

Reaktion der Tautomeren 4-Hydroxy-2*H*-thiopyran-2-thion und 2-Mercapto-4*H*-thiopyran-4-on mit aliphatischen Aldehyden **

Über Heterocyclen, 74. Mitteilung

Klaus Schweiger^{*, a}, Winfried Wendelin^a und Christoph Kratky^b

^a Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 21. Februar 1983. Angenommen 29. April 1983)

*Reaction of the Tautomers 4-Hydroxy-2*H*-thiopyrane-2-thione and 2-Mercapto-4*H*-thiopyrane-4-one with Aliphatic Aldehydes*

5,6-Dihydro-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2*H*-thiopyrane-2-thione (**1I**) and its tautomer 2-mercapto-4*H*-thiopyrane-4-one (**1II**) react with aliphatic aldehydes under different reaction conditions to yield mainly 5*R*-7,8-dihydro-2*H*,5*H*,6*H*-thiopyrano[2,3-*b*:6,5-*b'*]-bisthiopyran-4,6(3*H*)-diones **2** and 2'*R*,4'*R*-5,6,6',7'-tetrahydro-2-thioxo-spiro(4*H*-thiopyran-3(2*H*),3'(4'*H*)-2'*H*,5'*H*-thiopyrano-[2,3-*b*]-thiopyran)-4,5'-diones **3**. The mechanisms of formation of the condensates **2** and **3** and their stereochemistry are discussed. The reaction yielding **2** is analogous to the condensation of dimedone with subsequent anhydride formation. **3** might be generated by *Diels-Adler* reaction of intermediately formed 2-thioxo-3-alkyldenethiopyranones **4**. An X-ray crystal structure analysis was carried out on **3b** to establish its configuration and conformation.

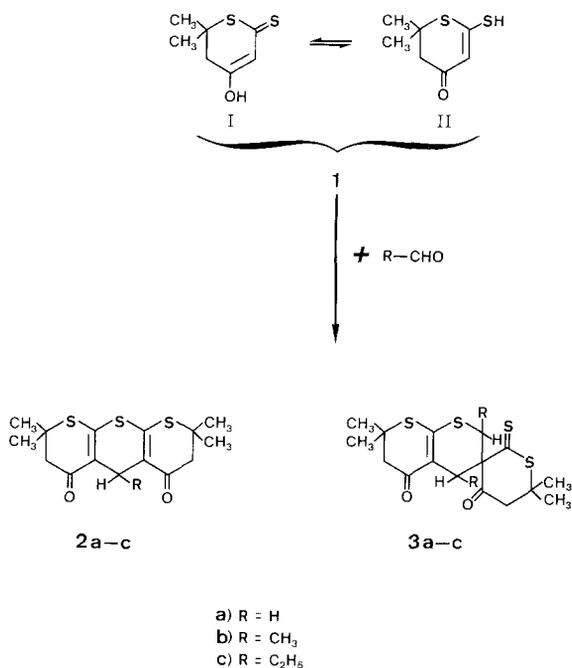
(*Keywords: Conformational analysis and synthesis of 5*R*-7,8-dihydro-2*H*,5*H*,6*H*-thiopyrano[2,3-*b*:6,5-*b'*]bisthiopyran-4,6(3*H*)-diones; X-ray crystal structure and synthesis of 2'*R*,4'*R*-5,6-6',7'-tetrahydro-2-thioxo-spiro(4*H*-thiopyran-3(2*H*),3'(4'*H*)-2'*H*,5'*H*-thiopyrano[2,3-*b*]thiopyran)-4,5'-diones*)

** Herrn Prof. Dr. Robert Ott zum 60. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Reihe von Untersuchungen über Herstellung und Reaktivität des 4-Hydroxythiopyran-2-thions (**1 I**), des S-Analogons des Dimedons¹. Dimedon findet seit langem als Aldehydreagens Verwendung, wobei die Kondensation mit Aldehyden zu Methylen-bis-Verbindungen oder, bei längerer Reaktionsdauer, zu deren Anhydriden — hydrierten Xantherderivaten — führt².

An dieser Stelle wird über die Kondensationsreaktion der heteroanalogen Dimedonverbindung **1** (Herstellung vgl. 69. Mitt.¹) mit aliphatischen Aldehyden berichtet. **1** liegt in polaren Lösungsmitteln (*DMSO*) und im Kristall als 6,6-Dimethyl-4-hydroxy-5,6-dihydro-2*H*-thiopyran-2-thion (**1 I**), in unpolaren Lösungsmitteln (Chloroform) als tautomeres 6,6-Dimethyl-2-mercapto-4*H*-thiopyran-4-on (**1 II**) vor³.



Ergebnisse und Diskussion

In Chloroform mit etwas Piperidin bzw. in Ethanol als Lösungsmittel reagiert das Tautomerengemisch **1** mit aliphatischen Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd) bevorzugt zu den farb-

losen Thiopyrano[2,3-*b*:6,5-*b'*]bisthiopyran-4,6-dionen **2a-c**. Daneben können aus den Filtraten noch die roten Spiroverbindungen **3b, c** isoliert werden. Läßt man hingegen die aliphatischen Aldehyde ohne Lösungsmittel oder in Benzol auf **1** einwirken, so werden hauptsächlich die Spirothiopyran-3,3'-thiopyrano[2,3-*b*]thiopyran-4,5'-dione **3a-c** gebildet, wobei **3a** bisher nur chromatographisch nachgewiesen werden konnte (siehe Exp. Teil).

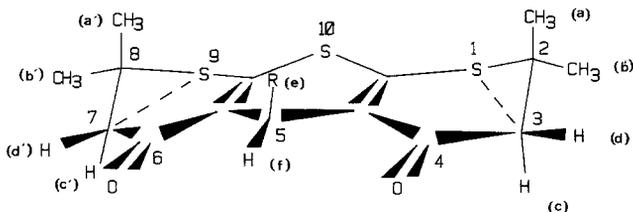
Diskussion der Struktur von 2a-c

Die Elementaranalysen zeigen, daß **2a-c** durch Reaktion von zwei Molen **1** mit jeweils einem Mol Aldehyd unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Wasser entstehen. Aus den NMR-Spektren (s. u.) ergibt sich, daß die Verbindungen eine symmetrische Struktur aufweisen; laut IR-Spektren besitzen **2a-c** eine oder zwei ungesättigte Carbonylgruppen (Bande bei 1650 cm^{-1} , wie beim Mercaptothiopyron **1 II**⁵). Diese Befunde sprechen für das Vorliegen der Kondensate **2a-c** als symmetrische 7,8-Dihydro-2,2,8,8-tetramethyl-2*H*,5*H*,6*H*-thiopyrano[2,3-*b*:6,5-*b'*]bisthiopyran-4,6(3*H*)-dione, wobei die NMR-Spektren noch weitergehende Aussagen über die Konformation erlauben.

Das NMR-Spektrum von **2a** ist einfach: Es erscheinen nur drei Singulets bei 1,43 ppm (12 H), 2,72 ppm (4 H) und 3,52 ppm (2 H). Dies zeigt die Äquivalenz sämtlicher Methylprotonen, der Methylenprotonen in Stellung 3 und 7 und der Methylenprotonen am C-5, womit im zeitlichen Mittel das NMR-Spektrum eines vollkommen planaren Moleküls beobachtet wird.

Demgegenüber erscheinen in den NMR-Spektren der 5-Alkylthiopyranobisthiopyrandione **2b** und **2c** nun für die Methylenprotonen am C-3 und C-7 vier Linien zwischen 2,45 und 3,05 ppm, die zwei äquivalente AB-Systeme mit $J = 17\text{ Hz}$ anzeigen. Desgleichen findet man für die 12 Methylprotonen zwei Singulets bei ca. 1,45 ppm. Auf der NMR-Zeitskala bestehen **2b** und **2c** somit aus zwei durch Symmetrie ineinander überführbare Hälften. Für das Methinproton am C-5 beobachtet man beim Methylkörper **2b** ein Quartett (4,83 ppm) und beim Ethylkörper **2c** ein Triplett (4,85 ppm). Diese Signale erscheinen im Vergleich zum Singulett für die Methylenprotonen am C-5 von **6a** (2,72 ppm) bei sehr tiefen Feld, was nahelegt, daß dieses Proton durch die vicinalen Carbonylgruppen entschirmt wird und demnach eine äquatoriale Lage einnimmt (Abb. 1).

Vermutlich ist die im NMR beobachtete äquatoriale Lage des C-5-Protons auf sterische Effekte zurückzuführen: die Abstoßung zwischen

Abb. 1. Stereoformel von **2**

der C-5-Alkylgruppe und den beiden Carbonyl-Sauerstoffatomen ist bei einer Konformation mit axialer Alkylgruppe zweifellos kleiner als bei einer Konformation mit äquatorialer Alkylgruppe.

Im übrigen legt die relativ große Aufspaltung des AB-Systems für die Protonen am C-3 und C-7 den Schluß nahe, daß jeweils eines dieser Protonen bevorzugt eine axiale, das andere eine äquatoriale Lage einnimmt. Welches der beiden Protonen axial und welches äquatorial steht, d. h. ob die beiden quarternären Kohlenstoffe C-2 und C-8 oberhalb oder unterhalb der Ebenen der ungesättigten Carbonylsysteme liegen, kann aus der vorliegenden NMR-Evidenz nicht abgeleitet werden. Die in Abb. 1 abgebildete Doppelsesselform wurde in Analogie zur kristallographisch beobachteten Konformation der Verbindung **3b** gewählt.

Diskussion der Struktur von 3b und 3c

Die Elementaranalysen und (bei **3b**) das Massenspektrum zeigen, daß die beiden Kondensate hier durch Reaktion von zwei Molen Aldehyd mit zwei Molen Thiopyran **1** unter Abspaltung von zwei Molen Wasser entstehen. Die IR-Spektren zeigen neben einer Bande bei 1630 cm^{-1} (α,β -ungesättigtes Carbonyl) eine bei 1710 cm^{-1} (gesättigte Carbonylgruppe), sowie eine Bande mittlerer Intensität bei 1210 cm^{-1} (Thioxogruppe). Die NMR-Spektren (siehe Exp. Teil) weisen u. a. zwei in den chemischen Verschiebungen recht unterschiedliche AB-Systeme zwischen 2,4 und 3,5 ppm ($J = 13$ und 15 Hz, Methylene) sowie zwei AX_3 -Systeme ($\text{CH}_3\text{—CH}$) mit Dubletts zwischen 1 und 1,5 ppm und Quartetts zwischen 4 und 4,7 ppm ($J = 7$ Hz) auf.

Betrachtet man plausible Reaktionsprodukte für die (2:2)-Kondensation (siehe unten), so stößt man bald auf die Strukturformeln **3**, welche alle der genannten spektroskopischen Befunde erklären lassen. Bei den (2:2)-Kondensaten handelt es sich also

um 2',4'-Dialkyl-5,6,6',7'-tetrahydro-6,6,7',7'-tetramethyl-2-thioxo-spiro-(4*H*-thiopyran-3(2*H*),3'(4'*H*),2'*H*,5'*H*-thiopyrano[2,3-*b*]thiopyran-4,5'-dione (Abb. 2).

Wir vermerken an dieser Stelle noch einige Besonderheiten des ¹H-NMR-Spektrums, die im Prinzip noch weitergehende Information über Konstitution und Konformation beinhalten:

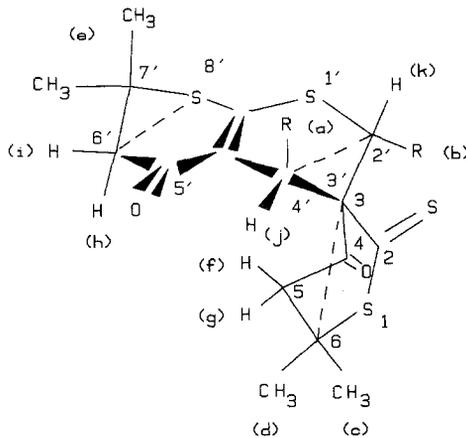


Abb. 2. Stereoformel von **3**

(1) Das Quartett für das Methinproton *j* erscheint bei sehr tiefem Feld (4,15 oder 4,65 ppm). Dies zeigt, daß dieses Proton wiederum durch die Anisotropie der vicinalen Carbonylgruppe entschirmt wird und daher vermutlich äquatorial zu dieser liegt.

(2) Proton *k* erscheint ebenfalls bei tieferem Feld (4,15 oder 4,65 ppm) als für ein Methinproton in Nachbarschaft einer (S—C=C)-Gruppierung zu erwarten. Die Tieffeldverschiebung ließe sich eventuell durch die Anisotropie der Thiocarbonylgruppe in Position 2 erklären, sofern sich Proton *k* mit der Thiocarbonylgruppe annähernd in einer Ebene befindet.

3b besitzt drei asymmetrische Kohlenstoffatome (C-2', C-3', C-4'), womit bei einer Konstitutionszuordnung zwischen 4 Diastereomeren zu unterscheiden ist. Hinzu kommt noch, daß für jeden der drei Thiopyranringe mindestens zwei verschiedene Konformationen denkbar sind, wobei verschiedene Konformere in Lösung eventuell im Gleichgewicht vorliegen. Eine vollständige Zuordnung von Konstitution und

Konformation auf Basis des ^1H -NMR-Spektrums war daher nicht möglich, weshalb wir am Spirokörper **3b** eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt haben (s. u.).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Propionaldehyd-Thiopyran-Kondensates **3c** zeigt gegenüber jenem von **3b** die folgenden Unterschiede:

(1) Anstelle des Methylen-AB-Systems bei 2,63/2,76 ppm ($J = 15$ Hz) beobachtet man nun ein Singulett bei 2,69 ppm. Die Äquivalenz der beiden in Frage stehenden Methylenprotonen (vermutlich jene am C-6') könnte durch eine ausreichend rasche Konformationsänderung des entsprechenden Thiopyranringes erklärbar sein.

(2) Die Methinprotonen am C-2' und C-4' erscheinen nun als Doppeldubletts ($J = 10$ und 3 Hz) bei 3,98 und 4,45 ppm. Ohne Zweifel sind die Ethylgruppen daher rotationsbehindert, wobei vermutlich das eine der Methylenprotonen der Ethylgruppe jeweils *trans* ($J = 10$ Hz), das andere *gauche* ($J = 3$ Hz) zum vicinalen Methinproton steht.

Röntgenkristallstrukturanalyse von **3b**

3b kristallisiert aus Chloroform unter Ausbildung orangeroter Kristalle, wobei ein $0,25 \times 0,27 \times 0,13$ mm großes Kristallfragment für die Strukturbestimmung Verwendung fand.

Modifiziertes STOE 4-Kreis-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0,71069$ Å. Zellkonstanten wurden durch „least-squares“-Anpassung an die Einstellwinkel von 21 Reflexen zu $a = 10,080$ (4), $b = 10,268$ (3), $c = 10,606$ (3) Å, $\alpha = 115,51$ (2), $\beta = 95,98$ (1), $\gamma = 91,12$ (1)° bestimmt, die nachfolgende Datensammlung umfaßte alle 3456 unabhängigen Reflexe mit $2\theta < 50^\circ$ ($\sin \theta/\lambda \leq 0,595$ Å $^{-1}$; ω -scan, $\Delta\omega = 1,7^\circ$), von denen nach der Datenreduktion (LP-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9,7$ cm $^{-1}$) 2458 als signifikant gewertet wurden ($F_o > 3\sigma(F_o)$).

Eine E -Statistik deutete auf das Vorliegen einer zentrosymmetrischen Struktur, wonach als Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$ für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_4$) angenommen wurde. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und in üblicher Weise verfeinert, wobei für alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope Vibrationstensorkomponenten verfeinert wurden. Wasserstoffatome wurden an berechneten Lagen in die Strukturfaktorrechnungen einbezogen, für Methylgruppen wurde die Orientierung der als starr angenommenen Gruppen verfeinert, alle anderen Wasserstoffatome wurden in ihrer Position festgehalten. Für die an ein gemeinsames Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome wurde jeweils ein mittlerer Temperaturfaktor verfeinert.

Die Verfeinerung der Struktur (245 Parameter, 2459 Observable, Einheitsgewichte) konvergierte bei $R = 0,048$. Eine anschließend berechnete Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Maxima über $0,26$ eÅ $^{-3}$ (verwendete Computerprogramme: MULTAN⁴, SHELX⁵, XRAY⁶).

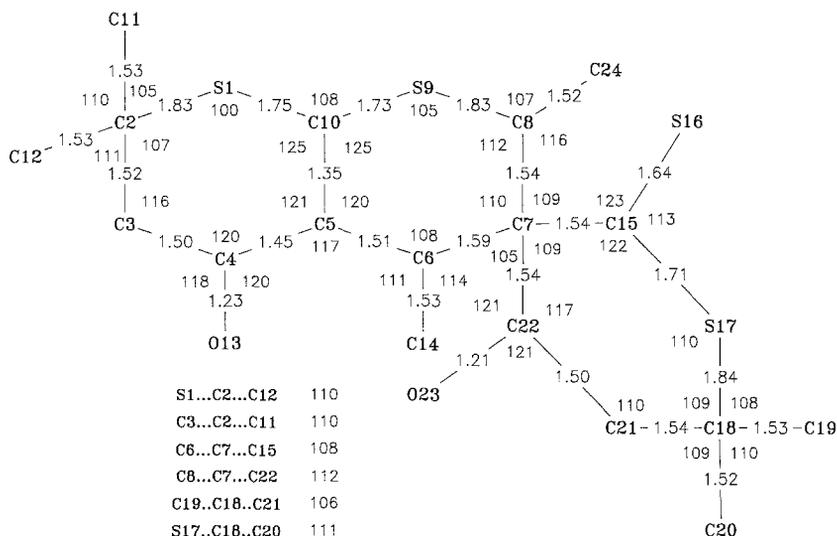


Abb. 3. Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von **3b**

Das Ergebnis der Kristallstrukturbestimmung von **3b** ist in Tab. 1 zusammengefaßt, wo die Atomkoordination, sowie äquivalente isotrope Tensorkomponenten (berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors) mit ihren Standardabweichungen angegeben sind. Abb. 3 gibt die beobachteten Bindungslängen und -winkel und definiert die für die Beschreibung der Kristallstruktur verwendete Atomnumerierung (die nicht mit der chemischen Numerierung identisch ist). Ein Stereobild des Moleküls mit den beobachteten Temperaturellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) ist in Abb. 4 abgebildet.

Die Kristallstrukturbestimmung bestätigt die spektroskopische Konstitutionszuordnung und ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration (Abb. 2). Daneben vermag die im Kristall beobachtete Konformation (siehe Abb. 4) wesentliche Merkmale des NMR-Spektrums zu erklären:

(1) Proton j ist annähernd in einer Ebene mit der vicinalen Carbonylgruppe.

(2) Proton k steht axial und mehr oder weniger koplanar mit der Thiocarbonylgruppe des benachbarten Rings. Es läßt sich somit vermuten, daß die Konformation in Lösung nicht wesentlich verschieden von jener im Kristall ist.

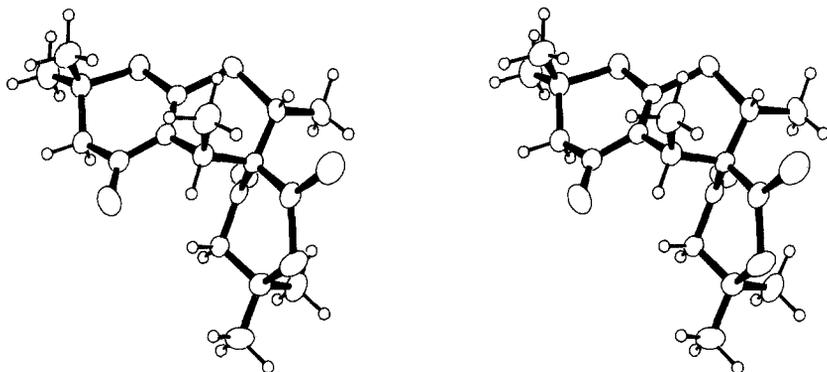


Abb. 4. Stereographische Projektion der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **3b**. Die Projektionsrichtung ist in Analogie zur Stereoformel der Fig. 2 gewählt. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome — die willkürlich als Kugeln mit Radius 0,1 Å abgebildet sind — wurden alle Atome mit den beobachteten Temperaturellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) gezeichnet

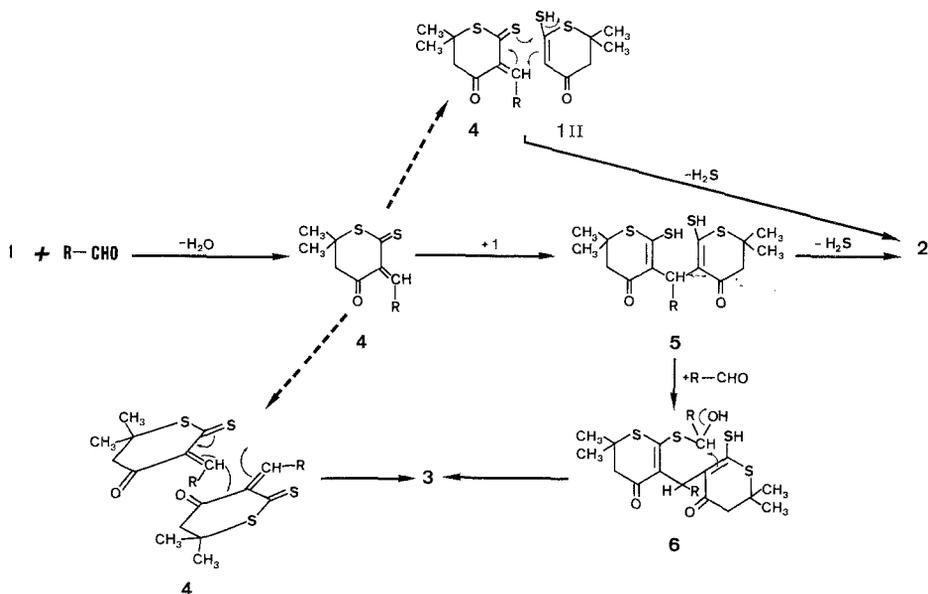
Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Vibrationstensorcomponenten der nicht-Wasserstoffatome in der Kristallstruktur von **3b** ($\cdot 10^4$, U -Werte in Å²). Standardabweichungen (gesperrt) sind in Einheiten der letzten Stelle. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp[-8\pi^2 U_{eq} \sin^2 \theta / \lambda^2]$, wobei die Werte für U_{eq} als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet wurden

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U_{eq}
S-1	1324 1	3571 1	7965 1	492 6
C-2	2350 4	5259 5	9029 4	404 23
C-3	3716 4	5065 5	8514 4	406 22
C-4	3741 4	4742 4	6992 4	362 21
C-5	2646 4	3879 4	5937 4	315 20
C-6	2713 4	3619 4	4432 4	351 21
C-7	2444 4	1937 4	3456 4	314 19
C-8	967 4	1452 4	3342 4	394 21
S-9	358 1	2073 1	5083 1	462 6
C-10	1603 4	3266 4	6266 4	351 20
C-11	2449 5	5434 6	10541 5	628 31
C-12	1667 5	6530 6	6899 5	589 30
O-13	4732 3	5185 4	6656 3	649 20
C-14	1793 5	4573 5	4020 5	519 27
C-15	2800 4	1616 4	1979 4	388 22
S-16	1760 1	1754 2	756 1	655 8
S-17	4363 1	1199 1	1505 1	494 7
C-18	5331 4	696 4	2769 4	376 21
C-19	5145 5	-940 5	2249 5	502 26
C-20	6785 4	1152 6	2824 5	575 30
C-21	4864 4	1512 4	4226 4	361 21
C-22	3392 4	1196 4	4140 4	326 19
O-23	2963 3	381 3	4568 3	485 17
C-24	583 5	-162 5	2528 5	529 25

Mögliche Bildungsmechanismen von **2** und **3**

Für die Kondensation von Thiopyranen **1** mit Aldehyden zu Trithiaanthracenen **2** bzw. Spirokörpern **3** können verschiedene Reaktionswege formuliert werden, wobei an dieser Stelle nur die wichtigsten der denkbaren Reaktionsfolgen beschrieben werden.

Die Bildung von **2** —* vermutlich über das 2-Thioxo-3-alkyliden-4-thiopyranon **4** — erfolgte in Analogie zur Reaktion von Dimedon oder 4-Hydroxycumarin mit Aldehyden unter Ausbildung von Methylenbisverbindungen: im vorliegenden Fall regiert die Methylenbisverbindung **5** offensichtlich sofort unter H_2S -Abspaltung zum Trithiaanthracen **2** weiter. Andererseits könnte **2** auch durch eine 1,4-Cycloaddition von **4** und **1 II** unter gleichzeitiger H_2S -Abspaltung entstehen.



Nimmt man an, daß die 3-Alkyliden-2-thiothiopyrone **4** auch bei der Bildung der Spiroverbindungen **2** als Zwischenprodukte auftreten, so ist die im Formelschema abgebildete *Diels-Adler*-Reaktion zwischen zwei Molekülen von **4** eine plausible Reaktionsfolge. Alternativ wäre

* Für die Annahme der Ausbildung von 2-Thioxo-3-alkyliden-4-thiopyranonen **4** spricht die Tatsache, daß bei der entsprechenden N-analogen Verbindung — dem 4-Hydroxy-2(1*H*)pyridinthion⁷ — bei der Reaktion mit Aldehyden die 3-Alkylidenpyridinthione isoliert werden können (s. Lit.⁸).

auch eine Addition von Aldehyd an das Alkylidendithiopyron **5** zu **6** mit anschließendem Ringsschluß denkbar.

Die Spiroverbindungen **3 b** und **3 c** neigen, wie jüngst durchgeführte Versuche zeigen, beim Erhitzen zu *Retro-Diels-Alder*- und Umlagerungsreaktionen, über deren Verlauf in einer weiteren Mitteilung berichtet wird.

Experimenteller Teil

Allgemeines zur Dünnschichtchromatographie, Fließmittel, NMR-, UV- und IR-Spektren sowie Säulenchromatographie: vgl. 69. Mitt. dieser Reihe, exp. Teil¹. Die Analysen (C, H, S) waren in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den angegebenen Summenformeln. Bezüglich NMR-Spektren siehe Tabellen 2 und 3.

Umsetzung des 4-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-thiopyran-2-thions 1 I bzw. 2-Mercapto-4H-thiopyran-4-ons 1 II mit aliphatischen Aldehyden

1. 1,74 g **1 I** bzw. **1 II** werden in 30 ml Ethanol mit der angegebenen Menge des betreffenden Aldehyds 4 h am Ölbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fallen entweder die Thiopyrano-bis-thiopyran-4,6-dione **2 a—c** kristallin an, ansonsten wird der Ansatz auf -30°C abgekühlt, wobei Kristallisation eintritt.

a) 0,30 g Paraformaldehyd; Ausb.: 1,4 g **2 a**; farblose Rhomben aus 2-Propanol, Fp. $207,5^{\circ}$; $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3$; IR: 1650 s, 1545 s.

b) 0,44 g Acetaldehyd; -30°C ; Ausb.: 0,8 g **2 b**; farblose Nadeln aus 2-Propanol, Fp. 184° ; $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_3$; IR: 1655 s, 1550 s.

c) 0,58 g Propionaldehyd; Ausb.: 0,9 g **2 c**; farblose Rhomben aus 2-Propanol, Fp. 170° ; $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_3$; IR: 1655 s, 1550 s.

Aus den Filtraten nach **2 b**, **2 c** können die Spiroverbindungen **3 b**, **3 c** durch säulenchromatographische Trennung isoliert werden. Hierzu dampft man das Filtrat zur Trockne ein, bringt den Rückstand auf eine Kieselgelsäure auf und

Tabelle 2. NMR-Spektren von **2 a—c** (vgl. Fig. 1)

	2 a	2 b	2 c
$\text{CH}_{3(a,a')}$ } $\text{CH}_{3(b,b')}$ }	1,43 s	1,45 s + 1,48 s	1,45 s + 1,48 s
$\text{H}_{(c,c')}$ } $\text{H}_{(d,d')}$ }	2,72 s	2,63 d; $J = 17$ 2,82 d; $J = 17$	2,66 d; $J = 17$ 2,80 d; $J = 17$
$\text{H}_{(f)}$ } $R_{(e)} = \text{H}$ }	3,52 s	4,83 q; $J = 7$	4,85 t; $J = 7$
$R_{(e)} = \text{CH}_3$		1,04 d; $J = 7$	
$R_{(e)} = \text{C}_2\text{H}_5$			0,92 t; $J = 7 + 1,45$ (verdeckt)

Tabelle 3. *NMR-Spektren von 3b, c (vgl. Fig. 2)*

	3b	3c	
$R_{(a)} = \text{CH}_3$	1,05 d; $J = 7$		
$R_{(a)} = \text{C}_2\text{H}_5$		0,79 t; $J = 7 + 1,60 - 2,20$ m	
$R_{(b)} = \text{CH}_3$	1,55 d; $J = 7$		
$R_{(b)} = \text{C}_2\text{H}_5$		0,97 t; $J = 7 + 1,60 - 2,20$ m	
$\text{CH}_3^{(c)}$	} 1,36 s + 1,40 s +	} 1,34 s + 1,38 s + 1,43 s	
$\text{CH}_3^{(d)}$			1,43 s + 1,47 s
$\text{CH}_3^{(e)}$			
$\text{H}_{(f)}$	2,41 d; $J = 13$	2,39 d; $J = 13$	
$\text{H}_{(g)}$	3,44 d; $J = 13$	2,52 d; $J = 13$	
$\text{H}_{(h)}$	2,63; $J = 15$	} 2,69 s	
$\text{H}_{(i)}$	2,76; $J = 15$		
$\text{H}_{(j)}$	4,15 q oder 4,65 q; $J = 7$	4,45 dd oder 3,98 dd; $J = 10 + J = 3$	
$\text{H}_{(k)}$	4,65 q oder 4,15 q; $J = 7$	3,98 dd oder 4,45 dd; $J = 10 + J = 3$	

eluiert die Spirokörper **3** — die als rot gefärbte Verbindung leicht zu erkennen sind — mit Tetrachlorkohlenstoff.

Ausb.: 0,2 g **3b** bzw. 0,25 g **3c**.

2. 1,74 g **1I** bzw. **1II** werden in 30 ml Chloroform unter Zusatz von 2 Tropfen Piperidin und der angegebenen Menge des betreffenden Aldehyds 5 h am Ölbad auf 50 °C erhitzt. Anschließend dampft man die Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne ein und bringt die Thiopyrano-bis-thiopyran-4,6-dione **2a—c** durch Behandeln mit Essigester zur Kristallisation:—

a) 0,45 g Paraformaldehyd; Ausb.: 0,9 g **2a**.

b) 0,66 g Acetaldehyd; Ausb.: 0,5 g **2b**.

c) 0,87 g Propionaldehyd; Ausb.: 0,7 g **2c**.

Aus den Filtraten nach **2b**, **2c** können die Spiroverbindungen **3b**, **3c** analog wie unter 1. beschrieben gewonnen werden.

Ausb.: 0,15 g **3b** bzw. 0,19 g **3c**.

3. 1,74 g **1I** bzw. **1II** werden in 30 ml des betreffenden Aldehyds 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz im Vakuum am Rotavapor zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und wie unter 1. werden die Spiroverbindungen **3** unter Verwendung einer Kieselgelsäure isoliert.

a) Acetaldehyd; Ausb.: 1,5 g **3b**; rote Nadeln aus Heptan, Fp. 154°; $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}_4$; IR: 1710 s, 1630 s, 1505 s, 1210 m.

b) Propionaldehyd; Ausb.: 1,4 g **3c**; rote Prismen aus Hexan, Fp. 161°; $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{S}_4$; IR: 1705 s, 1625 s, 1505 s, 1210 m.

4. Zu einer Lösung von 1,74 g **1I** bzw. **1II** in 80 ml Benzol wird der angegebene Aldehyd beigefügt bzw. zugetropft und der Ansatz 5 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Isopropanol durchgerieben, wobei Kristallisation eintritt. Das so erhaltene Kristallisat wird auf eine Kieselgelsäure

aufgebracht und die Spiroverbindungen **3** wie unter 1. mit Tetrachlorkohlenstoff eluiert.

- a) 0,3 g Paraformaldehyd*.
- b) 0,44 g Acetaldehyd; Ausb.: 1,2 g **3 b**.
- c) 0,58 g Propionaldehyd; Ausb.: 1,1 g **3 c**.

* Die Spiroverbindung **3 a** kann hier nur im Gemisch mit einer Substanz, deren Struktur noch nicht geklärt ist, erhalten werden. Die Trennung der beiden Verbindungen ist bislang erfolglos geblieben; das Vorhandensein der Spiroverbindung **3 a** ist auf Grund der charakteristischen Rotfärbung der Spiroverbindungen **3** wahrscheinlich.

Literatur

- ¹ Schweiger K., Monatsh. Chem. **111**, 1175 (1980); **113**, 1283 (1982); **114**, 317 (1983); **114**, 581 (1983).
- ² Vorländer P., Z. Analyt. Chem. **77**, 241 (1929); **77**, 245 (1929).
- ³ Schweiger K., Fuchsgruber A., in Vorbereitung.
- ⁴ Germain G., Main P., Woolfson M. M., Acta Cryst. **A 27**, 368 (1971).
- ⁵ Sheldrick G. M., SHELX 76, a program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England.
- ⁶ Stewart G. M., The XRAY System-Version of 1976. TR 466, CSS, University of Maryland, USA.
- ⁷ Zigeuner G., Schweiger K., Fuchsgruber A., Monatsh. Chem. **112**, 187 (1981).
- ⁸ Schweiger K., Zigeuner G., in Vorbereitung.