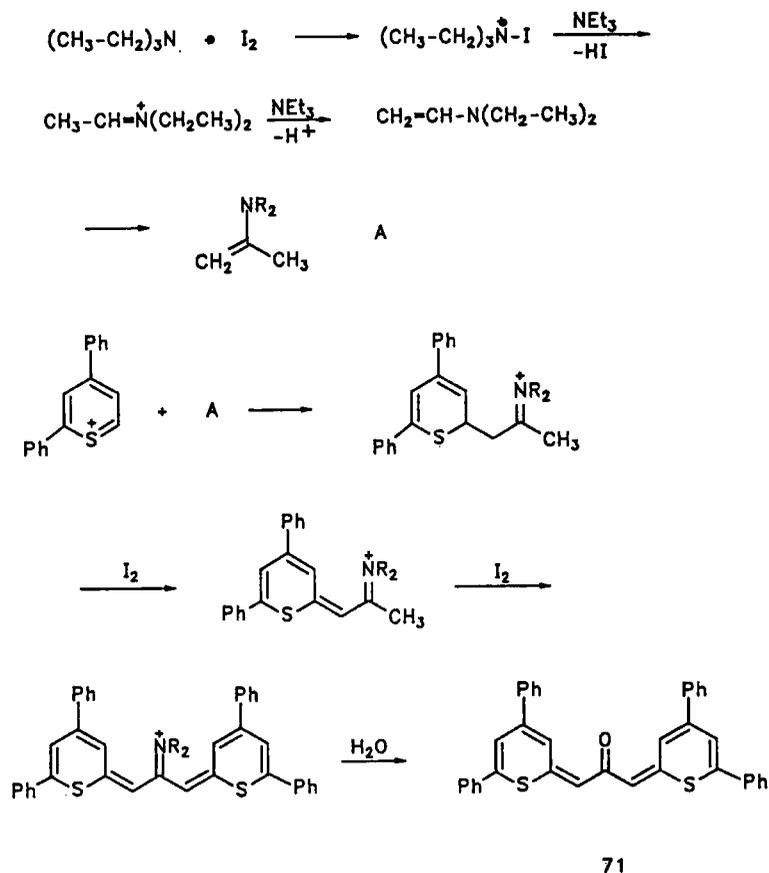
Diese Reaktion läuft in Lösungsmitteln wie z.B. Pyridin bereits mit Luftsauerstoff ab, wurde jedoch nicht detailliert untersucht. Analog werden 4*H*-Thiopyranringe aus in 4-Stellung unsubstituierten Thiopyryliumkationen bzw. 4-chlor-substituierten Derivaten miteinander verknüpft.¹⁶⁷



70



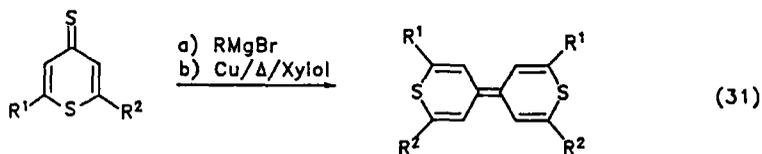
Eingehend untersucht wurde die gemeinsame Einwirkung von Triethylamin und Iod auf in 2-Position unsubstituierte Thiopyrylium-salze.⁷³ Es bilden sich intermediär Enamine, die als Seitenketten eingefügt werden und zu Thiopyrylidverbindungen **71** führen:



Schema 9

2- und 4-Alkylthiopyryliumverbindungen lassen sich an der aktivierten CH₃- bzw. CH₂-Gruppe mit DMF/Ac₂O über die isolierbaren Dimethylammoniumsalze und

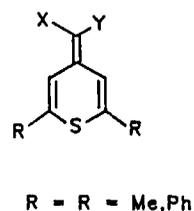
auch -4-selenone mit Grignard-Reagenzien Bithiopyranylidene.¹³ In guten Ausbeuten entstehen diese Verbindungen auch aus Thionen mit Kupferpulver in siedendem Xylol:¹⁶



70

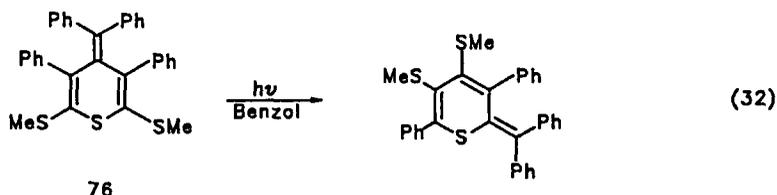
Sehr umfangreich sind Reaktionen mit CH-aciden Verbindungen untersucht worden. Kondensationsreaktionen unter Knoevenagel-Bedingungen mit Malonitril wurden erstmals 1966 von Tolmachev et al.¹⁷⁶ beschrieben. Eine Ausweitung dieser Untersuchungen in verschiedenen Arbeitskreisen führt bis 1974 zu folgenden Ergebnissen bei 4H-Thiopyranderivaten:¹⁷⁷⁻¹⁸²

X	Y	Lit.
Ph	Ph	178, 182
NO ₂	COCH ₃	181
NO ₂	COOMe	181
NO ₂	CN	181
CH ₃ CO	COOMe	181
CH ₃ CO	CN	181
CN	COOMe	177, 181
CN	CN	176, 183



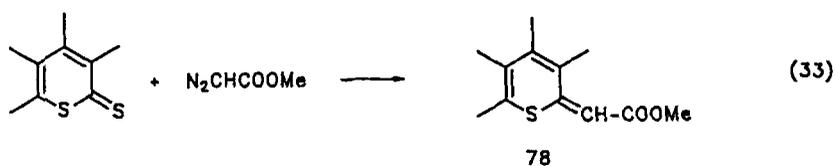
75

In gleicher Weise werden acceptorsubstituierte Cyclopentadiene,⁷⁵ Cyclopent-2-en-1,4-dion¹⁸³ sowie CH-acide Heterocyclen^{180,184,185} ankondensiert. 1974 wird die photochemische Umwandlung eines phenylsubstituierten 4-Methylen-4H-thiopyran in die entsprechende Verbindung vom 2-Methylen-2H-thiopyran-Strukturtyp, die thermodynamisch begünstigt ist, beschrieben:¹⁸²

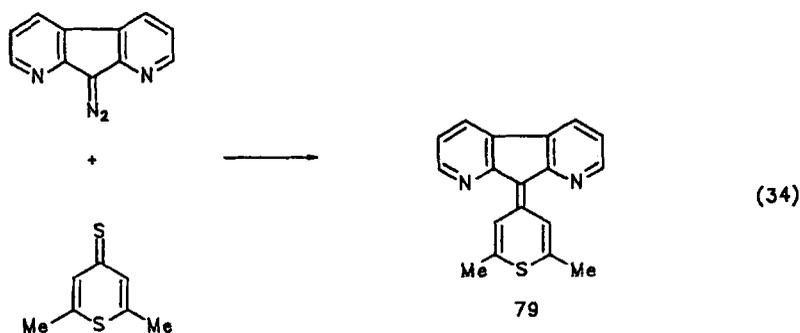


77

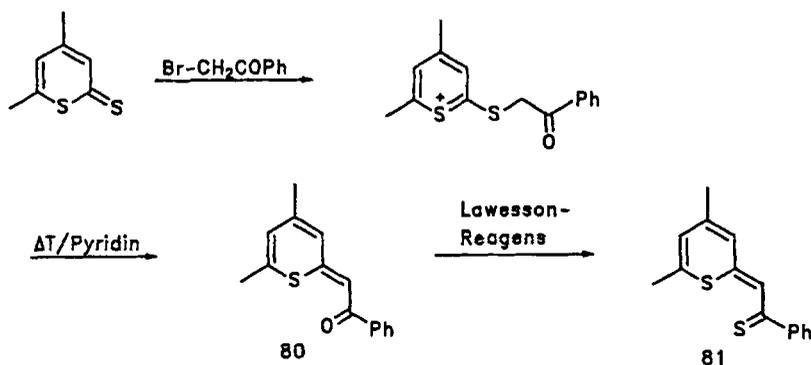
Auch Diazoverbindungen ermöglichen Umsetzungen zu 2- oder 4-Methylen-thiopyranen. So reagieren z.B. 2- oder 4-Thione mit Diphenyldiazomethan⁵³ oder Diazoessigester:¹⁸⁶



Beschrieben sind weiterhin Reaktionen mit Diazocyclopentadien⁶¹ und anderen Diazoverbindungen:¹⁸⁷



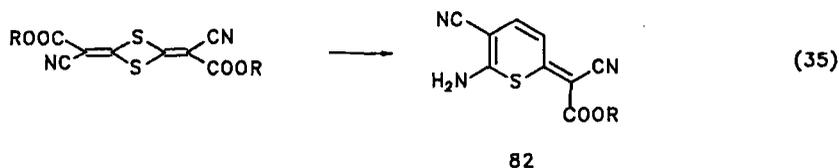
Von Interesse sind ferner Arbeiten, in denen die Alkylierung von Thiopyran-2-thionen mit Phenylacetyl bromiden, gefolgt von einer *S*-Extrusion zu 2-Benzoylmethylen-2*H*-thiopyranen, beschrieben wird:^{72,241}



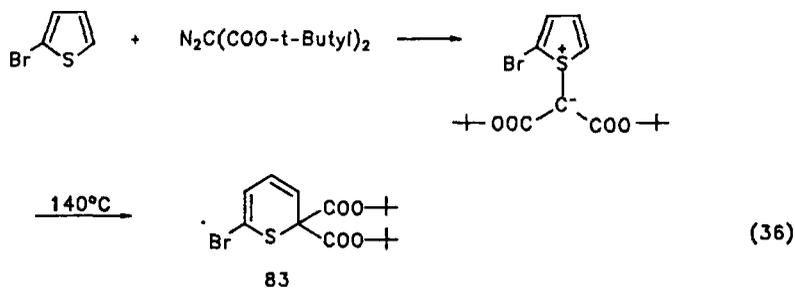
Schema 10

Erwähnenswert sind auch Vilsmeier-Reaktionen an Dihydrothiopyran-4-onen unter Bildung von 4-Chlor-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyden.^{64,242}

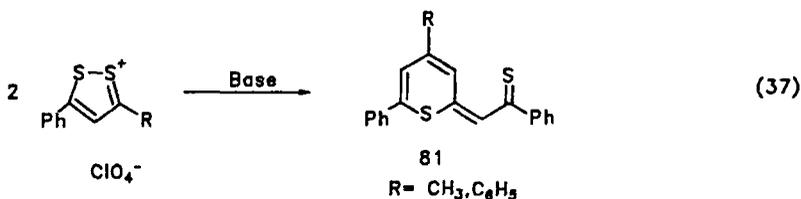
3.2.5. 2*H*- und 4*H*-Thiopyrane aus anderen Heterocyclen. Mehrheitlich werden Fünfring- und Sechsring-S-Heterocyclen in verschiedenen Arbeiten in Thiopyrane übergeführt. Bekannt ist jedoch auch die Umwandlung von 1,3-Dithietanen:¹⁸⁸



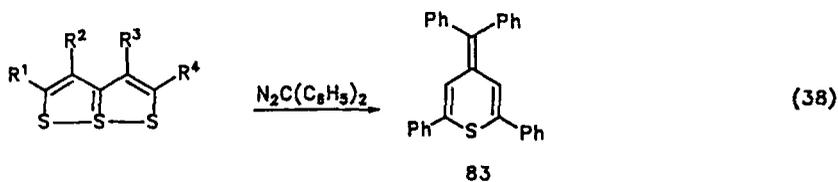
Thiophenreaktionen im Sinne einer Ringerweiterung vollziehen sich über *tert*-Butylcarbonyldihydrothiophene¹⁸⁹ oder Thiophen-Ylide:^{190,191}

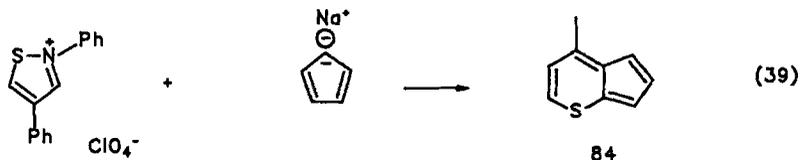


Relativ zahlreich publiziert sind Umsetzungen von 1,2- und 1,3-Dithioliumsalzen, wobei oft das zweite Schwefelatom als Thiocarbonylgruppe in einer Seitenkette in 2-Position erscheint:^{71,192-194}

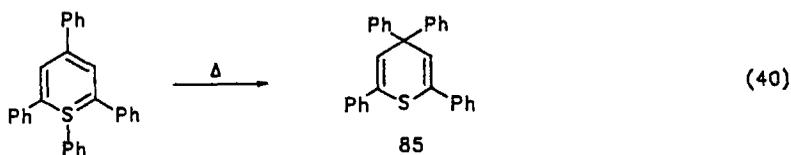


Auch 1,2-Dithiol-2-yliden-Derivate^{71,194} können in dieser Weise zur Reaktion gebracht werden. Plausible Mechanismen und überzeugende Strukturuntersuchungen untermauern die Untersuchungen. Beschrieben werden aber auch ein- bis mehrstufige Umsetzungen zu 4*H*-Thiopyranderivaten¹⁹⁵ oder 2*H*-Thiopyranabkömmlingen.¹⁹⁶ Von beachtlichem Interesse sind Arbeiten von McKinnon et al., die von Trithiapentalenen¹⁹⁷ oder 1,2-Thiazoliumkationen¹⁹⁸ ausgehen:

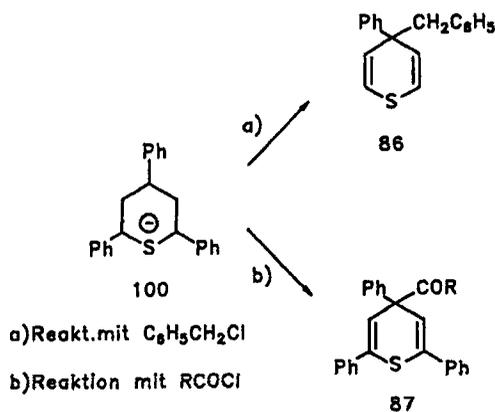




Thiabenzenes mit Arylsubstituenten am *S*-Ring-Atom gehen, z.B. beim schwachen Erwärmen, unter Substituentenwanderung in *4H*-Thiopyrane, zum Teil auch in *2H*-Verbindungen, über, z.B. Ref.:^{18,19,50,51,199-202}

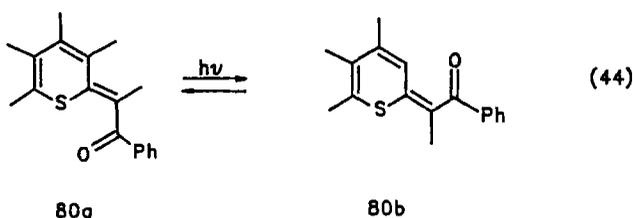


Durch Ringtransformationen von 1,3-Thiazinderivaten erhielten H. Quiniou *et al.* *2H*- und *4H*-Thiopyrane, wobei der Mechanismus über eine Cycloreversion der Diels-Alder-Reaktion abläuft.²⁴⁴ 1973 werden erstmals auch Thiopyran-Anionen beschrieben, die aus *2H*- und *4H*-Thiopyranen und Natriumamid mittels Protonenabspaltung entstehen, und durch Einwirkung von Alkyl- bzw. Acylhalogeniden in *4H*-Thiopyrane umgewandelt werden:²⁰³



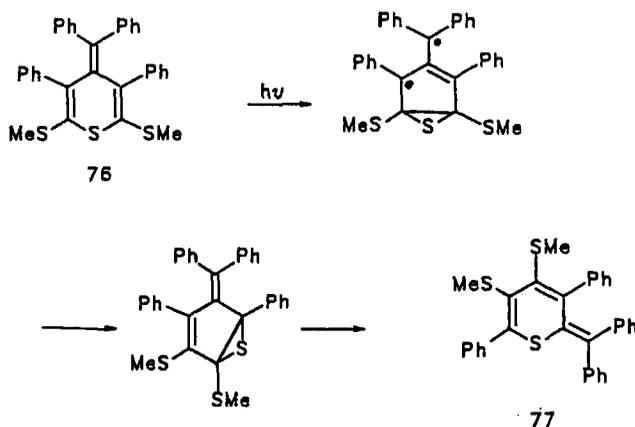
Schema 11

Schließlich ist zur Umwandlung von Heterocyclen in Thiopyranderivate bemerkenswert, daß Telluropyrane bei Einwirkung von *S*-Reagenzien in analoge Thiopyranderivate übergeführt werden.²⁰⁴



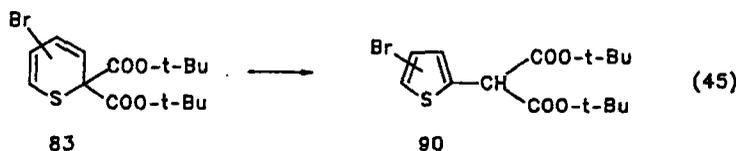
Durch Bestrahlung wird die stabile *Z*-Form **80a** in das *E*-Isomere **80b** übergeführt, wobei dieses Photoprodukt in einem als Reaktion 1. Ordnung ablaufenden Dunkelprozeß in das Edukt zurück verwandelt wird. Die Aktivierungsenergie für die thermische Rückreaktion beträgt etwa $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Umlagerungen von *4H*- zu *2H*-Thiopyranen unter Substituentenwanderung sind ebenfalls mehrfach beschrieben worden. Die Verschiebung eines Restes R,²⁰⁷ darunter Phenyl- oder Benzylsubstituenten,²¹¹ einer sekundären Aminogruppe¹¹⁵ oder auch einer *exo*-Diphenyl-methylengruppe^{182,212} von der 4-Position eines *4H*-Thiopyrans in die 2-Position eines nunmehr gebildeten *2H*-Thiopyranderivates erfolgt überwiegend photochemisch, vereinzelt aber auch thermisch. Mechanismen werden, soweit sie beschrieben sind, über Biradikalbildung und Abreaktion derselben diskutiert.^{182,212}



Schema 12

Obwohl bei den beschriebenen Untersuchungen die Erhaltung des Thiopyranringes dominiert, wurde 1985 auch eine Ringverengung eines *2H*-Thiopyran-Derivates **83** zu einem entsprechenden Thiophen **90** nachgewiesen¹⁹¹ (s. auch 4.5.):

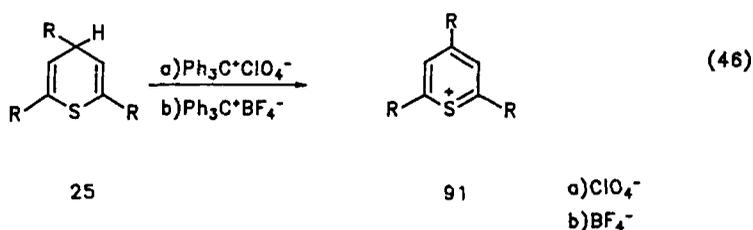


Bestätigt wird die Tendenz zur Erhaltung des Thiopyranringes—auch im Vergleich bzw. Gegensatz zu Pyranen—durch quantenchemische Untersuchungen der Valenzisomerisierung eines 2-Amino-2*H*-thiopyransystems mittels MINDO/3-bzw. MNDO-Methoden.²¹³

4.2. Oxidation

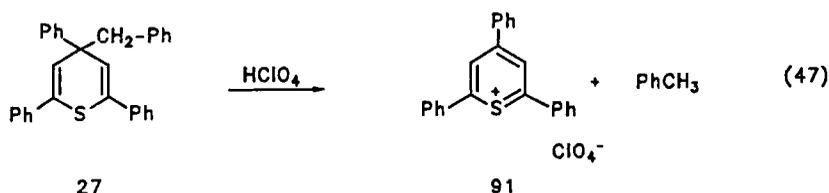
4.2.1. *Oxidative Überführung in Thiopyryliumkationen.* Eine verbreitete Methode zur Überführung von 2*H*- oder 4*H*-Thiopyranen in Thiopyryliumverbindungen als höhere Oxidationsstufe ist die Hydridionenabstraktion mit den typischen Reagenzien Tritylperchlorat bzw. -tetrafluorborat. Erstmals wird eine solche Reaktion mittels Tritylperchlorat 1964 von Degani, Fochi und Vincenzi⁸¹ beschrieben und seitdem immer wieder angewendet.^{87,108,109,110,214}

Vorteilhaft kann anstelle des Perchlorats Trityltetrafluorborat eingesetzt werden.^{128,189,202,214}



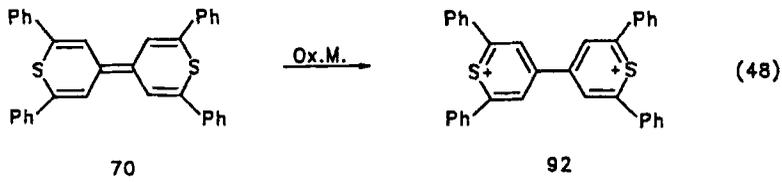
Als Oxidationsmittel wurden auch Eisen(III)chlorid⁸⁵ und Halogene beschrieben, wobei Chlor oder Iod geeignet sind, die Einwirkung von Brom jedoch zur Addition unter Bildung des 2,3,5,6-Tetrabromderivates führt.^{215a} Wasserstoffperoxid oxidiert Thiopyrane vorrangig zu *S,S*-Dioxiden (vgl. 4.2.2.), in Konkurrenz dazu ist jedoch auch die Überführung in ein Thiopyryliumkation beobachtet worden.²¹⁹ Mit Luftsauerstoff kann bei 100 °C ebenfalls in etwa 30%iger Ausbeute das Thiopyryliumkation erhalten werden.^{215b}

Interessant ist, daß in Abhängigkeit von der Struktur bzw. dem Substituentenmuster für 2*H*- und 4*H*-Thiopyran-Derivate vereinzelt die Hydridabspaltung (wahrscheinlich Disproportionierung²⁴⁵) mittels Säuren⁸⁵ bzw. auch die Eliminierung von Carbanionen größerer Substituenten mit Hilfe von Perchlorsäure beschrieben ist,⁵² wobei in allen Fällen Thiopyryliumperchlorate isoliert werden:

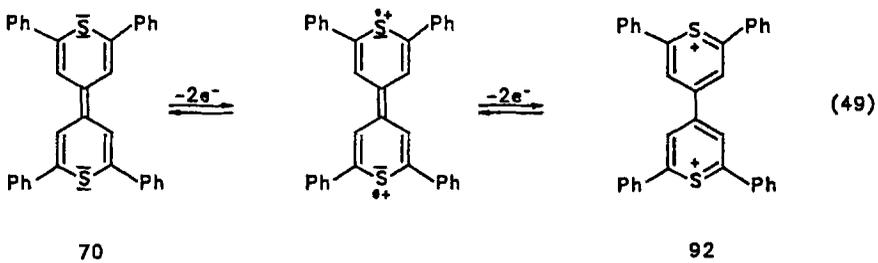


Mechanistische Vorstellungen über mehrstufige radikalische Abläufe wurden publiziert.²⁴⁶

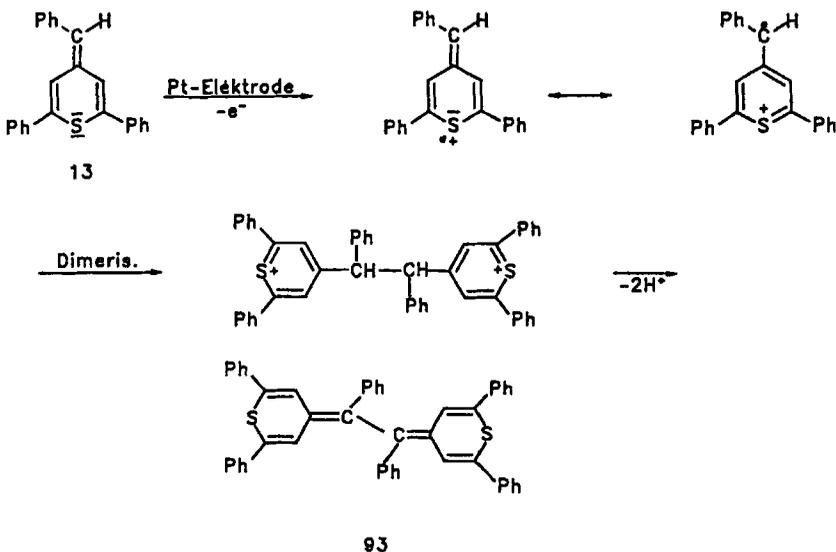
4*H*-Thiopyrane mit *exo*-Methylengruppe bzw. vergleichbare 4,4'-Bithiopyranylidene konnten mit Oxidationsmitteln wie Chlor, Brom, Luftsauerstoff oder Kupfer(II)perchlorat in Bithiopyryliumkationen übergeführt werden:²¹⁶⁻²¹⁸



Elektrochemische, insbesondere polarographische Untersuchungen der anodischen Oxidation von Bithiopyranylidenen führten zum Nachweis zweistufiger Redoxsysteme:²¹⁷



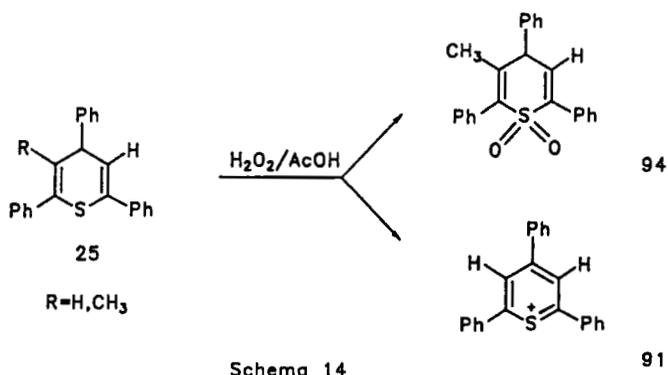
Der folgende Mechanismus zeigt mesomeriestabilisierte Radikalkationen beim Übergang von *exo*-Methylen-4*H*-thiopyranen in Bithiopyranylidene-ethan-Derivate im Verlaufe elektrochemischer anodischer Oxidationsprozesse:²¹⁸



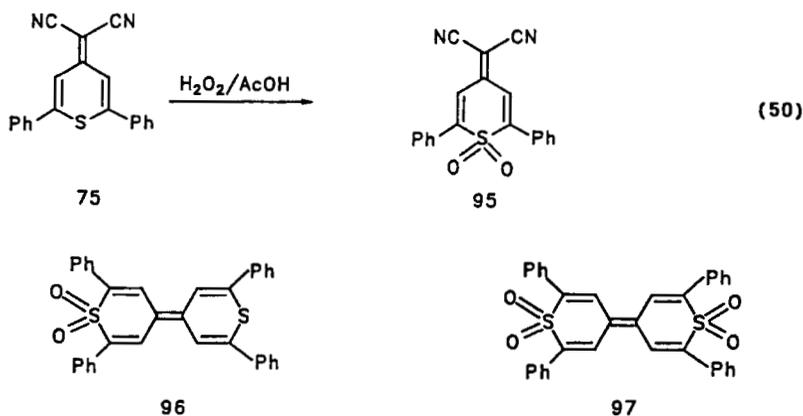
Schema 13

Als Untersuchungsmethode zur Aufklärung der Vorgänge wurde vor allem die Polarographie eingesetzt.

4.2.2. *Oxidative Überführung in S,S-Dioxide.* Die Überführung von 2*H*- oder 4*H*-Thiopyranen in *S,S*-Dioxide wird meist mit Wasserstoffperoxid/Essigsäure erreicht. Erstmals wird die Umsetzung 1973 von Kharchenko et al.²¹⁹ publiziert bei gleichzeitiger Angabe der Dipolmomente und IR-Spektren. 1985 wird von den gleichen Autoren die Konkurrenz der Bildungstendenz sowohl der Dioxide **94** als auch von Thiopyryliumkationen **91** in Abhängigkeit von der Struktur der Edukte vorgestellt.²²⁰



Annähernd zeitgleich beschreiben C. H. Chen et al.¹⁸³ und T. Zimmermann et al.^{145a} 1986 die Darstellung weiterer 2*H*- und 4*H*-Thiopyran-*S,S*-dioxide auf unterschiedlichen Synthesewegen, z.B. entsprechend Reaktion (50), wobei Verbindungen **95**, **96** und **97** entstehen.



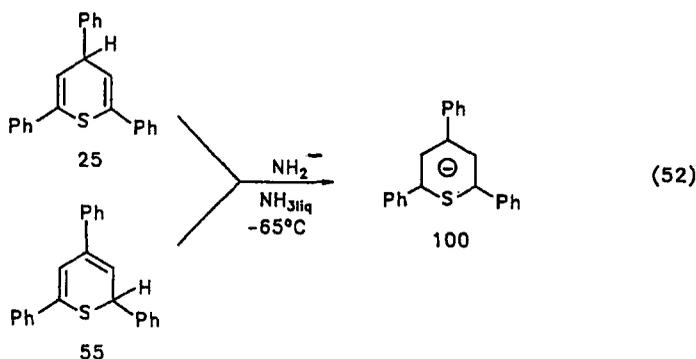
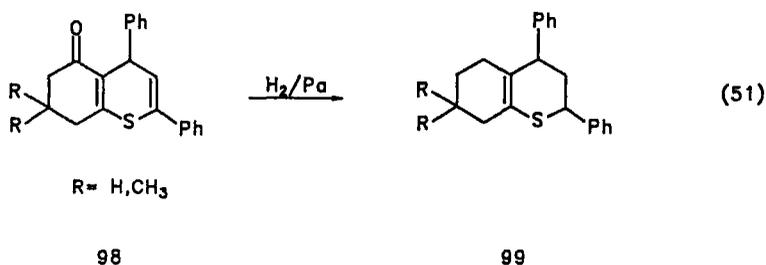
Bemerkenswert ist in der Arbeit von T. Zimmermann,^{145a} daß das aus dem entsprechenden Thiopyryliumsalz durch Addition von Aceton in 2-Position des Ringes gebildete Addukt, also ein 2-Acetyl-2-phenyl-2*H*-thiopyran, ohne Ringöffnung des Moleküls zum *S,S*-Dioxid umgesetzt werden kann. Hier zeigt

sich wiederum ein bedeutender Unterschied in der Stabilität von Thiopyranderivaten gegenüber Pyranen.

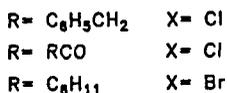
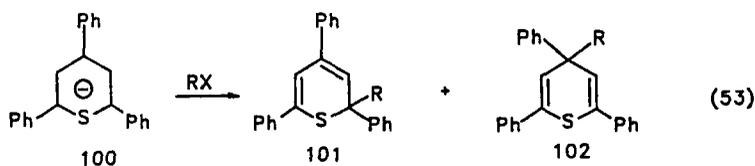
Abschließend kann vorgestellt werden, daß L. Brandsma bereits 1969 zeigen konnte, daß die Grundkörper *2H*- bzw. *4H*-Thiopyran mit MnO_2 in einer mechanistisch nicht näher beschriebenen Ringtransformationsreaktion zu Thiophen-2-carbaldehyde oxidiert werden konnten.⁵

4.3. Hydrierung bzw. Reduktion

Während die Hydrierung bzw. Reduktion von Thiopyryliumsalzen mit NaBH_4 ¹²⁵ zu *2H*- und *4H*-Thiopyranen gut beschrieben ist, sind weiterführende Reaktionen in geringem Umfang bekannt. Ganz offensichtlich besteht deshalb relativ wenig Interesse an solchen Reaktionen, weil Systeme mit einer Doppelbindung bzw. gesättigte Thiopyranringe synthetisch auf anderen Wegen gut zugänglich sind. In der Literatur sind vorwiegend katalytische Hydrierungen einschließlich stereochemischer Untersuchungen der Hydrierungsprodukte²²¹ oder auch die sehr interessante Reduktion von *2H*- und *4H*-Thiopyranen zum Thiopyran-Anion **100** mittels Natrium- oder Kaliumamid, wobei meist Folgereaktionen des Anions angeschlossen sind,²⁰³ zu finden:

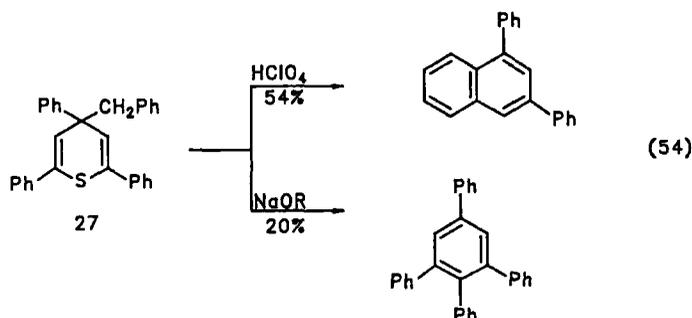


Diese beinhalten Alkylierungen oder Acylierungen unter erneuter Ausbildung von *2H*- oder *4H*-Thiopyranen mit den entsprechenden Substituenten in 2- oder 4-Position:

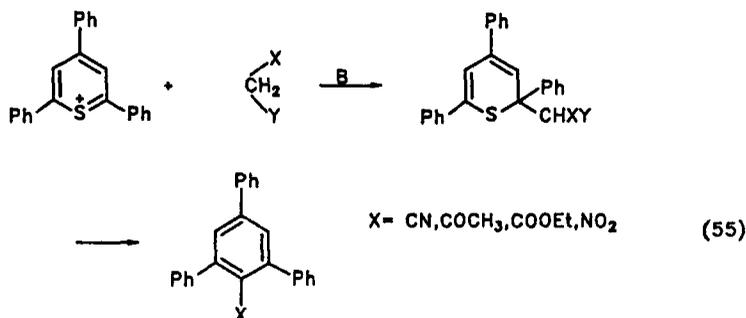


4.4. Desulfurierung von 2H- und 4H-Thiopyranen

Schwefeleliminierung unter Bildung schwefelfreier Produkte wurde erstmals 1964 von K. Dimroth et al.²²² beim Erhitzen mit Säuren oder auch Basen beobachtet:

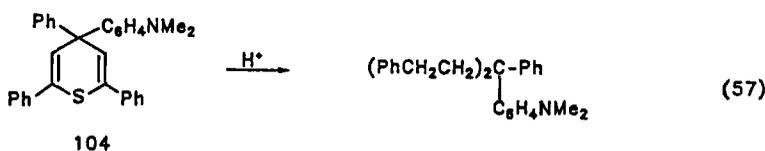
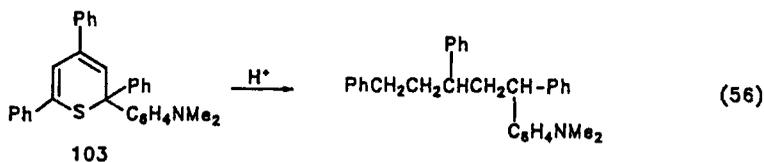


Bei der Ringöffnung und S-Eliminierung wird im Falle der sauer katalysierten Reaktion u.a. Acetophenon abgespalten und nachgewiesen, bei der basischen Reaktion dagegen wird das C-Atom des Benzylsubstituenten in den Benzolring eingebaut. Direkte Vorschläge für denkbare Mechanismen sind in der Arbeit nicht enthalten; jedenfalls entstehen spezielle Aromaten, die ansonsten weniger gut zugänglich sind. Hier spielt insgesamt die Rolle der Thiopyryliumverbindungen und ihrer Addukte eine ausschlaggebende Rolle als heterocyclische Zwischenprodukte für Synthesen von Naphthalin- und Benzolderivaten. Über in diesem Fall nicht isolierte Addukte (2H-Thiopyranderivate) von Thiopyryliumsalzen läuft auch die Eintopfreaktion mit CH-aciden Verbindungen von Z. Yoshida et al.¹³⁴ bei der in meist guten Ausbeuten bis zu 87 % Cyanbenzole, Acetophenone, Benzoesäureester und aromatische Nitroverbindungen erhalten werden:

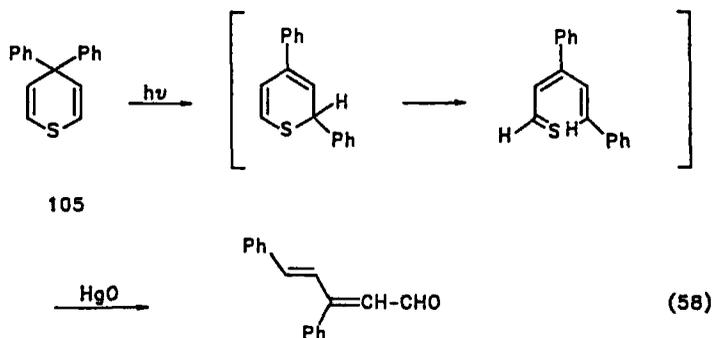


Vergleichbare Arbeiten sind von T. Zimmermann *et al.* publiziert worden.¹⁵²

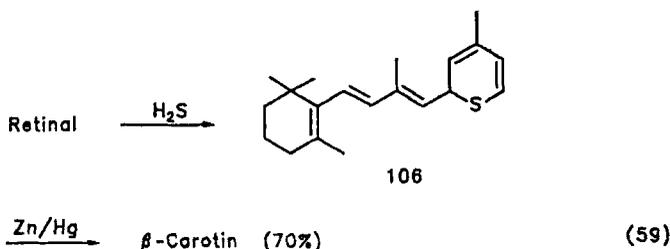
Unter bestimmten Bedingungen werden thermisch oder photochemisch aus 1-(4-Dimethylaminophenyl)-2,4,6-triphenylthiabenzol bzw. auf einem zweiten Weg durch Grignardierung von Thiopyryliumkationen 2- oder 4-substituierte Dimethylaminophenyl-2*H*- oder -4*H*-thiopyrane zugänglich, die u.a. durch Entschwefelung ringoffene, speziell substituierte Amine bilden:¹²⁹



Ebenfalls ein speziell substituiertes, vollständig analytisch charakterisiertes Ringöffnungsprodukt, 3,5-Diphenyl-penta-2,4-dienal¹⁸⁶ beschreiben D. Gravel und C. Lebœuf im Zusammenhang mit der Photolyse von 4,4-Diphenyl-4*H*-thiopyran—es erfolgt Umlagerung zu 2,4-Diphenyl-2*H*-thiopyran—und der Weiterreaktion mit HgO in der Wärme:

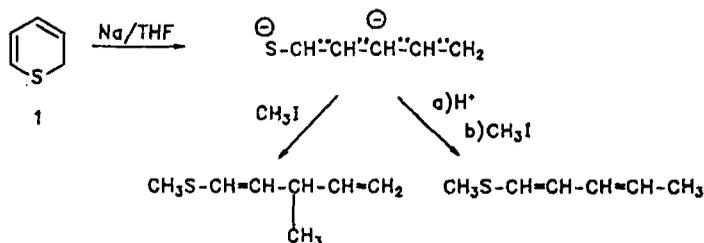


Von hohem Interesse für die Naturstoffchemie dürften Arbeiten von A. J. Chechak et al. sein,^{84,223} die bei der Behandlung von Retinal mit H_2S speziell substituierte 2*H*-Thiopyranderivate als isolierbare und charakterisierte Zwischenprodukte erhalten und diese dann mittels Zinkamalgam in guten Ausbeuten zu β -Carotin und einigen seiner Derivate umsetzen konnten:



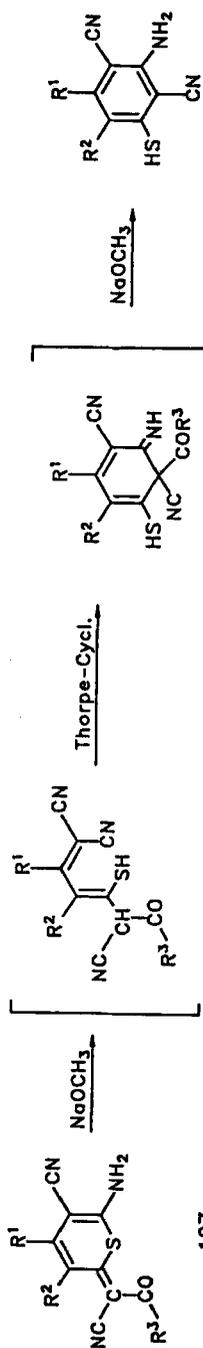
4.5. Ringöffnungs- und Ringtransformationsreaktionen

Gräfin und Brandsma²²⁴ beschreiben 1979 die reduktive Ringöffnung am 2*H*-Thiopyran mittels Natrium in THF unter Ausbildung eines Dianions, das regio-spezifisch methyliert und protoniert werden kann. Dadurch werden gezielt ungesättigte Thioether als stabile Ringöffnungsprodukte zugänglich:



Schema 15

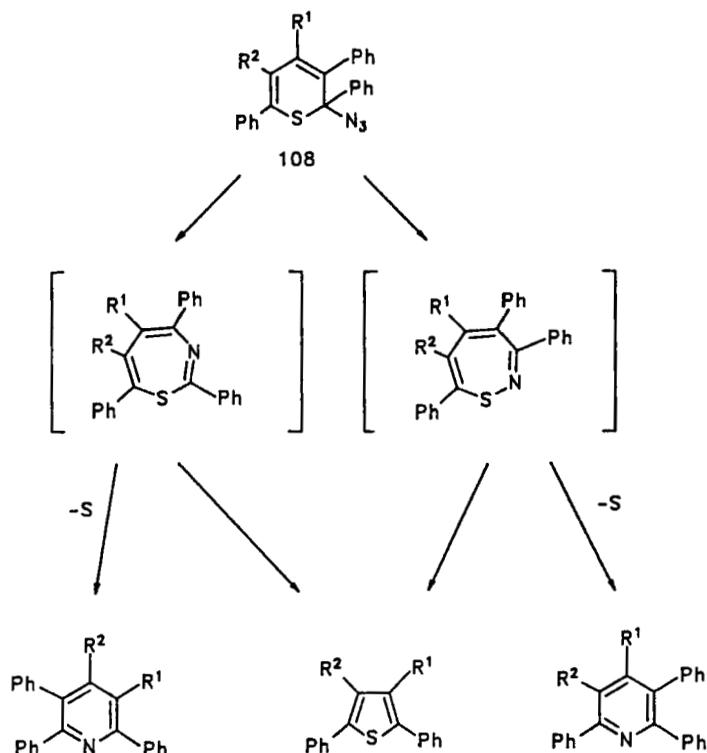
Bevorzugt laufen Ringöffnungsreaktionen jedoch mit anschließendem erneuten Ringschluß ab. So erhielten Gewalt und Schäfer¹³⁷ bei der Ringöffnung eines 2*H*-Thiopyranderivats (107) mit Basen eine Thorpe-Cyclisierung unter Ausbildung von Aminocyanthiophenolen, d.h. Bildung eines substituierten Benzolderivates:



107

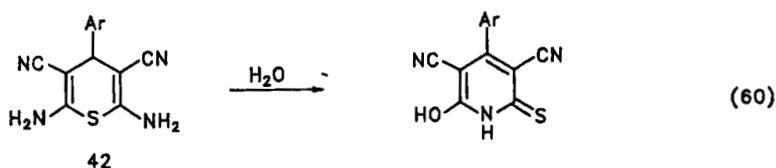
Scheme 16

Die gut zugänglichen Azido-thiopyrane **108** ergeben bei thermischer Belastung unter Ringerweiterung verschiedene Thiazepine, die entweder unter Eliminierung von Benzonitril Thiophene bilden oder unter S-Eliminierung in unterschiedlich substituierte Pyridine umgewandelt werden:^{154,225}



Schema 17

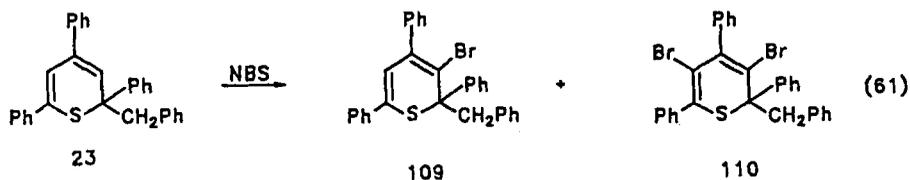
In größerer Breite wurden, auch in jüngerer Zeit, 2,6-Diamino-3,5-dicyan-4*H*-thiopyrane bearbeitet,^{102,247} wobei durch Ringumwandlung im wesentlichen Pyridinderivate erhalten werden [z.B. Reaktion (60)].



Bemerkenswerterweise wurden auch Umwandlungen von 4*H*-Thiopyranen mittels SeO_2 in 2-Benzoylthiophene beschrieben.²⁴⁸

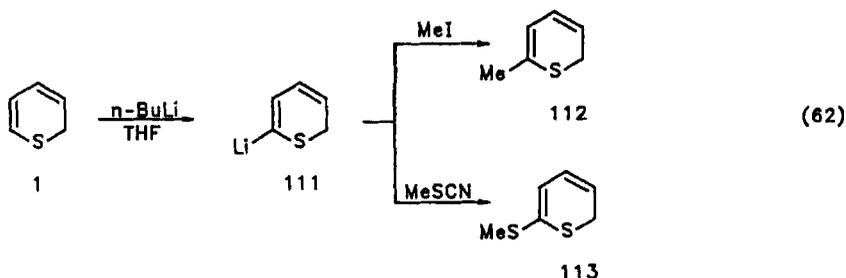
4.6. *Elektrophile Substitutionen*

Elektrophile Bromsubstitutionen sind nicht bekannt, U. Eisner *et al.*²²⁶ zeigten 1972 die Möglichkeit der Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid, die radikalisch verläuft, und untersuchten die Zuordnung der Protonen im 2*H*-Thiopyranderivat mittels NOE in der ¹H-NMR-Spektroskopie:

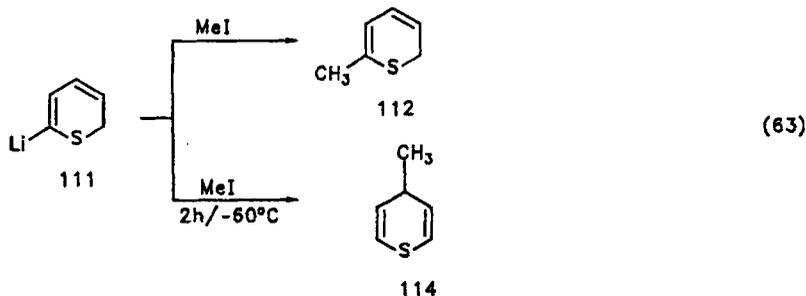


Demzufolge isolierten sie stets ein Gemisch von 3-Brom- und 3,5-Dibrom-2-benzyl-2,4,6-triphenyl-2*H*-thiopyran.

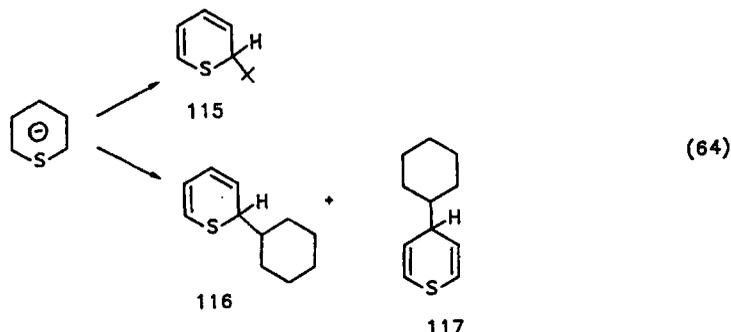
Ab 1978 wurden Metallierungen am Thiopyranring und elektrophile Folgereaktionen beschrieben. Brandsma *et al.*²²⁷ setzten den Grundkörper 2*H*-Thiopyran mit *n*-Butyllithium in THF zum 6-Lithiumderivat und dieses mit Methyljodid bzw. Methylrhodanid weiter um:



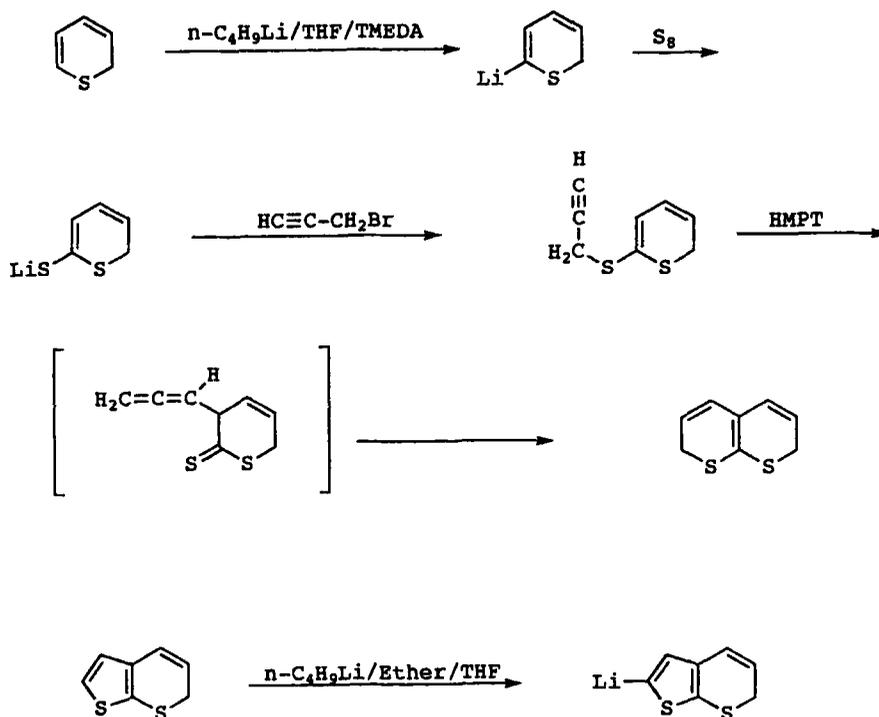
Bemerkenswert ist der regioselektive Angriff des Metallierungsreagenzes in der 6-Position. Unmittelbar im Anschluß an diese Arbeit wurde beschrieben, daß kinetisch kontrollierte Alkylierungen zu 6-Methyl-2*H*-thiopyran, thermodynamisch kontrollierte Umsetzungen mit Methyljodid jedoch zu 4-Methyl-4*H*-thiopyran führen.²²⁸



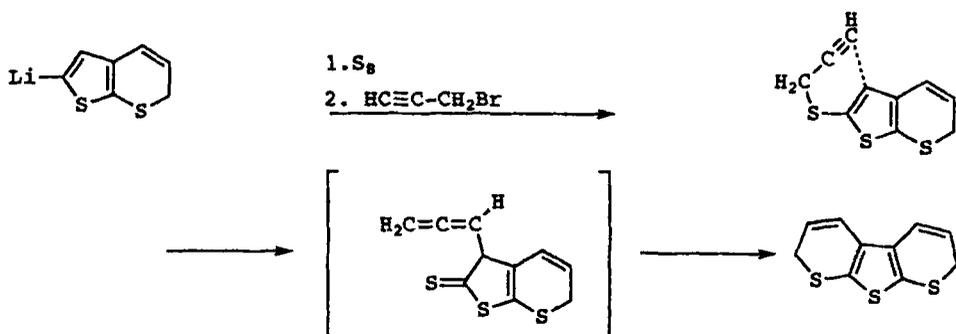
Bei der Behandlung des Thiopyrananions mit *tert*-Butylbromid entsteht dagegen ausschließlich 2-*tert*-Butyl-2*H*-thiopyran in einer Ausbeute von 53%, der Einsatz von Cyclohexylbromid führt in einer Gesamtausbeute von 82 % zu einer Mischung von 2-Cyclohexyl-2*H*-thiopyran und 4-Cyclohexyl-4*H*-thiopyran im Verhältnis 85:15.²²⁹



Auf der Basis von Metallierungs- und Alkylierungsreaktionen baute die Gruppe von L. Brandsma die Synthese von kondensierten S-Heterocyclen wie z.B. Thiopyrano-thiopyrane und Dithiopyrano-thiophene aus:²³⁰

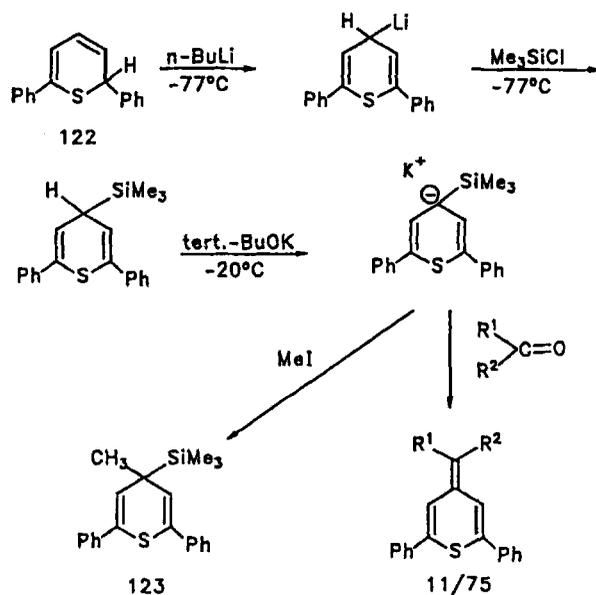


Schema 18



Schema 18 (Forts.)

Die Einführung einer Alkyldenseitenkette oder auch eines Heterocyclus über eine Alkyldengruppe in 4-Position von 4*H*-Thiopyranen beschreiben S. V. Krivun *et al.*²³¹ über Wittig-Reaktionen sowie Chen and Reynolds¹²⁷ über Lithiierung und Silylierung in 4-Position:

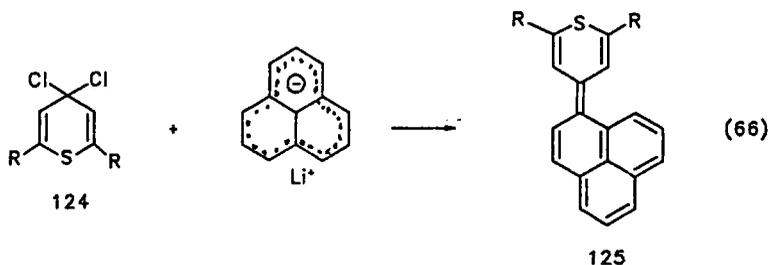


Schema 19

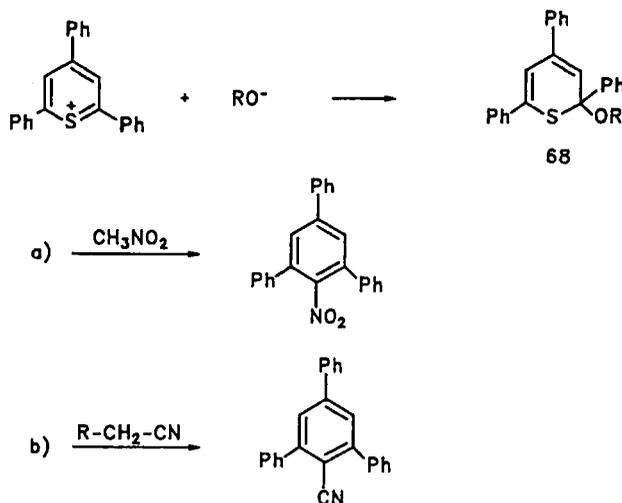
R^1 und R^2 stellen Alkylsubstituenten dar bzw. sind in ein heterocyclisches Ringsystem integriert.

4.7. Nucleophile Substitutionsreaktionen

Erstmals wird 1971 die Substitution geminaler Chloratome in der 4-Position von 4*H*-Thiopyranderivaten von I. Murata *et al.*²³² beschrieben:



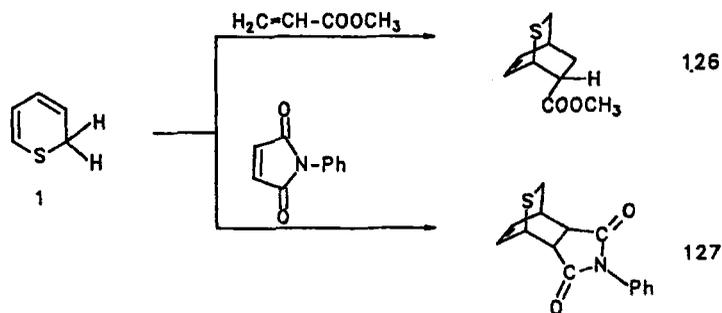
In den folgenden Jahren werden besonders nucleophile Austauschreaktionen von 2-substituierten *2H*-Thiopyranen mit Nucleophilen beschrieben, wobei die entsprechend substituierten *2H*-Thiopyrane mehrheitlich aus Additionsreaktionen an Thiopyryliumkationen in 2-Position resultieren.¹⁶³ Die Umsetzungen führen entweder zum Substituentenaustausch oder im Verlauf von Ringöffnung und erneutem Ringschluß zu Thiopyryliumsalzen bzw. zu substituierten Aromaten.



Schema 20

4.8. Additionsreaktionen

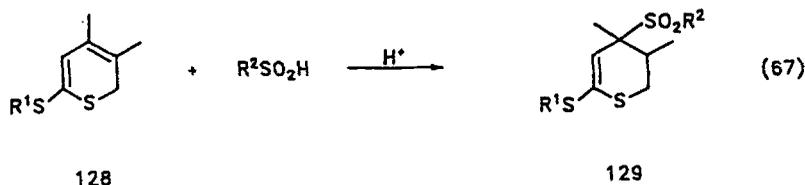
Neben der Bromaddition²¹⁵ sollten Diels-Alder-Reaktionen charakteristische Additionsreaktionen von *2H*-Thiopyranen sein. Solche Umsetzungen wurden 'erst' 1979 von Fleming und Murray²³³ beschrieben. Sie sind begünstigt, weil das S-Atom als Donor die Elektronendichte des Diens erhöht. Es wurde gefunden, daß das S-Atom die Regioselektivität steuert, sofern einseitig acceptorsubstituierte Dienophile, wie z.B. Acrylsäureester, eingesetzt werden:



Schema 21

Weitere Diels-Alder-Reaktionen wurden in jüngster Zeit von Ward *et al.*²³⁴ erneut aufgegriffen.

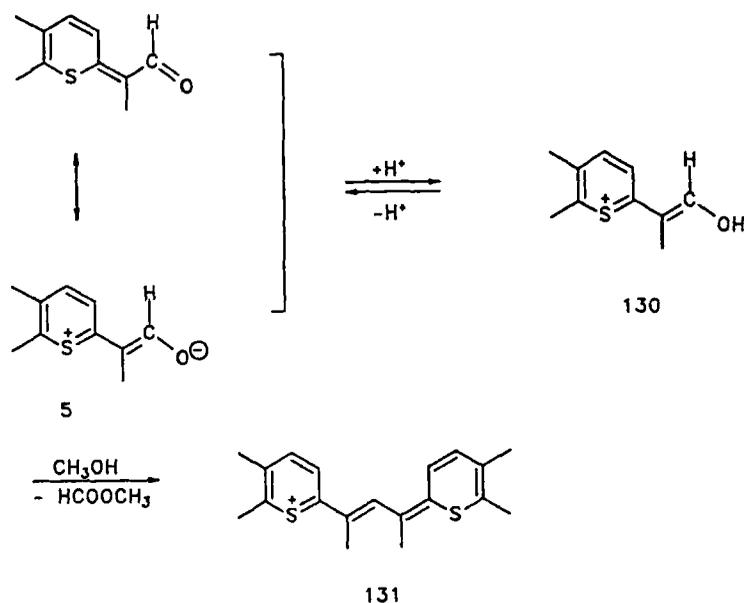
1,2-Additionen sind ebenfalls beschrieben, so z.B. die Addition von Sulfin-säuren an die 3,4-Position von 2*H*-Thiopyranderivaten:⁹⁸



Die Addition von Metallcarbonylen führt zur Bildung von Chromcarbonylkomplexen von z.B. 6-Methyl-3,5-diphenyl-2*H*-thiopyranen.²³⁵

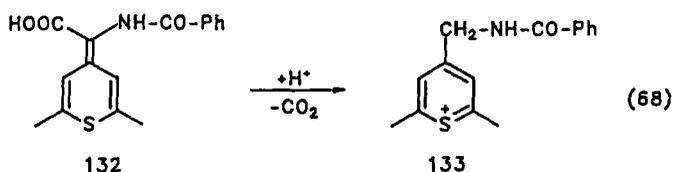
4.9. Reaktionen an funktionellen Gruppen

4.9.1. *Umsetzungen mit elektrophilen Reagenzien.* An erster Stelle sind hier Protonierungsreaktionen zu nennen, die verschiedentlich zu Primärprodukten, oft aber auch zu interessanten Folgereaktionen führen. Relativ ausführliche Untersuchungen dazu wurden an 2-Formylmethylen-2*H*-thiopyranen durchgeführt. Dem Schema 22 entsprechend erfolgt die Protonierung in Eisessig mittels Perchlorsäure am Carbonylsauerstoffatom unter Ausbildung von 2-Hydroxyvinylthiopyryliumsalzen **130**, die in Substanz isoliert und strukturell abgesichert werden konnten.¹²²

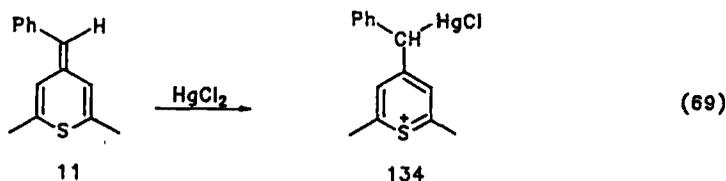


Schema 22

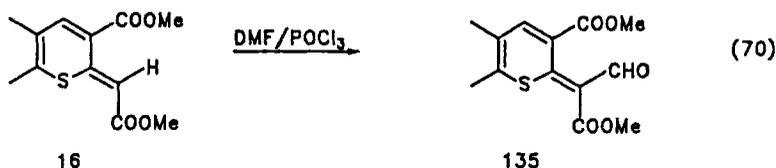
Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnte die ebenfalls mögliche Addition eines Wasserstoffions an das exo-Methylenkohlenstoffatom ausgeschlossen werden. Eine bemerkenswerte Folgereaktion tritt in Gegenwart niedermolekularer Alkohole wie Methanol bereits bei Raumtemperatur ein; sie läuft bei höheren Temperaturen genügend schnell und mit guten Ausbeuten ab. Unter Eliminierung von Methylformiat bilden sich langwellig absorbierende 2,2'-Thiopyrylotrimethinfarbsalze **131**.¹²² Für den Ablauf der Reaktion wird angenommen, daß nach Protonierung und Addition eines Methanolmoleküls an die Doppelbindung der Seitenkette eine Grobsche Fragmentierung stattfindet, die zu einem 2-Alkylthiopyryliumkation führt. Dieses reagiert mit noch im Gleichgewicht befindlichen Eduktmolekülen unter Kondensation zum Trimethinfarbsalz (Schema 22). Analog reagieren die Anilhydrochloride beim Erwärmen, wobei nach der Reaktion Diphenylformamidinhydrochlorid isoliert und identifiziert werden konnte.²⁴⁹ Wie Untersuchungen zeigten, können homologe Acylmethylen-2*H*-thiopyrane dieser Reaktion nicht unterworfen werden.²⁵⁰ Eine Protonierung am substituierten exo-Methylenkohlenstoffatom beschreibt Krivun,²³⁷ wobei unter Decarboxylierung speziell substituierte Thiopyryliumverbindungen **133** erhalten werden:



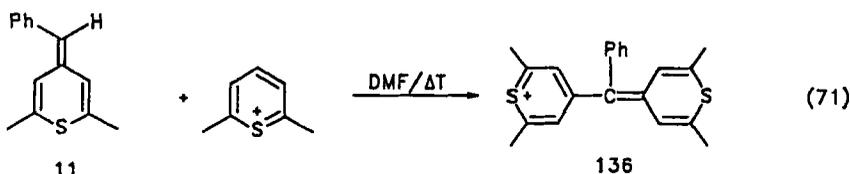
Weitere Angriffsmöglichkeiten von Elektrophilen an *exo*-Methylenverbindungen bestehen in der Reaktion mit Quecksilber(II)chlorid,^{236a}



mit dem Vilsmeier-Reagens unter Bildung von Aldehyden **135**,²⁵¹

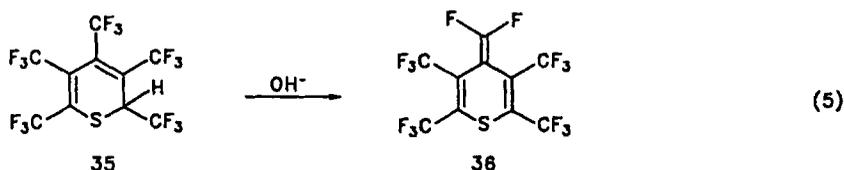


oder im Angriff eines in 4-Position nicht substituierten Thiopyryliumkations, wobei das Primärprodukt offenbar spontan von Luftsauerstoff zu einem Polymethinfarbsalz **136** oxidiert wird:^{236b}



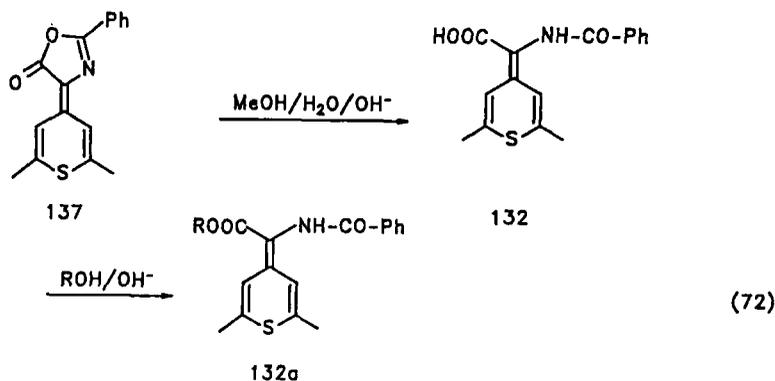
4.9.2. Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien. Zahlreiche zu erwartende Reaktionen sind an verschiedenen, gut zugänglichen Aldehyden und Nitrilen, aber auch an komplexeren Systemen beschrieben worden. Zu nennen sind der Austausch von Halogenatomen (Substitution bzw. Eliminierung) durch Einwirkung von Basen (OH^- , NH_3), Umsetzungen mit Hydroxylamin, Hyrazinen und CH-aciden Verbindungen nach Knoevenagel sowie mit phosphororganischen Verbindungen nach Wittig.

Ungewöhnlich verläuft eine Umsetzung eines mehrfach CF_3 -substituierten 2*H*-Thiopyranderivats (**35**) mit NaOH :⁹⁵

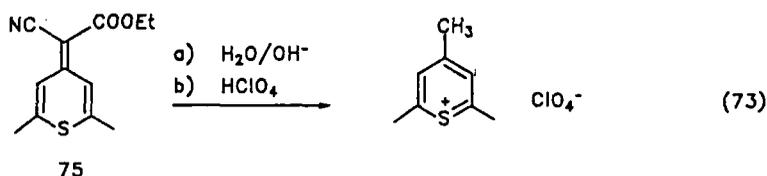


Diese Reaktion ist insofern bemerkenswert, als aus einer üblicherweise sehr stabilen CF_3 -Gruppe Fluorwasserstoff eliminiert wird. Das ist offenbar durch Ausbildung eines thermodynamisch stabilen System zu erklären. Weitere Reaktionen

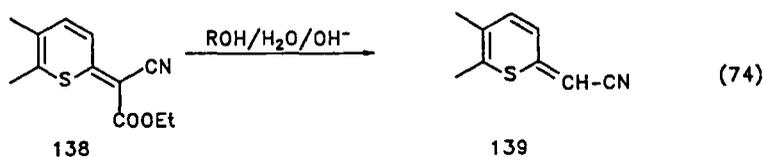
an cyclischen *exo*-Methylen-thiopyranen zeigen den Austausch von Chloratomen mittels Aminen,²⁵² Ringöffnungsreaktionen von Oxazolidinonringen mit Hilfe von wäßrigalkoholischer Kalilauge,²³⁷



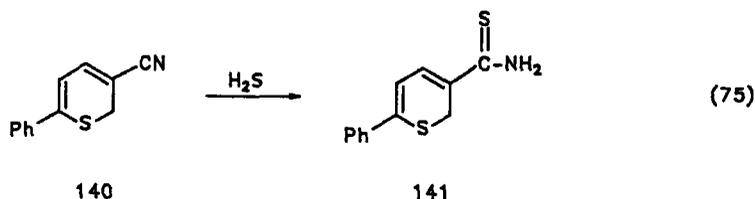
oder Hydrolysereaktionen, bei denen Cyan- und Estergruppen am *exo*-Methylenkohlenstoffatom hydrolysiert und beide Säuregruppen decarboxyliert wurden. Dabei war es schließlich möglich, am Ende der Reaktionsfolge mittels Perchlorsäure 4-Methyl-thiopyrylium-Verbindungen zu isolieren:¹⁷⁷



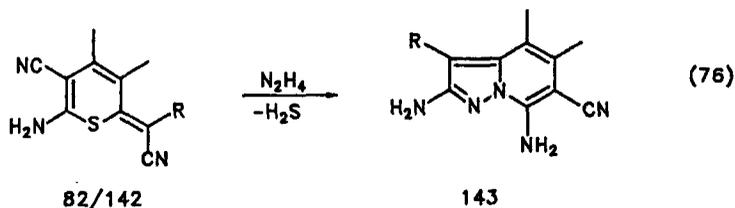
Unter milden Bedingungen konnte bei einem 2-*exo*-Methylen-2*H*-thiopyran-Derivat mit vergleichbarem Substituentenmuster die Estergruppe selektiv hydrolysiert und die resultierende Säuregruppe unter Erhalt der Cyangruppe decarboxyliert werden:²⁵³



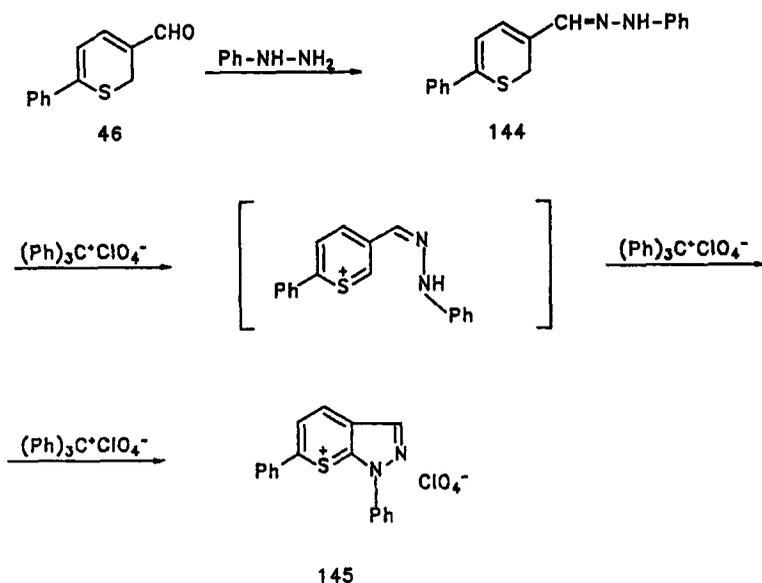
Eine typische Reaktion eines 3-Cyan-2*H*-thiopyran-Derivates besteht in der Umsetzung mit H_2S , wobei die zu zahlreichen Folgereaktionen befähigte Thioamidgruppe gebildet wird:²³⁸



Der Angriff von Hydrazin als Nucleophil an einem substituierten 2-Cyanmethyl-2H-thiopyran führt über einen S-N-Austausch zu dem Pyrazolo[2,3-a]pyridin **143**.¹³⁶



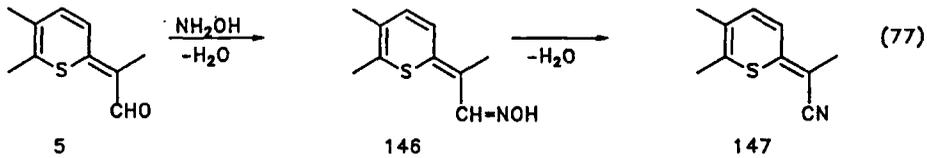
Aldehyde vom Typ der 3-Formyl-2H-thiopyrane reagieren erwartungsgemäß mit Phenylhydrazin zu Phenylhydrazonen, deren Dehydratisierung zum Thiopyryliumderivat mittels Tritylperchlorat die Möglichkeit eines Ringschlusses eröffnet. Tatsächlich konnte Cao Wei¹⁰⁸ mit einem Überschuß an Dehydrierungsreagens ein Pyrazolothiopyryliumsalz isolieren (Schema 23).



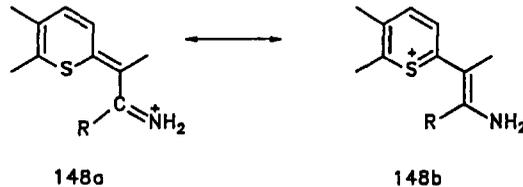
Schema 23

Die Alternative des nucleophilen Angriffs der NH-Gruppe in den Ringpositionen 2 oder 4 konnte damit geklärt werden.

Aldehyde können glatt in Oxime und Nitrile übergeführt werden:²⁵⁰

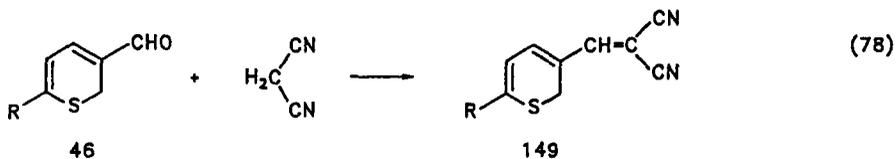


Die zweistufige Reaktionsführung erlaubt einen machbaren Zugang zu Nitrilen wie z.B. 2-Cyanalkyliden-2*H*-thiopyrane **147**, die wiederum mit Grignard-Reagenzien in verschiedenste Acylalkylidenderivate überführbar sind. Die dabei als Zwischenprodukte entstehenden Imine bilden mit Säuren mesomeriestabilisierte tieffarbige Salze, die mit Wasser erst bei 100 °C hydrolysiert werden, d.h. sie können bei der milden Hydrolyse nach der Aufarbeitung der Grignard-Reaktion isoliert werden:

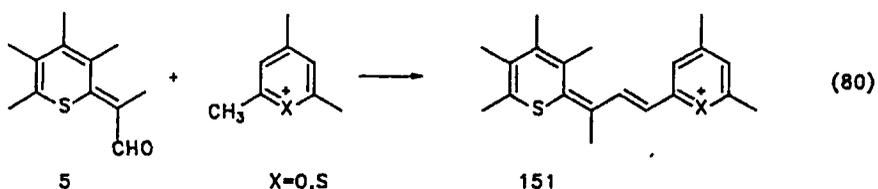
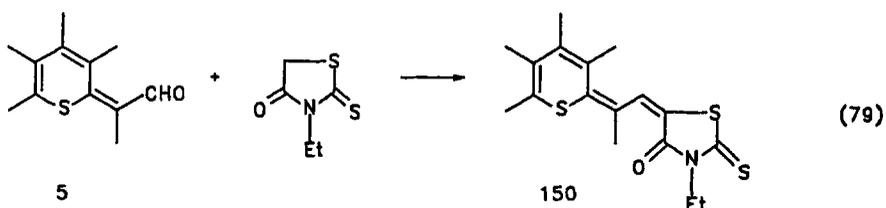


Ähnliche stabilisierte, tieffarbige Salze entstehen bei der Umsetzung von 2-Formylalkyliden-2*H*-thiopyranen mit Anilin in Gegenwart von Säuren bei Raumtemperatur.

2*H*-Thiopyran-3-carbaldehyde und 2-Formylalkyliden-2*H*-thiopyrane reagieren mit verschiedenen CH-aciden Verbindungen unter Knoevenagel-Bedingungen mit wechselnden Ausbeuten zu Kondensationsprodukten, in einzelnen Fällen auch zu Addukten. Als Beispiele sind 3-(2,2-Dicyanvinyl)-2*H*-thiopyrane **149** zu nennen:^{108,116}

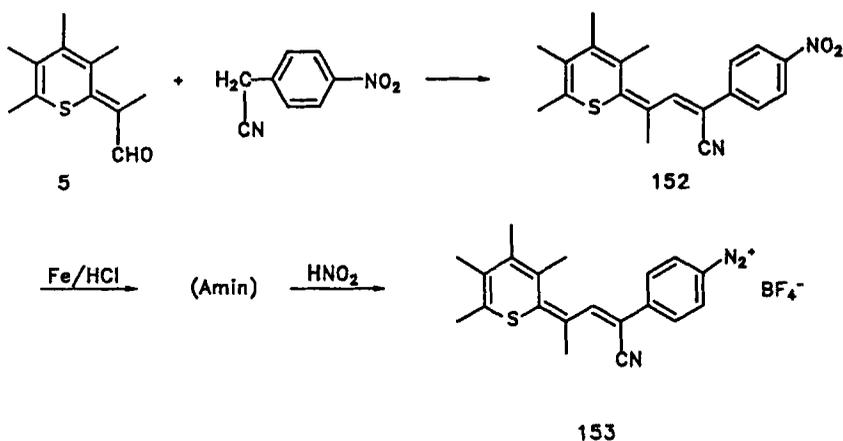


Besonders umfangreich wurden solche Kondensationsprodukte, die entweder Neutrocyanine oder kationische Polymethinfarbsalze darstellen, im Bereich der Stoffklasse der 2-Formylalkyliden-2*H*-thiopyrane und deren Vinyloge hergestellt und untersucht:^{17,79,122,239,249,254}



Die Vinylogen, z.B. 2-(3-Formylallyliden)-2*H*-thiopyrane, ergeben bei diesen Umsetzungen besonders langwellig absorbierende Farbsalze, die als Sensibilisatoren für verschiedenste Zwecke von wissenschaftlich-technischem Interesse sind.^{17,59,256}

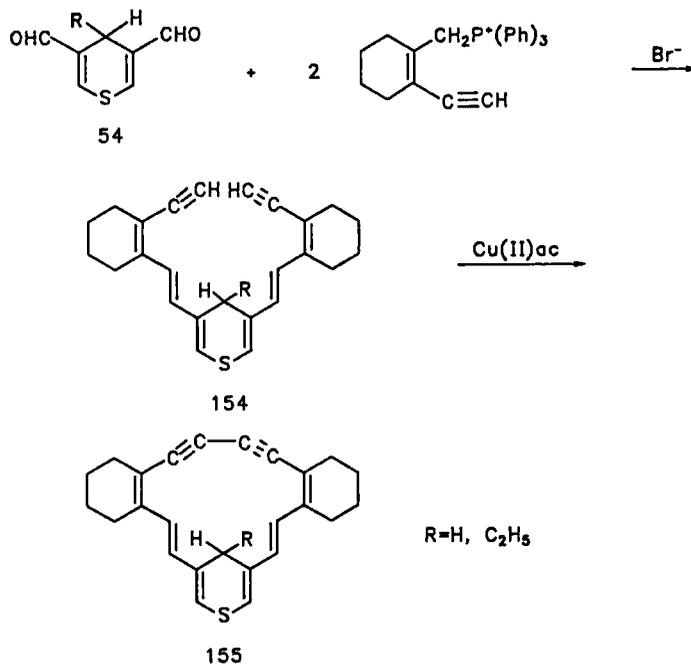
Neben den bekannten stark CH-aciden Verbindungen wie Malonsäuredinitril oder Cyanessigester wurde auch 4-Nitrobenzylcyanid mit Erfolg eingesetzt, da bereits die Nitroverbindungen langwellig Licht absorbieren, zu Aminen reduziert und zu Diazoniumsalzen **153** mit relativ guter thermischer Stabilität umgesetzt werden können.^{79,116,225}



Schema 24

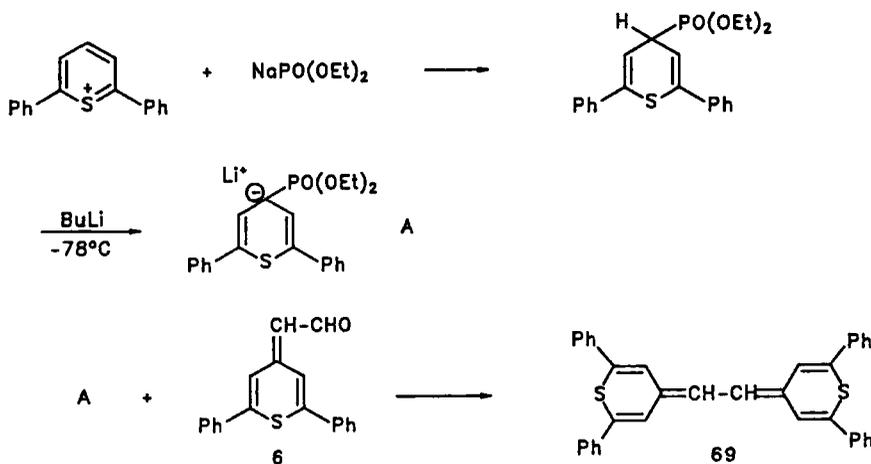
Die Produkte **153** weisen λ_{max} -Werte um oder über 700 nm auf und werden mit energiearmem rotem Licht photolysiert, so daß ein technischer Einsatz für die Colordiazotypie in Frage kommt.²⁵⁵ Umsetzungen nach Wittig boten sich sowohl für Thiopyran-3-carbaldehyde als auch für 2-Formylallyliden-2*H*-thiopyrane an.

1974 beschrieben Brown and Sondheimer¹²⁴ folgende bemerkenswerte Umsetzungen zu Makrocyclen (Schema 25):

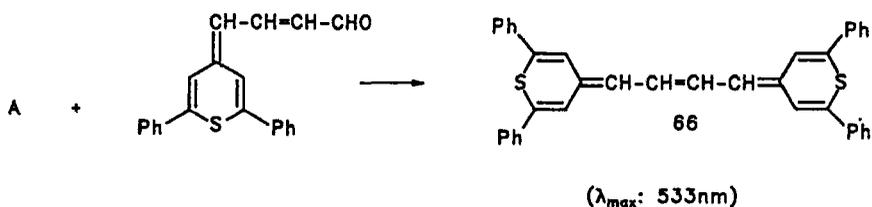


Schema 25

Im Arbeitskreis von G. A. Reynolds^{159,174,240} wurden Wittig-Reaktionen zur Synthese von 4,4'-Bithiopyranylidenderivaten, darunter auch solche mit ausgedehnter Methinkette, die dann eine ausgesprochen langwellige Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich zeigen, genutzt (Schema 8, Schema 26).

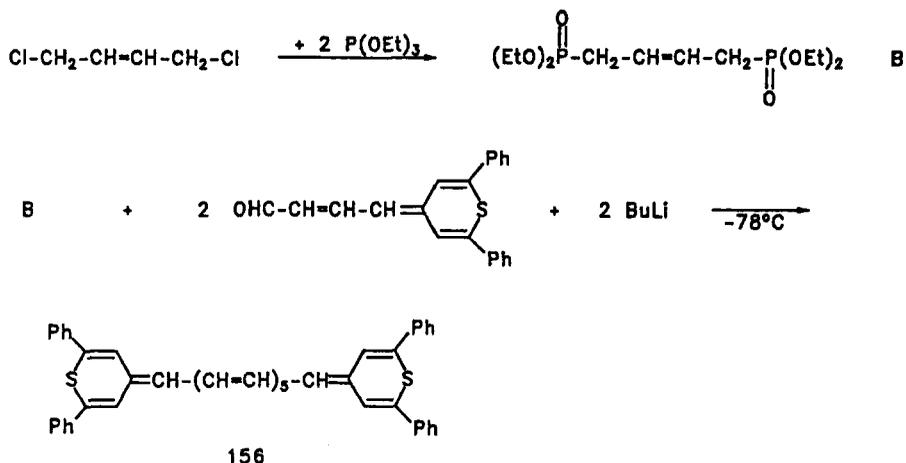


Schema 26



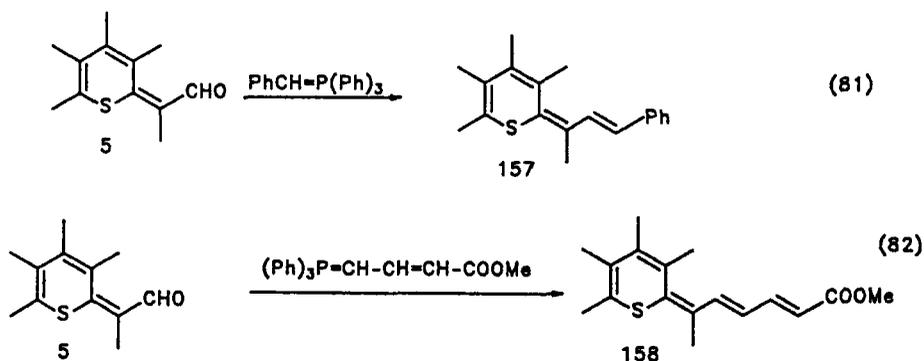
Schema 26 (Forts.)

Eine recht interessante Variante besteht im Einsatz von 1,4-Dichlorbut-2-en zur Herstellung eines bifunktionellen Wittig-Reagenzes und dessen Umsetzung mit 4-(3-Formylallylidene)-4*H*-thiopyran zu **156**:²⁴⁰

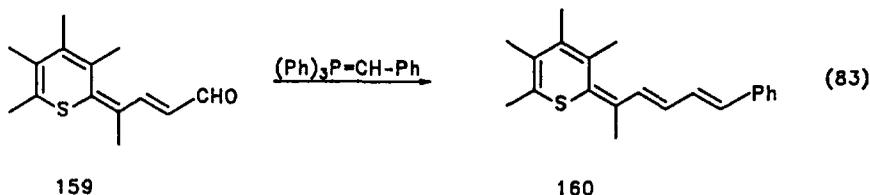


Schema 27

Weitere Wittig-Olefinierungen sind im Arbeitskreis von M. Weissenfels¹¹⁶ durchgeführt worden. 2-Formylallylidene-2*H*-thiopyrane konnten dabei zu 2-(3-Phenylallylidene)-2*H*-thiopyranen bzw. auch 6-(2*H*-Thiopyran-2-yliden)-hexa-2,4-diensäuremethylestern umgesetzt werden:



Obwohl die Ausbeuten zum Teil wenig befriedigend sind, gelang auch die Verlängerung einer C₄-Seitenkette, ausgehend von 2-Formylallyliden-2H-thiopyran:



LITERATURVERZEICHNIS

1. K. Krekeler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **19**, 3266 (1886).
2. N. I. Putokhin und V. S. Egorova, *Zh. Obshch. Khim.* **10**, 1873 (1940); *C.A.* **35**, 4377 (1941).
3. N. I. Putokhin und V. S. Egorova, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* **96**, 293 (1954); *C.A.* **49**, 5426 (1955).
4. J. Strating, J. H. Kejer, E. Molenaar und L. Brandsma, *Angew. Chem.* **74**, 465 (1962).
5. L. Brandsma und P. J. W. Schuijl, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 30 (1969).
6. I. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.* **97**, 397 (1967).
7. A. H. Ingall, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Pergamon Press, Oxford) **1984**, Bd. 3/2B, S. 885–942.
8. a) I. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1167; b) M. Dolci und R. Fochi, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 365 (1976).
9. R. Mayer, W. Broy und R. Zahradnik, *Adv. Heterocycl. Chem.* **8**, 219 (1967).
10. a) V. G. Kharchenko, S. N. Chalaya und T. M. Konovalova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1974**, 1155; b) V. G. Kharchenko, S. N. Chalaya und T. M. Konovalova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1975**, 147; c) V. G. Kharchenko und S. N. Chalaya, *Übersicht als eine Herausgabe der Staatl. Univ. Saratov* **1987**, S. 3–159.
11. a) U. Eisner, *Org. Compd. Sulphur, Selenium, Tellurium* **1979**, 324; b) J. Kuthan, *Adv. Heterocycl. Chem.* **34**, 145 (1983).
12. R. Livingstone, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds* (Elsevier, Amsterdam), **1977**, Bd. IV E, S. 347; *Ergänzungsband 1990*, IV E, S. 398.
13. D. J. Sandman, A. J. Epstein, T. J. Holmes und A. P. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 177; *U.S.* **4,080,332**; *C.A.* **89**, 35328 (1978).
14. J. P. Boutique, J. J. Verbist, J. G. Fripiat und J. Delhalle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 239.
15. a) D. J. Sandman, A. J. Epstein, T. J. Holmes, J. S. Lee und D. D. Titus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 1578; b) B. F. Darocha, D. D. Titus und D. J. Sandman, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 2445 (1979); c) H. R. Luss und D. L. Smith, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 986 (1980); d) B. F. Darocha, D. D. Titus, D. J. Sandman und D. E. Warner, *Acta Crystallogr.* **B 38**, 2267 (1982).
16. M. R. Detty, J. W. Hassett, B. J. Murray und G. A. Reynolds, *Tetrahedron* **41**, 4853 (1985).
17. M. Weißenfels, M. Pulst und D. Greif, *Phosphorus Sulfur* **59**, 17 (1991).
18. G. Suld und C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2094 (1962).
19. B. E. Maryanoff, J. Stackhouse, G. H. Senkler Jr. und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2718 (1975).
20. C. A. Maryanoff, K. S. Hayes und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4412 (1977).
21. J. Fabian, H. Nakazumi und M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **92**, 1197 (1992).
22. G. Doddi und G. Ercolani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 271.
23. J. P. Pradere und H. Quiniou, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **275**, 677 (1972).
24. D. Greif, M. Pulst und M. Weißenfels, *Synthesis* **1987**, 456.
25. M. Weißenfels und M. Pulst, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3045; *Tetrahedron* **28**, 5197 (1972).
26. J. P. Sauv e und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, II, 427.
27. J. Kuthan und S. B ohm, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **46**, 759 (1981).
28. S. A. Chawdhury, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 1065 (1976).
29. M.-Ul Haque und C. N. Caughlan, *J. Org. Chem.* **32**, 3017 (1967); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 34.

30. R. Kalish, A. E. Smith und E. J. Smutny, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2241.
31. A. E. Smith, R. Kalish und E. J. Smutny, *Acta Crystallogr. B* **28**, 3494 (1972).
32. E. Boelema, G. J. Visser und A. Vos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 1275 (1967).
33. A. A. Shcherbakov, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov und V. G. Kharchenko, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1979**, 1470.
34. *International Tables of X-Ray Crystallography* **1962**, Bd. III, S. 276.
35. J. Sieler, R. Richter, M. Pulst und I. Leban, *Cryst. Res. Technol.* **22**, 367 (1987).
36. a) M. Pulst, D. Greif, M. Weißenfels, F. Scheinmann und G. J. S. Doad, *J. Chem. Research (S)* **1989**, 300; (M) **1989**, 2301; b) N. Lozac'h, *Sulfur Rep.* **9**, 153 (1989).
37. J. Degani und C. Vincenzi, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **25**, 51 (1967).
38. H. Pirelahi, Y. Abdoh und M. Tavassoli, *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 199 (1977).
39. a) C. D. Gabbutt, J. D. Hepworth und B. M. Heron, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2603; b) S. Motoki, Y. Matsuo und Y. Terauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 284 (1990); c) S. Goldmann, T. Guenter und M. Schramm, *Ger. Offen.* **3,212,737**; *C.A.* **100**, 6342t (1984); d) Y. Tominaga, K. Mizuyama und G. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **22**, 1670 (1974).
40. a) V. G. Kharchenko und T. I. Krupina, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1967**, 468; b) V. G. Kharchenko, T. I. Krupina und S. K. Klimenko, *Zh. Org. Khim.* **2**, 1899 (1966); c) V. G. Kharchenko und T. I. Krupina, *Zh. Org. Khim.* **3**, 1710 (1967).
41. V. G. Kharchenko, N. M. Yartseva, N. I. Kozhevnikova und A. A. Rassudova, *Zh. Org. Khim.* **10**, 99 (1974).
42. J. P. Sauvé und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1196.
43. R. Pinel, N. Kim Son und Y. Mollier, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **278**, 729 (1974).
44. J. P. Sauvé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, II, 423.
45. R. Close, D. Cagniant, G. Le Coustumer, C. G. Andrieu und Y. Mollier, *J. Chem. Res. (S)* **1978**, 4.
46. P. Sebek, S. Nespurek, R. Hrabal, M. Adamec und J. Kuthan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1301.
47. T. Parasaran und C. C. Price, *J. Org. Chem.* **29**, 946 (1964).
48. E. N. Kharlamova, E. N. Guryanova und V. G. Kharchenko, *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 637 (1971).
49. E. N. Kharlamova, E. N. Guryanova, S. K. Klimenko und V. G. Kharchenko, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1978**, 744.
50. A. G. Hortmann und R. L. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1803 (1970).
51. G. Suld und C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2090 (1962).
52. K. Dimroth, K. Wolf und H. Kroke, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 183 (1964).
53. A. Schönberg und R. von Ardenne, *Chem. Ber.* **101**, 346 (1968).
54. E. I. G. Brown, D. Leaver und D. M. McKinnon, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1202.
55. H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **313**, 1113 (1971).
56. M. Bard und G. Duguay, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **275**, 905 (1972).
57. M. A. Kudinova, N. A. Derevyanko, G. G. Dyadyusha, A. A. Ishchenko und A. I. Tolmachev, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1981**, 1195.
58. B. Schäfer, *Dissertation*, Universität Marburg, 1973.
59. N. F. Haley, *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 1245 (1977).
60. M. Pulst, F. Kropfgans und M. Weißenfels, *Z. Chem.* **27**, 443 (1987).
61. D. Lloyd und F. I. Wasson, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1086.
62. J. Degani, L. Lunazzi und F. Taddei, *Boll. Sci. Fac. Chim. Bologna* **23**, 131 (1965).
63. P. J. W. Schuijl, H. J. T. Bos und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 597 (1969).
64. C. H. Chen und G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* **44**, 3144 (1979).
65. C. C. Price, M. Hori, T. Parasaran und M. Polk, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2278 (1963).
66. C. Fournier, D. Paquer und M. Vazeux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 2753.
67. D. Schuijl-Laros, P. J. W. Schuijl und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **91**, 785 (1972).
68. R. R. Schmidt und M. Dimmler, *Chem. Ber.* **108**, 6 (1975).
69. V. G. Kharchenko, S. N. Chalaya, L. G. Chichenkova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1981**, 762.
70. A. Albert, *Chemie der Heterocyclen*, Verlag Chemie GmbH (Weinheim/Bergstr.), 1962.
71. G. Duguay, H. Quiniou und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 4485.
72. W. Hoederath und K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **317**, 938 (1984).
73. D. H. Wadsworth, M. R. Detty, B. J. Murray, C. H. Weidner und N. F. Haley, *J. Org. Chem.* **49**, 2676 (1984).
74. C. Rabiller, G. J. Martin, J. P. Pradere, J. C. Meslin und H. Quiniou, *Org. Magn. Reson.* **14**, 479 (1980).
75. G. Seitz und H.-G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 331.

76. M. Kretschmer, E. Kleinpeter, M. Pulst und R. Borsdorf, *Monatsh. Chem.* **114**, 289 (1983).
77. S. E. Cremer and A. V. Subbaratnam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 33.
78. a) G. Hvistendahl, P. Györfösi und K. Undheim, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 80 (1974); b) J. P. Pradere, G. Duguay und H. Quiniou, *Org. Mass Spectrom.* **11**, 293, 364 (1976).
79. M. Pulst, *Dissertation B, Universität Leipzig*, 1984.
80. J. Strating und E. Molenaar, *Org. Prep. Proced.* **1**, 21 (1969).
81. J. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 203 (1964).
82. J. Degani und C. Vincenzi, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **23**, 245 (1965).
83. A. J. Chechak und C. D. Robeson, *U.S.* **3,125,571** (1964); *C.A.* **61**, 5702 (1964).
84. A. J. Chechak, M. H. Stern und C. D. Robeson, *J. Org. Chem.* **29**, 187 (1964).
85. a) V. G. Kharchenko, V. I. Kleimenova, A. R. Yakoreva, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1970**, 900; b) S. N. Petrakov, B. I. Drevko, V. G. Kharchenko, L. A. Fomenko und O. V. Fedotova, *U.S.S.R.* **1,583,421** (1990); *C.A.* **114**, 143148 (1990); c) V. G. Kharchenko, V. I. Kleimenova und A. R. Yakoreva, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1970**, 900; d) S. K. Klimenko, T. V. Stolbova, M. N. Berezhnaya, N. S. Smirnova, I. Ya. Evtushenko und V. G. Kharchenko, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1942 (1974); e) V. G. Kharchenko, N. I. Martem'yanova, N. D. Zaitseva und M. I. Kuramshin, *Zh. Org. Khim.* **12**, 1802 (1976); f) T. V. Stolbova, S. K. Klimenko und V. G. Kharchenko, *Zh. Org. Khim.* **16**, 178 (1980); g) V. G. Kharchenko, N. I. Kozhevnikova, L. K. Kulikova und N. V. Voronina, *Khim.-Farm. Zh.* **15**, 38 (1981); h) V. G. Kharchenko und N. I. Kozhevnikova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1983**, 1689; i) V. G. Kharchenko und N. I. Kozhevnikova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1983**, 200.
86. D. Gravel und C. Leboeuf, *Can. J. Chem.* **60**, 574 (1982).
87. V. C. Cordischi, G. Doddi und G. Ercolani, *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 62.
88. D. J. Sandman, T. V. G. Holmes und D. E. Warner, *J. Org. Chem.* **44**, 880 (1979).
89. J. P. Pradere und G. Hadjukovic, *C. R. Acad. Sci. Paris* **286**, 553 (1978).
90. R. A. Van der Welle und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **92**, 667 (1973).
91. C. Wentrup, *Tetrahedron* **27**, 1027 (1971).
92. L. Dalgaard und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **28**, 2051 (1972).
93. F. C. V. Larsson und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **28**, 5341 (1972).
94. M. Augustin, G. Jahreis und W.-D. Rudolf, *Synthesis* **1977**, 472.
95. E. D. Laginis und D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6634 (1980).
96. a) Y. Aso, M. Iyoda, S. Fujisawa, S. Yamaguchi und M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3061 (1981); b) A. Guigne und P. Metzner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 446.
97. a) G. Laban und R. Mayer, *Z. Chem.* **7**, 227 (1967); b) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **30**, 1390 (1965); *U.S.* **3,073,845**; *C.A.* **59**, 9994 (1963).
98. J. A. Boerma, N. H. Nilsson und A. Senning, *Tetrahedron* **30**, 2735 (1974).
99. D. N. Harpp, J. G. MacDonald und C. Larsen, *Can. J. Chem.* **63**, 951 (1985).
100. B. G. Lenz, H. Regeling, H. L. M. van Rozendaal und B. Zwanenburg, *J. Org. Chem.* **50**, 2930 (1985).
101. T. Kämpchen, G. Modellmog und G. Seitz, *Synthesis* **1984**, 262.
102. a) G. E. H. Elgemeie, M. M. M. Sallam, S. M. Sherif und M. H. Elnagdi, *Heterocycles* **23**, 3107 (1985); b) G. E. H. Elgemeie, S. M. Sherif, F. Abd El Maksoud Abd El Aal und M. H. Elnagdi, *Z. Naturforsch.* **B 41B**, 781 (1986); c) F. F. Abdel-Latif, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 3768 (1989); d) Yu. A. Sharanin, V. K. Promonenkov, A. M. Shestopalov, V. N. Nesterov, S. N. Melenchuk, V. E. Shklover und Yu. T. Struchkov, *Zh. Org. Khim.* **25**, 662 (1989); e) Yu. A. Sharanin, A. M. Shestopalov, V. N. Nesterov, S. N. Melenchuk, V. K. Promonenkov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov und V. P. Litvinov, *Zh. Org. Khim.* **25**, 1323 (1989); f) M. H. Elnagdi, S. A. S. Ghozlan, F. M. Abdelrazek und M. Ali Selim, *J. Chem. Res. (S)*; **1991**, 116; g) M. H. Elnagdi, A. F. Ali Harb, A. H. H. Elghandour, A. H. M. Hussien und S. A. M. Metwally, *Gazz. Chim. Ital.* **122**, 299 (1992).
103. a) E. Uhlemann, H. Müller und P. Thomas, *Z. Chem.* **11**, 401 (1971); b) M. Cox und J. Darken, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 29 (1971); c) S. E. Livingston, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 59 (1971); d) K. I. Pashkevich, M. B. Bobrov und V. I. Saloutin, *Sulfur Lett.* **14**, 195 (1992).
104. M. Weißenfels und M. Pulst, *J. Prakt. Chem.* **315**, 873 (1973).
105. a) M. Pulst, D. Greif und E. Kleinpeter, *Z. Chem.* **28**, 345 (1988); b) M. Pulst und M. Potacek, *J. Prakt. Chem.* **330**, 665 (1988).
106. M. Pulst, D. Greif und M. Weißenfels, *Z. Chem.* **26**, 248 (1986).
107. H. Quiniou, *Phosphorus Sulfur* **10**, 1 (1981).
108. W. Cao, *Dissertation Univ. Leipzig* 1990.
109. J. P. Pradere und H. Quiniou, *Ann. Chim. (Rome)* **63**, 563 (1973); *C.A.* **81**, 151 927 (1974).

110. J.-P. Pradere, Y. T. N'Guessan, H. Quiniou und F. Tonnard, *Tetrahedron* **31**, 3059 (1975).
111. J.-C. Meslin, J.-P. Pradere und H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1195.
112. J.-P. Pradere, H. Quiniou, C. Rabiller und G. J. Martin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 991.
113. P. D. Baruah, S. Mukherjee und M. P. Mahajan, *Tetrahedron* **46**, 1951 (1990).
114. T. Nishio, N. Nakajima und Y. Omote, *J. Heterocycl. Chem.* **17**, 405 (1980).
115. a) J. B. Rasmussen, R. Shabana und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **37**, 3693 (1981); *Tetrahedron* **38**, 1705 (1982); b) G. Dannhardt, A. Grobe und R. Obergusberger, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **320**, 455 (1987).
116. D. Greif, *Habilitationsschrift Universität Leipzig*, 1992.
117. M. Weisßenfels, M. Pulst, D. Greif, R. Hoffman, A. Laurent und P. Mison, *Z. Chem.* **28**, 247 (1988).
118. R. Hoffmann, D. Greif, M. Pulst, M. Weisßenfels und A. Laurent, *Z. Chem.* **30**, 247 (1990).
119. D. Greif, M. Pulst und M. Weisßenfels, *J. Prakt. Chem.* **333**, 863 (1991).
120. a) Z. Arnold und J. Zemlicka, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **24**, 2385 (1959); b) W. Ziegenbein und W. Lang, *Chem. Ber.* **93**, 2743 (1960); c) M. Pulst und M. Weisßenfels, *Z. Chem.* **16**, 337 (1976).
121. M. Pulst, K.-H. Boehmer, M. Müller, A. Hantschmann und M. Weisßenfels, *Z. Chem.* **23**, 146 (1983).
122. M. Weisßenfels, M. Pulst, D. Greif und B. Hollborn, *J. Prakt. Chem.* **331**, 763 (1989).
123. V. G. Kharchenko, N. M. Yartseva und M. N. Berezhnaya, *Zh. Org. Khim.* **8**, 2619 (1972).
124. J. M. Brown und F. Sondheimer, *Angew. Chem.* **86**, 346 (1974).
125. E. T. Oestensen, A. A. Abdallah, S. H. Skaare und M. M. Mishrikey, *Acta Chem. Scand.* **B31**, 496 (1977).
126. J. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **23**, 241 (1965).
127. C. H. Chen, J. J. Doney und G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* **47**, 680 (1982).
128. K. Yamamoto, A. Matsukawa und I. Murata, *Chem. Lett.* **1985**, 1119.
129. C. C. Price und H. Pirelahi, *J. Org. Chem.* **37**, 1718 (1972).
130. C. C. Price, J. Follweiler, H. Pirelahi und M. Siskin, *J. Org. Chem.* **36**, 791 (1971).
131. S. Yano, K. Nishimo, K. Nakasuji und I. Murata, *Chem. Lett.* **1978**, 723.
132. D. Leaver und D. M. McKinnon, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 461.
133. J. P. Sauvé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, 434.
134. Z. Yoshida, S. Yoneda, H. Sugimoto und T. Sugimoto, *Tetrahedron* **27**, 6083 (1971).
135. N. Kim Son, R. Pinel und Y. Mollier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1356.
136. K. Gewald, A. Schubert und G. Martin, *J. Prakt. Chem.* **317**, 561 (1975).
137. K. Gewald und H. Schäfer, *Z. Chem.* **21**, 183 (1981).
138. R. Wizinger und H. R. Angliker, *Helv. Chim. Acta* **49**, 2046 (1966).
139. S. N. Baranov, M. A. Lazovskaya und S. V. Krivun, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1971**, 565.
140. B. Eistert und T. J. Arackal, *Chem. Ber.* **108**, 2397 (1975).
141. a) S. V. Krivun und S. V. Sayapina, *U.S.S.R. 465,402*; *C.A.* **83**, 97027 (1975); b) S. V. Krivun, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1976**, 764.
142. B. Eistert, A. Schmitt und T. J. Arackal, *Chem. Ber.* **109**, 1549 (1976).
143. B. Foehlich und D. Krockenberger, *Chem. Ber.* **101**, 3990 (1968).
144. S. G. Khbeis, G. Maas und M. Regitz, *Tetrahedron* **41**, 811 (1985).
145. a) T. Zimmermann und G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **328**, 573 (1986); b) T. Zimmermann, G. W. Fischer und B. Olk, *J. Prakt. Chem.* **331**, 853 (1989).
146. B. J. Graphakos, A. R. Katritzky, G. Lhommet und K. Reynolds, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1980**, 1345.
147. J. A. Van Allan und G. A. Reynolds, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 577 (1976).
148. V. C. Cordischi, G. Doddi und F. Stegel, *J. Org. Chem.* **47**, 3496 (1982).
149. G. W. Fischer und T. Zimmermann, *Z. Chem.* **23**, 144 (1983).
150. G. Doddi und G. Ercolani, *J. Org. Chem.* **49**, 1806 (1984).
151. G. Doddi und G. Ercolani, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7082 (1984).
152. T. Zimmermann und G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **328**, 567 (1986).
153. S. Hünig und G. Ruider, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1415.
154. J.-P. Le Roux, J.-C. Cherton und P.-L. Desbene, *C. R. Acad. Sci. C* **280**, 37 (1975).
155. P.-L. Desbene, J.-C. Cherton, J.-P. Le Roux und J.-J. Basselier, *Tetrahedron* **40**, 3539 (1984).
156. a) Yu. Zhdanov, S. V. Krivun und V. A. Polenov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1969**, 368; b) V. T. Abaev, I. V. Karsanov, Zh. Kh. Urtaeva, A. F. Blinokhvatov, A. A. Bumber und O. Yu. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* **60**, 1012 (1990).
157. G. A. Reynolds und C. H. Chen, *J. Org. Chem.* **45**, 2458 (1980).

158. C. H. Chen und G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* **45**, 2453 (1980).
159. G. A. Reynolds und C. H. Chen, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 627 (1981).
160. R. G. Turnbo, D. L. Sullivan, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5630 (1964).
161. R. Aveta, G. Doddi, N. Insam und F. Stegel, *J. Org. Chem.* **45**, 5160 (1980).
162. G. Doddi, G. Illuminati, N. Insam und F. Stegel, *J. Org. Chem.* **47**, 960 (1982); b) M. L. Di Vona, G. Doddi, G. Ercolani und G. Illuminati, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3409 (1986); c) G. Doddi und G. Ercolani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1393; d) V. Aceto, G. Doddi und G. Ercolani, *Gazz. Chim. Ital.* **119**, 205 (1989); e) G. Doddi und G. J. Ercolani, *J. Org. Chem.* **56**, 1674 (1991); f) G. Doddi, G. Ercolani und P. Mencarelli, *J. Org. Chem.* **57**, 4431 (1992); g) G. Doddi, G. Ercolani und D. Nunziante, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1427.
163. G. W. Fischer und T. Zimmermann, *Z. Chem.* **23**, 333 (1983).
164. T. Zimmermann und G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **328**, 373 (1986).
165. A. I. Tolmachev und M. A. Kudinova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1974**, 49.
166. J. A. Van Allan und G. A. Reynolds, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2047.
167. S. Es-Seddiki, M. Hakiki, G. Le Coustumer, Y. Mollier, C. Regnault Du Mottier und J. P. Sauvé, *Bull. Soc., Chim. Fr.* **1984**, II, 241.
168. J. Degani und C. Vincenzi, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **25**, 77 (1967).
169. D. J. Sandman, A. P. Fisher, T. J. Holmes und A. J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 687.
170. C. H. Chen und G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.* **45**, 2449 (1980).
171. K. Nakasujii, M. Nakatsuka und I. Murata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1143.
172. a) K. Praefcke und C. Weichsel, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2229; b) K. Praefcke und C. Weichsel, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 784.
173. R. F. X. Klein und V. Horak, *J. Org. Chem.* **51**, 4644 (1986).
174. a) D. M. McKinnon, *Can. J. Chem.* **48**, 3388 (1970); b) V. S. Egorova, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 107 (1960); c) G. A. Reynolds, C. H. Chen und J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.* **44**, 4456 (1979); d) L. J. P. van Amsterdam und J. Lugtemburg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 946.
175. S. N. Baranov, A. I. Buryak und S. V. Krivun, *U.S.S.R.* **382,617** (1973); *C.A.* **79**, 92008 (1973).
176. A. I. Tolmachev und W. P. Sribnaya, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1966**, 183.
177. A. I. Tolmachev, L. M. Shulezhko und M. Yu. Kornilov, *Ukr. Khim. Zh.* **40**, 287 (1974).
178. F. Eiden und M. Peglow, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **303**, 61 (1970).
179. F. Eiden und A. Engelhardt, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **300**, 211 (1967).
180. S. V. Krivun, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **210**, 1098 (1973).
181. I. Belsky, H. Dodiuk und Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **39**, 989 (1974).
182. N. Ishibe und M. Tamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 48; *J. Org. Chem.* **41**, 2279 (1976).
183. C. H. Chen, G. A. Reynolds, H. R. Luss und J. H. Perlstein, *J. Org. Chem.* **51**, 3282 (1986).
184. S. V. Krivun, *U.S.S.R.* **463,664** (1975); *C.A.* **83**, 131571 (1975).
185. J. A. Van Allan, F. G. Glenn und G. A. Reynolds, *Res. Discl.* **162**, 26 (1977).
186. J. P. Sauvé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, 582.
187. G. Seitz, H. G. Lehmann und H. Moenninghoff, *Liebigs Ann. Chem.* **757**, 93 (1972).
188. K. Peseke, J. Q. Suarez und C. Steffens, *Z. Chem.* **23**, 406 (1983).
189. K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto und I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5059 (1979).
190. H. Storflior, J. Skramstad und S. Nordenson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 208.
191. T. Bowels, R. Jones, A. E. A. Porter, J. A. Rechka, H. S. Rzepa und D. Y. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1590.
192. G. Duguay und H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1918.
193. E. I. G. Brown, D. Leaver und D. M. McKinnon, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1202; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1977**, 1511.
194. J. Kaiser, A. Hantschmann, R. Richter, R. Scheibe und J. Fabian, *Tetrahedron* **38**, 1639 (1982).
195. H. Matsukubo und H. Kato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 632.
196. M. Mosaddek, J. M. Catel, R. Pinel und Y. Mollier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, 125.
197. D. M. McKinnon, *Can. J. Chem.* **61**, 1161 (1983).
198. D. M. McKinnon, M. E. R. Hassan und M. Chanhan, *Can. J. Chem.* **55**, 1123 (1977).
199. G. Suld und C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1770 (1961).
200. H. Pirelahi, Y. Abdo, F. Hadjmirsadeghi und H. Sagherichi, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 237 (1976).
201. H. Pirelahi und H. Haghgoouii, *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 917 (1979).

202. A. G. Hortmann, R. L. Harris und J. A. Miles, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6119 (1974).
203. R. R. Schmidt und U. Burkert, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4355.
204. M. R. Detty und B. J. Murray, *J. Org. Chem.* **47**, 1146 (1982).
205. V. G. Kharchenko, S. K. Klimenko, V. I. Kleimenova und M. M. Kupranets, *Zh. Org. Khim.* **1969**, 1711.
206. A. Abd El-Azeem Abdallah und H. M. El Nahas, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 1517 (1981).
207. H. Pirelahi und M. S. Abai, *14th International Symposium of Organic Sulfur Chemistry, Lodz, Poland*, 1990.
208. Y. Mori und K. Maeda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 2061.
209. I. Belsky, H. Dodiuk und Y. Shvo, *J. Org. Chem.* **42**, 2734 (1977).
210. C. T. Pedersen, C. Lohse, N. Lozac'h und J.-P. Sauv e, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 166.
211. V. G. Kharchenko und A. A. Rassudova, *Zh. Org. Khim.* **9**, 2177 (1973).
212. N. Ishibe und M. Tamura, *J. Org. Chem.* **41**, 2279 (1976).
213. H. Schlotter, R. Thieme, C. Weiss, G. W. Fischer und T. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* **326**, 955 (1984).
214. a) J. Degani, R. Fochi und C. Vincenzi, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna* **23**, 21 (1965); b) K. Dimroth, W. Kinzebach und M. Soyka, *Chem. Ber.* **99**, 2351 (1966).
215. a) E. Molenaar und J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2941; b) V. G. Kharchenko, N. I. Kozhevnikova, S. N. Chalaya, L. G. Chichenkova und N. N. Ivanova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1981**, 405
216. G. A. Reynolds und J. A. Van Allan, *J. Heterocycl. Chem.* **6**, 623 (1969).
217. S. H nig, B. J. Garner, G. Ruider und W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1036.
218. G. A. Reynolds, F. D. Saeva, J. J. Doney und C. H. Chen, *J. Org. Chem.* **49**, 4843 (1984).
219. V. V. Puchkova, E. N. Guryanova, V. G. Kharchenko und A. A. Rassudova, *Zh. Org. Khim.* **9**, 1531 (1973).
220. N. I. Kozhevnikova und V. G. Kharchenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1985**, 1042.
221. a) V. G. Kharchenko, L. I. Markova, N. S. Smirnova, G. I. Rybina und K. M. Korshunova, *Zh. Org. Khim.* **13**, 182 (1977); b) S. K. Klimenko, T. I. Tyrina und N. N. Sorokin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1987**, 614; c) N. I. Kozhevnikova und V. G. Kharchenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1987**, 910; d) S. K. Klimenko, T. I. Tyrina und N. N. Sorokin, *Zh. Org. Khim.* **26**, 401 (1990); e) N. I. Kozhevnikova, N. T. Komyagin, A. I. Yanovskii, N. N. Sorokin, Yu. T. Struchkov und V. G. Kharchenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1991**, 181.
222. K. Dimroth, H. Kroke und K. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 202 (1964).
223. a) A. J. Chechak, C. D. Robeson und M. H. Stern, *Brit.* **945,882** (1964); C.A. **66**, 2666 (1967); b) A. J. Chechak und C. D. Robeson, *U.S.* **3,184,516** (1965); C.A. **63**, 5609 (1965).
224. R. Gr fing und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **98**, 520 (1979).
225. P.-L. Desbene, J.-C. Cherton, J. P. Le Roux und J. J. Basselier, *Tetrahedron* **40**, 3559 (1984).
226. U. Eisner und T. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.* **37**, 150 (1972).
227. R. H. Everardus, R. Gr fing und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **97**, 69 (1978).
228. R. Gr fing und L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **97**, 208 (1978).
229. R. Gr fing, H. D. Verkruisje und L. Brandsma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 596.
230. R. Gr fing und L. Brandsma, *Synthesis* **1978**, 578.
231. S. V. Krivun, S. N. Baranov und O. F. Voziyanova, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 359 (1973).
232. I. Murata, T. Nakazawa und S. Tada, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4799.
233. R. H. Fleming und B. M. Murray, *J. Org. Chem.* **44**, 2280 (1979).
234. a) D. E. Ward, W. M. Zoghaib, C. K. Rhee und Y. Gai, *Tetrahedron Lett.* **31**, 845 (1990); b) D. E. Ward, Y. Gai und W. M. Zoghaib, *Can. J. Chem.* **69**, 1487 (1991); c) D. E. Ward und Y. Gai, *Can. J. Chem.* **70**, 2627 (1992).
235. a) K. Oefele, A. Wurzinger und W. Kalbfus, *J. Organomet. Chem.* **69**, 279 (1974); b) L. Weber und R. Boese, *Chem. Ber.* **116**, 514 (1983).
236. a) S. V. Krivun, S. V. Sayapina und S. N. Baranov, *U.S.S.R.* **541,848** (1977); C.A. **87**, 6205 (1977); b) S. V. Krivun, A. I. Buryak, S. V. Sayapina, O. F. Voziyanova und S. N. Baranov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1973**, 1004.
237. S. V. Krivun, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1976**, 757; *U.S.S.R.* **475,361** (1975); C.A. **83**, 206103 (1975).
238. J.-P. Pradere, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **281**, 119 (1975).
239. A. I. Tolmachev, N. A. Derevyanko und A. A. Ishchenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1982**, 1178.

240. a) G. A. Reynolds und C. H. Chen, *J. Org. Chem.* **46**, 184 (1981); b) C. H. Chen, J. J. Doney, G. A. Reynolds und F. D. Saeva, *J. Org. Chem.* **48**, 2757 (1983).
241. A. Nuhlich, M. Beranger, J. Cambar, A. Carpy, G. Devaux und C. Dorian, *Eur. J. Med. Chem.—Chem. Ther.* **21**, 49 (1986); *C.A.* **106**, 18315 (1987).
242. a) P. R. Giles und C. M. Marson, *Tetrahedron Lett.* **31**, 5227 (1990); b) P. R. Giles und C. M. Marson, *Tetrahedron* **47**, 1303 (1991).
243. G. A. Reynolds und J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.* **34**, 2736 (1969).
244. C. T. Gokou, J.-P. Pradere und H. Quiniou, *J. Org. Chem.* **50**, 1545 (1985).
245. S. K. Klimenko, V. G. Kharchenko und T. V. Stolbova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1981**, 1338.
246. I. M. Sosonkin, A. N. Domarev, V. G. Kharchenko und N. I. Koshevnikova, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1984**, 318.
247. a) H. Z. Shams, Y. M. Elkholy, N. S. Ibrahim und M. H. Elnagdi, *J. Prakt. Chem.* **330**, 817 (1988); b) A. F. A. Harb, A. H. M. Hussein, S. A. Metwally und M. H. Elnagdi, *Bull. Fac. Sci., Assiut Univ.* **20**, 135 (1991); c) Yu. A. Sharanin und A. M. Shestopalov, *Zh. Org. Khim.* **25**, 1331 (1989); d) A. M. Shestopalov, Yu. A. Sharanin und V. P. Litvinov, *Zh. Org. Khim.* **27**, 1349 (1991).
248. B. I. Drevko, L. A. Fomenko und V. G. Kharchenko, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1989**, 767.
249. M. Pulst, M. Weißenfels und B. Hollborn, *Z. Chem.* **24**, 183 (1984).
250. M. Pulst, B. Hollborn, F. Kropfgans und M. Weißenfels, *Z. Chem.* **27**, 35 (1987).
251. D. Greif, M. Pulst, M. Weißenfels und F. Scheinmann, *J. Prakt. Chem.* **333**, 863 (1991).
252. H. Moeninghoff und G. Seitz, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **305**, 259 (1972).
253. M. Weißenfels, M. Pulst, D. Greif und C. Lippa, Universität Leipzig, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
254. a) M. Weißenfels und M. Pulst, *J. Signal AM* **2**, 67 (1974); b) L. K. Mushkalo, M. Chabuby, M. Weißenfels, M. Pulst und H.-J. Hense, *Z. Chem.* **14**, 187 (1974).
255. F. Walkow, M. Pulst, D. Greif, J. Marx und M. Weißenfels, *Ger. (East)* **267,117** (1989); *C.A.* **111**, 244399 (1989).
256. F. Kropfgans, Dissertation, Universität Leipzig 1986.
257. M. Weißenfels, M. Pulst, D. Greif, R. Hoffmann und M. Jaster, Universität Leipzig, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

SACHWORTVERZEICHNIS

- Acceptorgruppen 163
Aceton-1,3-dioxalester 174
2-Acetyl-2-phenyl-2*H*-thiopyran 199
4-Acetoxy-2,5-diphenyl-2*H*-thiopyran 171
Acetylene 178
Acroleine 178
Acyclische Synthesebausteine 174, 175, 177
2-Acylmethylen-thiopyrane 163
4-Acylmethylen-thiopyrane 163
3-Acyl-2*H*-thiopyrane 165
6-Acyl-2*H*-thiopyrane 176
Additions-Eliminierungsmechanismus 180
Additionsreaktionen 183, 209
 ω -Aldehyde 173
- Basis-Peaks 173
Bathochrome Verschiebung 168
2-Benzoylmethyl-4,6-diphenyl-2*H*-thiopyran 185, 192
3-Benzyl-2,6-diphenyl-2*H*-thiopyran-5-carbaldehyd 166
10-Benzyliden-1,2,3,4,6,7,8,9-octahydro-thioxanthen 166
2-Benzyl-2-phenyl-2*H*-thiopyran 183
4-Benzyl-4-phenyl-4*H*-thiopyran 183
4-Benzyl-2,4,6-triphenyl-4*H*-thiopyran 171
2-(Bimethoxycarbonyl-methyl)-4,6-diphenyl-2*H*-thiopyran 167
Bindungslängen 166
Bindungswinkel 166
2-Biphenyl-methyl-4,6-diphenyl-2*H*-thiopyran 168, 170
Biradikalreaktionen 196
4,4'-Bithiopyranylid-2,2'-6,6'-tetracarbonylsäureester 174
2,2'-Bithiopyranylid-aceton 189
4,4'-Bithiopyranylid-ethan 188
2,2'-Bithiopyranylidene 163
4,4'-Bithiopyranylidene 163
Bithiopyryliumkationen 198
3-(4-Brom)benzyloxycarbonyl-5-methyl-6-methylthio-2*H*-thiopyran-2-carbonsäuremorpholid 166
3-Brom-2-benzyl-2,4,6-biphenyl-2*H*-thiopyran 206
Bromierung 176, 206
Butadien-Strukturelement 165
2-*tert*-Butyl-2*H*-thiopyran 201
6-*tert*-Butyl-2,3,4-triphenyl-2*H*-thiopyran 171
2-*tert*-Butyl-4,5,6-triphenyl-4*H*-thiopyran 171
tert-Butylcarbonyldihydrothiophene 193
- C—C-Bindungslängen 165
C-Nucleophile 184
C—S-Bindungslängen 165
[C₂ + C₃S] Cyclisierungen 177
C₂-Synthesebausteine 177, 181
- [C₃ + C₂S] Ringschlußreaktionen 177
C₃S-Synthesebausteine 177
[C₄ + C₁S] Cyclisierungen 175
C₃-Synthesebausteine 174
C₂-Synthesebausteine 174
Charge-Transfer-Komplexe 163
Chemische Verschiebungen (¹H-NMR-Spektren) 170
4-Chlor-2*H*-thiopyran-3-carbaldehyd 190
4-Chlor-2*H*-thiopyran 190
 β -Chlorcrotonaldehyd 180
2-Chlorpropene 178, 180
2-Chlorpropen-1,3-dicarbonylsäuredimethylester 181
cis-Eliminierung 180
3-Cyan-2*H*-thiopyrane 165, 180
2-Cyanmethyl-2*H*-thiopyrane 213, 214
Cyanthioacetamid 177
Cyclisierungen, photochemisch 181
Cycloaddition 179
[4 + 2] Cycloaddition 179
Cyclohexathiopyrane 172
2-Cyclohexyl-2*H*-thiopyran 201
4-Cyclohexyl-4*H*-thiopyran 201
Cyclokondensation 179
Cyclopenta[c]thiopyrane 176
- Decarboxylierung 211, 213
Dehydrobromierung 176
Desulfurierung 201
4-Dialkylamino-dihydro-2*H*-thiopyrane 180
Dialkylamino-dithio-acrylsäureester 179, 180
Diazoniumsalze 216
3,5-Dibrom-2-benzyl-2,4,6-triphenyl-2*H*-thiopyran 206
2-Dicyanmethyl-2*H*-thiopyrane 165
3-(2,2-Dicyanvinyl)-2*H*-thiopyrane 215
Dicyclohexylammoniumthiolate 178
Diels-Alder-Reaktion 175
Diene 175
Dienophile 175
Dihydrothiopyrane 190
Dihydropyridin-2-thione 177
Dimroth-Umlagerung 201, 205
S,S-Dioxide 197, 199
2,4-Diphenyl-2*H*-pyrane 182
3,5-Diphenyl-2*H*-thiopyran 171
Dipolmomente 199
1,3-Dithietane 193
Dithiocarbonylsäureester 175
1,2-Dithiol-2-ylidene 193
1,2- und 1,3-Dithioliumsalze 193
Donor-Acceptor-Systeme 165
- Elektrophile Reaktionen 206, 210
Eliminierung von HF 212

- Enaminothioketone 178
 Enthiole 177
 Epimerisierung (basisch) 180
 6-Ethylthio-2*H*-thiopyran 171
 exo-Methylengruppen 165

 3-Formyl-2-methyl-6-phenyl-2*H*-thiopyran 171
 3-Formyl-5,6-diphenyl-2*H*-thiopyran 168
 3-Formyl-6-(4-dimethylaminophenyl)-2*H*-thiopyran 168
 2-(3-Formylallyliden)-2*H*-thiopyrane 216
 4-(3-Formylallyliden)-4*H*-thiopyrane 181
 2-Formylmethyl-2*H*-thiopyrane 163
 4-Formylmethyl-4*H*-thiopyrane 163
 Fragmentierungsmechanismen 172

 Grignard-Reaktionen 183, 190, 215
 Grobsche Fragmentierung 211

 Heterodiencyclisierung 176, 178
 Heterodiene 177
 Heteroethylene 170
 Hexafluorthioacetone 176
 sp²-Hybridisierung 165
 sp³-Hybridisierung 165
 Hydridabstraktion 197
 Hydridübertragungsmechanismus 195
 Hydrierungen 200
 Hydrolysereaktionen 213
 2-Hydroxyvinyl-thiopyryliumsalze 210
 4-Hydroxy-dihydro-2*H*-thiopyrane 179

 IR-Spektren 167
 IR-Valenzschwingungen 167
 Isomerisierungen 195

 Kinetische Reaktionskontrolle 188
 Knoevenagel-Kondensation 191, 212
 Kondensationsreaktionen 212
 E-*Z*-Konfiguration 166
 Konfigurationsbestimmung 167
 Konformation 172
 Kovalente Atomradien 166

 LIS-Untersuchungen 172
 Lithiierung 206
 Lithium-Diazoessigester 184
 Lithiumalkyle, Reaktion mit 183, 184
 Lithiumaluminiumhydridreduktion 182, 183
 Lithiumaryle, Reaktion mit 183, 184
 Lithiumphenylacetyl 184

 Maleinsäureanhydrid 180
 Maleinsäurephenylimid 180
 Massenspektren 172
 Merocyanine 185
 Mesomeriestabilisierung 165
 Metallierungen 206, 207
 2-Methoxy-2,4,6-triaryl-2*H*-thiopyrane 188

 2-(Methoxycarbonyl-methylen)-2*H*-thiopyran-3-carbonsäuremethylester 167
 3-Methyl-2*H*-thiopyran 162, 174
 5-Methyl-2*H*-thiopyran 171
 2-Methylen-2*H*-thiopyrane 163
 4-Methylen-4*H*-thiopyrane 163
 α-Methylglutarsäure 162, 174
 β-Methylpenthiofene 162
 2-Methylthio-4,6-diphenyl-thiopyryliumsalz 185
 Michael-Addukte 177
 Michael-Reaktion 177, 179
 Monothio-1,3-dicarbonylverbindungen 177
 Monothiodibenzoylmethan 177
 MS-Fragmentierung 172

 Natriumbenzoylessigester 185
 Natriumborhydridreduktion 182
 Neurocyanine 215
 3-Nitro-2*H*-thiopyrane 165, 179, 180
 4-Nitrobenzylcyanid 216
 6-Nitrophenyl-2*H*-thiopyrane 179
¹H-NMR-Daten 171
 NMR-Spektren 171
¹³C-NMR-Spektroskopie 172
 N-Nucleophile 185
 'non-bonding interaction' 166
 Nucleophile Reaktionen 208, 212

 Octahydrothioxanthene 167
 Olefine, acceptorsubstituiert 177
 O-Nucleophile 184, 187
 O-S-Austauschreaktionen 173, 182
 Oxidationsmittel 197, 198
 Oxidationsreaktionen 197
 α-Oxosulfine 176

 2-(3-Phenyl-allyliden)-2*H*-thiopyrane 218
 Phosphorsulfide 174
 Photoisomerisierungen 195
 P-Nucleophile 185
 Polarographie 199
 Polymethinfarbstoffe 163
 Protonierung 210
 Pseudobasen 187
 Pummerer-Reaktion 190
 Pyrane 163, 182
 Pyrazolothiothiopyryliumsalze 214
 Pyridine 186
 Pyryliumsalze 163

 Radikalkationen 198
 Reduktionsreaktionen 182, 200
 Regioselektivität 176
 Retrosynthese 173
 Ringerweiterungen 173
 Ringöffnungsreaktionen 203, 209
 Ringschlußreaktionen 174, 209
 Ringtransformation 173, 182, 203
 Ringverengungsreaktionen 196
 Röntgenstrukturuntersuchungen 166

- Rotationsbarrieren 172
 S—C-Bindungslängen 167
 Schwefelextrusion 183, 187
 Schwefelheterocyclen 163
 Schwefelreagenzien 174
 Selenopyrane 163
 Sensibilisatoren 216
 Silylierung 208
 Sulfide 170
 Synthesen 173

 Telluropyrane 194
 Tetrahydrobenzothiopyrane 169
 2,2,4,6-Tetramethyl-2*H*-thiopyran 171
 2,4,4,6-Tetraphenyl-4*H*-thiopyran 171
 Thermodynamische Stabilität 195
 Thiabenzole 164, 183, 194
 Thialene 176
 Thiazepine 187
 1,2-Thiazoliumsalze 193, 194
 Thiopine 184
 Thioether, siehe Sulfide
 Thioglykolsäuremethylester 176
 Thioharnstoffderivate 16, 176
 Thiophen-Ylide 193
 Thiophencarbaldehyde 200
 Thiophosgen 175
 Thiopyran-2-one 163, 164
 Thiopyran-4-one 163, 164
 Thiopyran-2-thione 192
 Thiopyran-4-thione 192
 6-(2*H*-Thiopyran-2-yliden)-hexa-2,4-diensäuremethylester 218
 2*H*-Thiopyran-3-carbaldehyde 165
 2*H*-Thiopyran-3-carbonsäureester 165
 Thiopyran-4-selenone 191

 Thiopyran-4-thione 190
 Thiopyran-*S,S*-dioxide 199
 2*H*-Thiopyran-*exo*-methylen-carbonsäureester 166, 167
 Thiopyranate (Thiopyran-Anionen) 194
 2*H*-Thiopyrane 162
 4*H*-Thiopyrane 162
 Thiopyrano-thiopyrane 207
 Thiopyranyliden-pyryliumsalze 186
 2*H*- und 4*H*-Thiopyranylidencarbocyclen 168
 2*H*- und 4*H*-Thiopyranylidenheterocyclen 168
 Thiopyryliumkationen 182
 Thiopyryliumsalze 162–164
 Thiopyrylotrimethinfarbsalze 211
 β -Thioxoaldehyde 177
 Thorpe-Cyclisierung 203
 2-(2,3,3-Tricyanallyliden)-4,6-diphenyl-2*H*-thiopyran 168
 Trifluormethyl-2*H*- und -4*H*-thiopyrane 175
 6-[4-(Trifluormethyl)phenyl]-2*H*-thiopyrane 181
 Trifluormethylverbindungen 175
 Trifluorthioacetylfluorid 176
 Trimethylsilylthiopyrane 208
 Trithiapentalene 193
 Trithiokohlensäurederivate 176
 Tritylperchlorat 197, 214
 Trityltetrafluorborat 197

 Umlagerungen 195
 UV-Absorptionswerte 169
 UV-VIS-Spektren 167

 van-der-Waals Atomradien 166
 Vilsmeier-Reaktionen 212

 Wittig-Reaktionen 208, 216–218
 Wittig-Reaktionsprodukte 218, 219

AUTORENVERZEICHNIS

(es sind die Zitatnummern angegeben)

- Abaev, V. T. 156
Abaii, M. S. 207
Abd El Maksoud Abd El Aal, F. 102
Abd El-Azeem Abdallah, A. 206
Abdallah, A. A. 125
Abdel-Latif, F. F. 102
Abdelrazek, F. M. 102
Abdoh, Y. 38, 200
Aceto, V. 162
Adamec, M. 46
Albert, A. 70
Aleksandrov, G. G. 33
Ali Harb, A. F. 102, 247
Ali Selim, M. 102
Amsterdam van, L. J. P. 174
Andrieu, C. G. 45
Angliker, H. R. 138
Arackal, T. J. 140, 142
Ardenne von, R. 53
Arnold, Z. 120a
Aso, Y. 96
Augustin, M. 94
Aveta, R. 161
- Baranov, S. N. 139, 175, 231, 236
Bard, M. 56
Baruah, P. D. 113
Basselier, J.-J. 155
Belsky, I. 181, 209
Beranger, M. 241
Berezhnaya, M. N. 85, 123
Blinokvatov, A. F. 156
Bobrov, M. B. 103
Boehmer, K.-H. 121
Boelema, E. 32
Boerma, J. A. 98
Boese, R. 235
Böhm, S. 27
Borsdorf, R. 76
Bos, H. J. T. 63
Boutique, J. P. 14
Bowles, T. 191
Brandsma, L. 4, 5, 63, 67, 90, 224, 227, 228, 229, 230
Brown, E. I. G. 54, 193
Brown, J. M. 124
Broy, W. 9
Bumber, A. A. 156
Burkert, U. 203
Buryak, A. I. 175, 236
- Cagniant, D. 45
Cambar, J. 241
- Cao, W. 108
Carpy, A. 241
Catel, J. M. 196
Caughlan, C. N. 29
Chabuby, M. 254
Chalaya, S. N. 10, 69, 215
Chanhan, M. 198
Chawdhury, S. A. 28
Chechak, A. J. 83, 84, 223
Chen, C. H. 64, 127, 157, 158, 159, 170, 174, 183, 218, 240
Cherton, J.-C. 154, 155, 225
Chichenkova, L. G. 69, 215
Close, R. 45
Cordischi, V. C. 87, 148
Cox, M. 103
Cremer, S. E. 77
- Dalgaard, L. 92
Dannhardt, G. 115
Darken, J. 103
Darocho, B. F. 15
Degani, J. 6, 8, 37, 62, 81, 82, 126, 168, 214
Delhalle, J. 14
Derevyanko, N. A. 57, 239
Desbene, P.-L. 154, 155, 225
Detty, M. R. 16, 73, 204
Devaux, G. 241
Di Vona, M. L. 162
Dimmler, M. 68
Dimroth, K. 52, 214, 222
Doad, G. J. S. 36
Doddi, G. 22, 87, 148, 150, 151, 161, 162
Dodiuk, H. 181, 209
Dolci, M. 8
Domarev, A. N. 246
Doney, J. J. 127, 218, 240
Dorian, C. 241
Drevko, B. I. 85, 248
Duguay, G. 56, 71, 78, 192
Dyadyusha, G. G. 57
- Egorova, V. S. 2, 3, 174
Eiden, F. 178, 179
Eisner, U. 11, 226
Eistert, B. 140, 142
El Nahas, H. M. 206
Elgemeie, G. E. H. 102
Elghandour, A. H. H. 102
Elkholy, Y. M. 247
Elnagdi, M. H. 102, 247
Engelhardt, A. 15, 179
Epstein, A. J. 13, 169

- Ercolani, G. 22, 87, 150, 151, 162
 Es-Seddeki, S. 167
 Everardus, R. H. 227
 Evtushenko, I. Ya. 85
- Fabian, J. 21, 194
 Fedotova, O. V. 85
 Fischer, G. W. 145, 149, 152, 163, 164, 213
 Fisher, A. P. 13, 169
 Fleming, R. H. 233
 Fochi, R. 6, 8, 81, 126, 214
 Foehlich, B. 143
 Follweiler, J. 130
 Fomenko, L. A. 85, 248
 Fournier, C. 66
 Fripiat, J. G. 14
 Fujisawa, S. 96
- Gabbutt, C. D. 39
 Gai, Y. 234
 Garner, B. Y. 217
 Gewalt, K. 136, 137
 Ghozlan, S. A. S. 102
 Giles, P. R. 242
 Glenn, F. G. 185
 Gokou, C. T. 244
 Goldmann, S. 39
 Gräfling, R. 224, 227, 228, 229, 230
 Graphakos, B. J. 146
 Gravel, D. 86
 Greif, D. 17, 24, 36, 105, 106, 116, 117, 118, 119, 122, 251, 253, 255, 257
 Grobe, A. 115
 Guenter, T. 39
 Guigne, A. 96
 Guryanova, E. N. 48, 49, 219
 Györösi, P. 78
- Hadjmirsadeghi, F. 200
 Hadjukovic, G. 89
 Haghgooi, H. 201
 Hakiki, M. 167
 Haley, N. F. 59, 73
 Hantschmann, A. 121, 194
 Haque, M.-Ul 29
 Harpp, D. N. 99
 Harris, R. L. 50, 202
 Hartke, K. 72
 Hartmann, H. 55
 Hassan, M. E. R. 198
 Hassett, J. W. 16
 Hayes, K. S. 20
 Hense, H.-J. 254
 Hepworth, J. D. 39
 Heron, B. M. 39
 Hoederath, W. 72
 Hoffmann, R. 117, 118, 257
 Hölborn, B. 122, 249, 250
 Holmes, T. J. 13, 15, 88, 169
 Horak, V. 173
- Hori, M. 65
 Hortmann, A. G. 50, 202
 Hrabal, R. 46
 Hüning, S. 153, 217
 Hussein, A. H. M. 247
 Hussien, A. H. M. 102
 Hvistendahl, G. 78
- Ibrahim, N. S. 247
 Illuminati, G. 162
 Ingall, A. H. 7
 Insam, N. 161, 162
 Ishchenko, A. A. 57, 239
 Ishibe, N. 182, 212
 Ivanova, N. N. 215
 Iyoda, M. 96
- Jahreis, G. 94
 Jaster, M. 257
 Jones, R. 191
- Kaiser, J. 194
 Kalbfus, W. 235
 Kalish, R. 30, 31
 Kämpchen, T. 101
 Karsanov, I. V. 156
 Kato, H. 195
 Katritzky, A. R. 146
 Keijer, J. H. 4
 Kharchenko, V. G. 10, 33, 40, 41, 48, 49, 69, 85, 123, 205, 211, 215, 219, 220, 221, 245, 246, 248
 Kharlamova, E. N. 48, 49
 Khbeis, S. G. 144
 Kim Son, N. 43, 135
 Kinzebach, W. 214
 Kleimenova, V. I. 85, 205, 214
 Klein, R. F. X. 173
 Kleinpeter, E. 76, 105
 Klimenko, S. K. 40, 49, 85, 205, 221, 245
 Kobayashi, G. 39
 Kohashi, Y. 189
 Komyagin, N. T. 221
 Konovalova, T. M. 10
 Kornilov, M. Yu. 177
 Korshunova, K. M. 221
 Kozhevnikova, N. I. 41, 85, 215, 220, 221, 246
 Krekeler, K. 1
 Kretschmer, M. 76
 Krishnamurthy, T. 226
 Krivun, S. V. 139, 141, 156, 175, 180, 184, 231, 236, 237
 Krockenberger, D. 143
 Kroke, H. 52, 222
 Kropfgans, F. 60, 250, 256
 Krupina, T. I. 40
 Kudinova, M. A. 57, 165
 Kulikova, L. K. 85
 Kupranets, N. M. 205
 Kuramshin, M. I. 85

- Kuthan, J. 11, 27, 46
 Laginis, E. D. 95
 Lang, W. 120
 Larsen, C. 99
 Larsson, F. C. V. 93
 Laurent, A. 117, 118
 Lawesson, S.-O. 92, 93, 115
 Lazovskaya, M. A. 139
 Le Coustumer, G. 45, 167
 Le Roux, J.-P. 154, 155
 Leaver, D. 54, 132, 193
 Leban, I. 35
 Leboeuf, C. 86
 Lee, J. S. 15
 Lehmann, H.-G. 75, 187
 Lemal, D. M. 95
 Lenz, B. G. 100
 Lhommet, G. 146
 Litvinov, V. P. 102, 247
 Livingston, S. E. 103
 Livingstone, R. 12
 Lloyd, D. 61
 Lohse, C. 210
 Lozac'h, N. 26, 36, 42, 71, 210
 Lugtemburg, J. P. 174
 Lunazzi, L. 62
 Luppa, C. 253
 Luss, H. R. 15, 183

 Maas, G. 144
 MacDonald, J. G. 99
 Maeda, K. 208
 Mahajan, M. P. 113
 Markova, L. I. 221
 Marson, C. M. 242
 Martem'yanova, N. I. 85
 Martin, G. 136
 Martin, G. J. 74, 112
 Marx, J. 255
 Maryanoff, B. E. 19
 Maryanoff, C. A. 20
 Matsukawa, A. 128
 Matsukubo, H. 195
 Matsuo, Y. 39
 Matsuoka, M. 21
 Mayer, R. 9
 McKinnon, D. M. 54, 132, 174, 193, 197
 Melenchuk, S. N. 102
 Mencarelli, P. 162
 Meslin, J.-C. 74, 111
 Metwally, S. A. 247
 Metwally, S. A. M. 102
 Metzner, P. 96
 Middleton, W. J. 97
 Miles, J. A. 202
 Mishrikey, M. M. 125
 Mislow, K. 19, 20
 Mison, P. 117
 Mizuyama, K. 39

 Moddelmog, G. 101
 Moenninghoff, H. 187, 252
 Molenaar, E. 4, 80, 215
 Mollier, Y. 43, 45, 80, 135, 167, 196
 Mori, Y. 208
 Mosaddek, M. 196
 Motoki, S. 39
 Mukherjee, S. 113
 Müller, H. 103
 Müller, M. 121
 Murata, I. 128, 131, 171, 189, 232
 Murray, B. J. 16, 73, 204
 Murray, B. M. 233
 Mushkalo, L. K. 254

 N'Guessan, Y. T. 110
 Nakagawa, M. 96
 Nakajima, N. 114
 Nakasuji, K. 131, 171
 Nakatsuka, M. 171
 Nakazawa, T. 232
 Nakazumi, H. 21
 Nespurek, S. 46
 Nesterov, V. N. 102
 Nilsson, N. H. 98
 Nishino, K. 131, 189
 Nishio, T. 114
 Nordenson, S. 190
 Nührich, A. 241
 Nunziante, P. 162

 Obergrusberger, R. 115
 Oefele, K. 235
 Oestensen, E. T. 125
 Okhlobystin, O. Yu. 156
 Olk, B. 145
 Omote, Y. 114

 Paquer, D. 66
 Parasaran, T. 47, 65
 Pashkevich, K. I. 103
 Pedersen, C. T. 210
 Peglow, M. 178
 Perlstein, J. H. 183
 Peseke, K. 188
 Petrakov, S. N. 85
 Pettit, R. 160
 Pinel, R. 43, 135, 196
 Pirelahi, H. 38, 129, 130, 200, 201, 207
 Polenov, V. A. 156
 Polk, M. 65
 Porter, A. E. A. 191
 Potacek, M. 105
 Pradere, J.-P. 23, 74, 78, 89, 109, 110, 111, 112, 238, 244
 Praefcke, K. 172
 Price, C. C. 18, 47, 51, 65, 129, 130, 199
 Promonenkov, V. K. 102
 Puchkova, V. V. 219

- Pulst, M. 17, 24, 25, 35, 36, 60, 76, 79, 104,
 105, 106, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 249,
 250, 251, 253, 254, 255, 257
 Putokhin, N. I. 2, 3
- Quiniou, H. 23, 71, 74, 78, 107, 109, 110, 111,
 112, 192, 244
- Rabiller, C. 74, 112
 Rasmussen, J. B. 115
 Rassudova, A. A. 41, 211, 219
 Rechka, J. A. 191
 Regeling, H. 100
 Regitz, M. 144
 Renault Du Mottier, C. 167
 Reynolds, G. A. 16, 64, 127, 147, 157, 158, 159,
 166, 170, 174, 183, 185, 216, 218, 240, 243
 Reynolds, K. 146
 Rhee, C. K. 234
 Richter, R. 35, 194
 Robeson, C. D. 83, 84, 223
 Rozendaal van, H. L. M. 100
 Rudolf, W.-D. 94
 Ruiders, G. 153, 217
 Rybina, G. I. 221
 Rzepa, H. S. 191
- Saeva, F. D. 218, 240
 Sagherichi, H. 200
 Sallam, M. M. M. 102
 Saloutin, V. I. 103
 Sandman, D. J. 13, 15, 88, 169
 Sauve, J.-P. 26, 42, 44, 133, 167, 186, 210
 Sayapina, S. V. 141, 236
 Schäfer, B. 58
 Schäfer, H. 137
 Scheibe, R. 194
 Scheinmann, F. 36, 251
 Schenk, W. 217
 Schlodder, H. 213
 Schmidt, R. R. 68, 203
 Schmitt, A. 142
 Schönberg, A. 53
 Schramm, M. 39
 Schubert, A. 136
 Schuijl, P. J. W. 5, 63, 67
 Schuijl-Laros, D. 67
 Sebek, P. 46
 Seitz, G. 75, 101, 187, 252
 Senkler jr., G. H. 19
 Senning, A. 98
 Shabana, R. 115
 Shams, H. Z. 247
 Sharanin, Yu. A. 102, 247
 Shcherbakov, A. A. 33
 Sherif, S. M. 102
 Shestopalov, A. M. 102, 247
 Shklover, V. E. 102
 Shulezhko, L. M. 177
 Shvo, Y. 181, 209
- Sieler, J. 35
 Siskin, M. 130
 Skaare, S. H. 125
 Skramstad, J. 190
 Smirnova, N. S. 84, 221
 Smith, A. E. 30, 31
 Smith, D. L. 15
 Smutny, E. J. 30, 31
 Sondheimer, F. 124
 Sorokin, N. N. 221
 Sosonkin, I. M. 246
 Soyka, M. 214
 Sribnaja, W. P. 176
 Stackhouse, J. 19
 Steffens, C. 188
 Stegel, F. 148, 161, 162
 Stern, M. H. 84, 223
 Stolbova, T. V. 85, 245
 Storflor, H. 190
 Strating, J. 4, 80, 215
 Struchkov, Yu. T. 33, 102, 221
 Suarez, J. Q. 188
 Subberatnam, A. V. 77
 Sugimoto, H. 134
 Sugimoto, T. 134
 Suld, G. 18, 51, 199
 Sullivan, D. L. 160
- Tada, S. 232
 Taddei, F. 62
 Tamura, M. 182, 212
 Tavassoli, M. 38
 Terauchi, Y. 39
 Thieme, R. 213
 Thomas, P. 103
 Titus, D. D. 15
 Tolmachev, A. I. 57, 165, 176, 177, 239
 Tominaga, Y. 39
 Tonnard, F. 110
 Trofimov, V. I. 219
 Turnbo, R. G. 160
 Tyrina, T. I. 221
- Uhlemann, E. 103
 Undheim, K. 78
 Urtaeva, Zh. Kh. 156
- Van Allan, J. A. 147, 166, 185, 216, 243
 Van der Welle, R. A. 90
 Vazeux, M. 66
 Verbist, J. J. 14
 Verkrujjsse, H. D. 229
 Vincenzi, C. 6, 8, 37, 81, 82, 126, 168, 214
 Visser, G. J. 32
 Voronina, N. V. 85
 Vos, A. 32
 Voziyanova, O. F. 231, 236
- Wadsworth, D. H. 73
 Walkow, F. 255

- Ward, D. E. 234
Warner, D. E. 15, 88
Wasson, F. I. 61
Weber, L. 235
Weichsel, C. 172
Weidner, C. H. 73
Weiss, C. 213
Weißenfels, M. 17, 24, 25, 36, 60, 104, 106, 117,
118, 119, 120, 121, 122, 249, 250, 251, 253,
254, 255, 257
Wentrup, C. 91
Williams, D. Y. 191
Wizinger, R. 138
Wolf, K. 52, 222
Wurzinger, A. 235
Yakoreva, A. R. 85
Yamaguchi, S. 96
Yamamoto, K. 128, 189
Yano, S. 131, 189
Yanovskii, A. I. 221
Yartseva, N. M. 41, 123
Yoneda, S. 134
Yoshida, Z. 134
Zahradnik, R. 9
Zaitseva, N. D. 85
Zemlicka, J. 120
Zhdanov, Yu. 156
Ziegenbein, W. 120
Zimmermann, T. 145, 149, 152, 163, 164
Zoghaib, W. M. 234
Zwanenburg, B. 100