

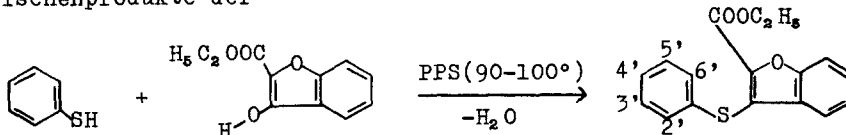
Synthese von 1-Thiochromonen
(Thiochromon-(2',3' : 3,2)-benzofurane)

F. Bossert

Pharmazeutisch-wissenschaftliches Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld

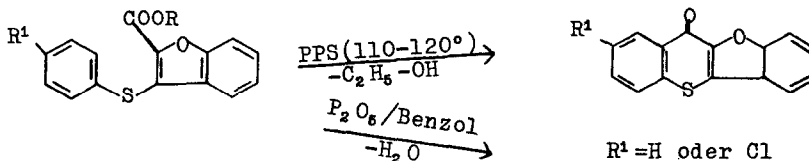
(Received in Germany 8 July 1968; received in UK for publication 11 July 1968)

Bei der Umsetzung von Thiophenolen mit Cumaranon-3-carbonsäureäthylestern in Polyphosphorsäure bei 90-100° werden mit den 3-Phenylthio-benzofuran-2-carbonsäureäthylestern (Beispiel 1) Zwischenprodukte der



Beispiel 1

Thiochromonsynthese ⁽¹⁾ erhalten, die sich durch nochmaliges Erhitzen in Polyphosphorsäure auf 110-120° (Beispiel 2, R=C₂H₅; R¹=H oder Cl) oder über die Carbonsäure (Beispiel 2, R=H) durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorpentoxyd in Thiochromon-(2',3' : 3,2)-benzofurane überführen lassen.



Beispiel 2

Man gibt 0,1 Mol Thiophenol und 0,12 Mol Cumaranon-3-carbonsäureäthylester zu ca. 350 g Polyphosphorsäure von 70-80°, erhitzt noch 1-2 Stunden auf 90-100° und gibt das Gemisch auf Eis. Die nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen teilweise in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Ester werden aus Alkoholen umkristallisiert.

Es wurden dargestellt :

3-Phenylthiobenzofuran-2-carbonsäureäthylester, Fp.94-95°
(Methanol),

3-Phenylthiobenzofuran-2-carbonsäure, Fp.172-174° (Methanol)
(aus dem Ester durch 1 stdgs. Kochen mit Alkohol/verd.NaOH).

3-(4'-Chlorphenylthio)-benzofuran-2-carbonsäureäthylester,
Fp.118-120° (Alkohol), Carbonsäure: Fp. 207-209°,

3-(2'-Methoxy-5'-methylphenylthio)-benzofuran-2-carbonsäure-
äthylester, Fp. 101-103° (Methanol). Carbonsäure: Fp. 193-194°
(Alkohol),

3-(2'-Methyl-5'-acetaminophenylthio)-benzofuran-2-carbonsäu-
re-äthylester, Fp. 196-198° (Alkohol).

Zur Darstellung des Thiochromon-(2',3' : 3,2)-benzofurans
(Beispiel 2, R¹=H) erhitzt man 10 g 3-Phenylthiobenzofuran-2-
carbonsäureäthylester in 300 g Polyphosphorsäure über Nacht auf
110°, gießt auf Eis, saugt ab und erhält aus Methanol 5-6 g grün-
grauer Kristalle vom Fp. 205-209°. Nach Sublimation i.Vak. hell-
gelbe Kristalle vom Fp. 209-210°.

Die gleiche Verbindung (Fp. 209-211°/Benzol) wird neben Aus-
gangsprodukt auch durch 4 stdgs. Erhitzen von 5 g Carbonsäure
(Fp. 174°) mit 30 g Phosphorpentoxid in 150 ccm Benzol erhalten.

Der Fp. des 6'-Chlorthiochromon-(2',3' : 2,3)-benzofurans
(Beispiel 2, R¹=Cl) liegt bei 272-274° (Benzol).

Analysen, sowie IR- und NMR-Spektren der Verbindungen liegen
vor.

Literatur

(1) F. Bossert, Liebigs Ann. Chem. 680, 40-51 (1964)