

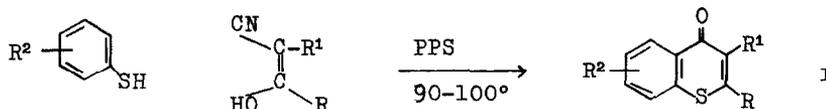
Synthese von 1-Thiochromonen

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)

In einer früheren Mitteilung ⁽¹⁾ war über eine neue Thiochromonsynthese berichtet worden, welche darin besteht, daß man Thiophenole mit freier o-Stellung mit β -Ketocarbonsäureestern in Gegenwart von Polyphosphorsäure zur Umsetzung bringt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde nun gefunden, daß man gleichfalls Thiochromone erhält, wenn man Thiophenole mit β -Ketocarbonsäurenitrilen (α -Cyanketonen) an Stelle von β -Ketocarbonsäureestern in Polyphosphorsäure kondensiert. So wurden aus Thiophenol und α -Methylacetessigsäurenitril



das 2,3-Dimethylthiochromon (I, R und R¹=CH₃; R²=H) Fp.110° (Ligroin),

aus Thiophenol und Benzoylacetonitril

das 2-Phenylthiochromon (Beispiel 1, R=C₆H₅; R¹ und R²=H), Fp. 125° (Alkohol),

aus Thiophenol und α -Phenylacetessigsäurenitril das 2-Methyl-3-phenylthiochromon (Beispiel 1, R=CH₃; R¹=C₆H₅; R²=H), Fp.125° (Methanol),

aus 4-Chlorthiophenol und α -Phenylacetessigsäurenitril das 2-Methyl-3-phenyl-6-chlorthiochromon (Beispiel 1, R=CH₃; R¹=C₆H₅; R²=Cl), Fp. 138° (Alkohol)

und aus Thiosalicylsäuremethylester und α -Phenylacetessigsäurenitril das 2-Methyl-3-phenyl-8-carbomethoxythiochromon (Beispiel 1, R=CH₃; R¹=C₆H₅; R²=COOCH₃), Fp. 168° (Alkohol) erhalten.

Man gibt 0,1 Mol Thiophenol und 0,12-0,14 Mol β -Ketocarbonsäurenitril unter Rühren zu ca. 450 g Polyphosphorsäure von 70-80°, erhitzt bis zur Beendigung der Reaktion (es genügen im allge-

meinen 2-3 Stunden) auf 90-100° I.T. und gießt das Reaktionsprodukt auf Eis. Die nach dem Absaugen in bis zu 90 %iger Ausbeute erhaltenen Rohprodukte werden durch Umkristallisieren aus Methanol, Aethanol oder Benzol gereinigt.

Die genannten Verbindungen stimmen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften mit schon bekannten, mit β -Ketocarbonsäureestern synthetisierten Thiochromonen überein.

Literatur

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