

REAKTIONEN VON β -CHLORVINYLALEHYDEN—II¹

SYNTHESEN VON 2-FORMYLMETHYLEN-2H-THIOPYRANEN UND VORSTUFEN AUS β -CHLORVINYLALEHYDEN

M. WEISSENFELS und M. PULST²

Aus der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig DDR 701 Leipzig

(Received in Germany 5 June 1972; Received in the UK for publication 21 June 1972)

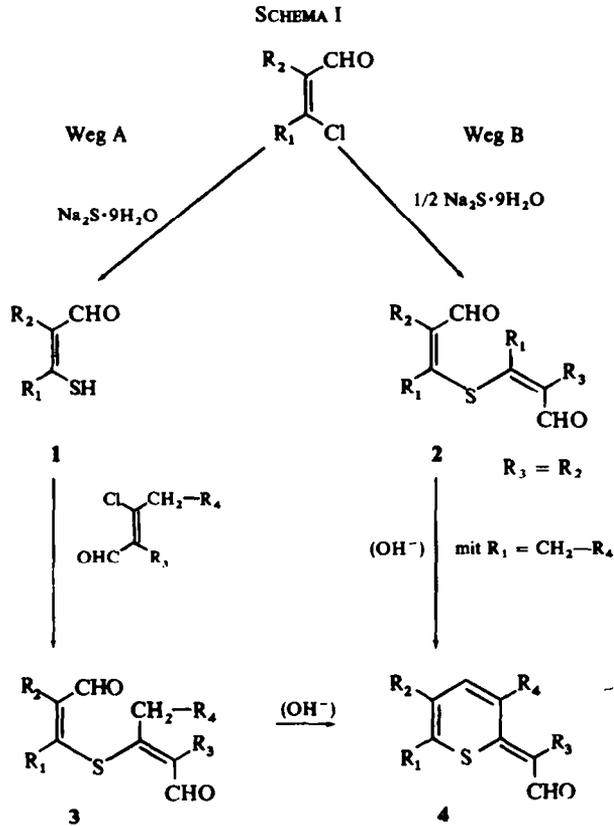
Zusammenfassung— Alkyl- oder arylsubstituierte β -Chlorvinylaldehyde reagieren mit Natriumsulfid zu substituierten β -Mercaptoacroleinen **1** bzw. symmetrischen Bis-(β -formylvinyl)-sulfiden **2**. Aus Verbindungen des Typs **1** und β -Chloracroleinen mit β -ständiger CH_3 - oder CH_2 -Gruppe entstehen unsymmetrische Bis-(β -formylvinyl)-sulfide **3**, die unter den Bedingungen der Aldolreaktion zu 2-Formylmethylen-2H-thiopyranen **4** cyclisieren. In gleicher Weise reagieren symmetrische Bis-(β -formylvinyl)-sulfide **2**, die in α -Position CH_3 - oder CH_2 -Gruppen enthalten. Es werden Bedingungen der Synthese sowie wesentliche Eigenschaften der dargestellten Verbindungen beschrieben.

Abstract— Alkyl- or arylsubstituted β -chlorovinylaldehydes react with sodium sulphide to give substituted β -mercaptoacroleines **1** and symmetrical bis-(β -formylvinyl)-sulphides **2**. From reactions of compounds of type **1** and β -chlorovinylaldehydes with a CH_3 or CH_2 group in β -position result in unsymmetrical bis-(β -formylvinyl)-sulphides **3**, which undergo, under conditions of the aldol reaction, alkaline-catalysed cyclisation to 2-formylmethylen-2H-thiopyranes **4**. Similarly symmetrical bis-(β -formylvinyl) sulphides **2**, which have CH_3 or CH_2 groups in α -position, also gave 2-formylmethylen-2H-thiopyranes **4**. Conditions of syntheses and essential properties of the compounds prepared are described.

ÜBER die leichte Substituierbarkeit des Halogenatoms in β -Halogenvinylketonen und -aldehyden durch S-nucleophile Reagenzien wie Thioglycolsäureester, Dithiocarbonsäuren, Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid wurde in der Literatur mehrfach berichtet.³⁻⁸

Erste Ergebnisse unserer Untersuchungen über Umsetzungen von β -Chlorvinylaldehyden mit Natriumsulfid, die unter Chlorsubstitution zu verschiedenen Schwefelverbindungen führten, sind ebenfalls bereits an anderer Stelle beschrieben.⁹ Eingehendere Untersuchungen zeigen nun, dass auf diesem Wege die interessanten, bis dahin noch unbekanntesten substituierten 2-Formylmethylen-2H-thiopyrane zahlreich und in guten bis befriedigenden Ausbeuten zugänglich sind. Schema I zeigt die Synthesemöglichkeiten dieser Verbindungsklasse aus substituierten β -Chloracroleinen und Natriumsulfid auf zwei Wegen, wobei die Zwischenprodukte **1**, **2** und **3** im allgemeinen abgefangen und in Substanz isoliert werden können.

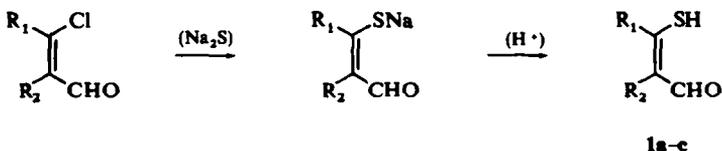
Der Weg A zur Synthese von 2-Formylmethylen-2H-thiopyranen **4** verläuft über eine nucleophile Substitution des Chloratoms im substituierten β -Chloracrolein zu einem substituierten β -Mercaptoacrolein **1**. Mit einem für die folgende Kondensationsreaktion geeigneten β - CH_3 - bzw. $-\text{CH}_2$ -substituierten β -Chloracrolein erfolgt die weitere Umsetzung zu unsymmetrischen Thioäthern **3**, die durch Einwirkung von Kalilauge zu **4** cyclisiert werden können. Dieser Reaktionsweg kann dadurch



abgekürzt werden, dass auf die Isolierung der unsymmetrischen Bis-(β -formylvinyl)-sulfide 3 verzichtet wird. Auf diese Weise wurden die Verbindungen 4a sowie 4d-g (Tabelle 3) dargestellt.

Der Weg B führt entsprechend Schema I primär über symmetrische Bis-(β -formylvinyl)-sulfide 2, die aus β - CH_3 - oder $-\text{CH}_2$ -substituierten β -Chloracroleinen und Natriumsulfid zugänglich sind und im zweiten Schritt analog Weg A zu 4 umgesetzt werden. Auch bei Weg B kann auf die Isolierung der Zwischenprodukte (Sulfide 2) verzichtet werden. Damit sind die Thiopyrane 4h-j (Tabelle 3) durch ein "Eintopfverfahren" zugänglich.

Substituierte β -Mercaptoacroleine 1. Während sich die alkylsubstituierten Vertreter des Typs 1 als instabile rote Öle erwiesen, die nicht analysenrein erhalten werden konnten, gelang es durch den Einsatz zweifach arylsubstituierter β -Chloracroleine die kristallinen, stabilen, farblosen bis hellgelben Verbindungen 1a-c zu erhalten:



Verbdg.	R ₁	R ₂
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
1b	(p)CH ₃ O—C ₆ H ₄	(p)CH ₃ O—C ₆ H ₄
1c	(p)CH ₃ —C ₆ H ₄	C ₆ H ₅

Die Umsetzung des entsprechenden β -Chloracroleins mit Na₂S·9H₂O erfolgt im Molverhältnis 1:1,2 in Methanol als Lösungsmittel, wobei zunächst in Lösung Natriummercaptide entstehen, die durch Säuren in die fest ausfallenden β -Mercaptoacroleine umgewandelt werden. 1a–c eignen sich sehr gut zur Darstellung verschiedenster Thioäther, von denen hier nur die cyclisierbaren Vertreter 3a–d aufgeführt sind. Über Bildung und Reaktionen weitere Thioäther sowie über Struktur und allgemeine Eigenschaften der β -Mercaptoacroleine wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Symmetrische Bis-(β -formylvinyl)-sulfide 2. Bei Einwirkung von Na₂S·9H₂O auf β -Chloracroleine im Molverhältnis 1:2 in Methanol oder Wasser bilden sich symmetrische Sulfide 2, die in Form gelber Kristalle isoliert werden können (2a–f). In wässriger Lösung kann mit einem Überschuss Natriumsulfid gearbeitet werden (bis Molverhältnis 1:1), da bei dieser heterogenen Reaktion vorrangig Sulfide 2 gebildet werden; die dabei zu erwartenden Mercaptoverbindungen vom Typ 1 entstehen nur in geringen Mengen. Die Trennung von 1 und 2 ist leicht möglich, da die in wässrig-alkalischem Milieu schwerlöslichen Sulfide ausfallen, die Mercaptoverbindungen hingegen als Natriumsalze in Lösung bleiben.

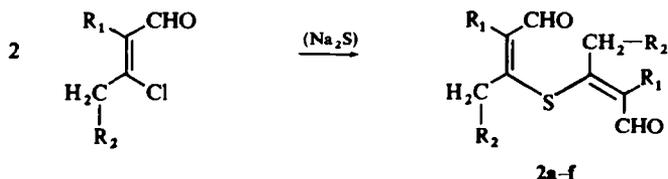


TABELLE I

Verbdg.	R ₁	R ₂	Schmp. °	Ausb. (%)
2a	—	—(CH ₂) ₂ —	74–75°	72
2b	—	—(CH ₂) ₃ —	139–140°	77
2c	—	—(CH ₂) ₄ —	106–107°	79
2d	—	—(CH ₂) ₅ —	117–118°	65
2e	CH ₃	H	49–51°	50
2f	C ₆ H ₅	H	158–159°	73

Die Sulfide 2b, 2e und 2f cyclisieren in Gegenwart von Natriumhydroxyd in Methanol zu kristallinen Thiopyranen 4h–j (Tabelle 3). Aus 2a und 2c entstanden rote, ölige Verbindungen, die nicht analysenrein isoliert werden konnten. Die Cyclisierung von 2d unter Bildung des Thiopyranringes gelang trotz verschärfter Reaktionsbedingungen nicht; das Ausbleiben dieser Reaktion wurde auch an der Verbindung 3d beobachtet.

Unsymmetrische Bis-(β -formylvinyl)-sulfide 3. Zur Darstellung unsymmetrischer cyclisierbarer Thioäther **3** eignete sich besonders das zweifach phenylsubstituierte β -Mercaptoacrolein **1a**, dessen Umsetzung in methanolisch-alkalischer Lösung mit verschiedenen substituierten β -Chloracroleinen die Verbindungen **3a-d** entstehen liess. Letztere kristallisierten als hellgelbe Substanzen im Verlaufe der Umsetzung aus der Reaktionsmischung aus.

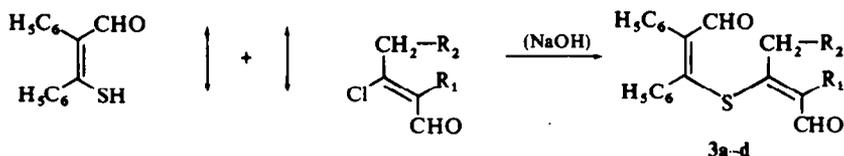
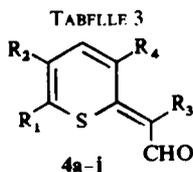


TABELLE 2

Verbdg.	R ₁	R ₂	Schmp.	Ausb. (%)
3a		—(CH ₂) ₃ —	156–158°	48
3b		—(CH ₂) ₄ —	124–125°	52
3c	C ₆ H ₅ —CH ₂	H	154–155°	72
3d	CH ₃	CH ₃	108–109°	60

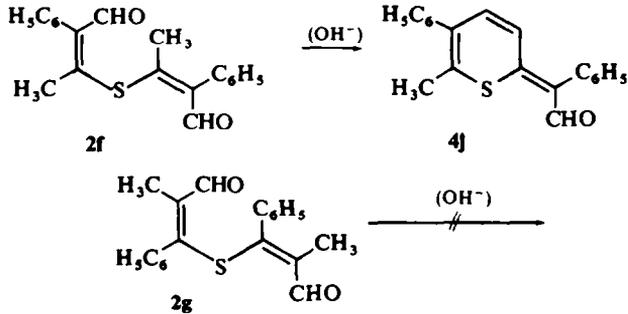
Die Sulfide **3a-c** konnten unter stark alkalischen Bedingungen in Alkohol als Lösungsmittel intramolekular zu den tiefroten Thiopyranderivaten **4a-c** cyclisiert werden, die als relativ hochschmelzende Substanzen beim Abkühlen der Reaktionslösungen auskristallisieren (Tabelle 3). Wie schon erwähnt, schlugen alle Cyclisierungsversuche bei **3d** fehl.

Substituierte 2-Formylmethylen-2H-thiopyrane 4. Die auf verschiedenen Wegen entsprechend Schema I dargestellten substituierten 2-Formylmethylen-2H-thiopyrane **4a-j** sind in Tabelle 3 zusammengestellt.



Verbdg.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Schmp.
4a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₃ —		174–175°
4b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —		163–164°
4c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ —CH ₂	H	128–129°
4d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H	148–149°
4e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	202–203°
4f	(<i>p</i>)CH ₃ —C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	H	195–197°
4g	(<i>p</i>)CH ₃ O—C ₆ H ₄	(<i>p</i>)CH ₃ O—C ₆ H ₄	CH ₃	H	208–209°
4h		—(CH ₂) ₄ —		—(CH ₂) ₃ —	87–88°
4i	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	75–76°
4j	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	144–145°

Ein wesentlicher Hinweis auf die Richtigkeit unserer Vorstellungen über die Bildung der Thiopyranderivate durch intramolekulare Cyclisierung der intermediär entstehenden bzw. isolierten Thioäther war der Vergleich der Reaktivitäten der aus α -Phenyl- β -chlorcrotonaldehyd und α -Methyl- β -chlorzimaldehyd erhaltenen symmetrischen Thioäther **2f** und **2g**:



Während **2f** glatt in **4j** überführt werden konnte, schlugen Versuche zur Cyclisierung von **2g**, die auch unter verschärften Bedingungen vorgenommen wurden, fehl. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die strukturellen Voraussetzungen zum Ringschluss nicht gegeben waren; aus diesem Grund wurde **2g** nicht in der Tabelle 1 aufgeführt. Das unerwartete Ausbleiben der Cyclisierung von **2d** und **3d**, bei denen alle Voraussetzungen dafür gegeben sind, muss wahrscheinlich auf sterische Faktoren bzw. auf die gewählten Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden.

Zur Struktursicherung und Charakterisierung der dargestellten 2-Formylmethylene-2*H*-thiopyrane wurden die Mikroanalysenwerte, die IR-, UV- und Massenspektren herangezogen. Tabelle 4 enthält die charakteristischen UV-Absorptionsbanden und die entsprechenden Extinktionen der Verbindungen **4a-j** in Alkohol.

Die in KBr aufgenommenen IR-Spektren von **4a-j** weisen zwischen 1620 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} die für mehrfach konjugierte CO-Bindungen typischen Banden auf. Bei der massenspektrometrischen Fragmentierung trat als charakteristisches Bruchstück der 2-Formylmethylene-2*H*-thiopyrane die Formylgruppe (M-29) in Erscheinung.

TABELLE 4
(λ in nm)

Verbdg.	λ_1	lg ϵ	λ_2	lg ϵ	λ_3	lg ϵ	λ_4	lg ϵ
4a	462	3.82	368	3.90	296	3.77	243	4.22
4b	465	3.93	371	3.95	290	3.84	255	4.22
4c	450	3.95	365	4.20	300	3.74	250	4.18
4d	440	3.93	366	4.28	293	3.76	248	4.17
4e	465	4.07	368	4.11	305	3.67	253	4.22
4f	442	3.95	368	4.26	300	3.75	249	4.36
4g	447	4.01	370	4.34	288	3.99	248	4.26
4h	462	4.04	342	3.80	—	—	254	3.94
4i	430	3.98	348	4.09	—	—	248	3.87
4j	458	4.09	353	4.06	—	—	264	3.93

Für die Verbindungen **4a–e** wurde unter anderem auch die Bildung des Thiobenzoylkations *m/e* 121 sowie für **4f** und **4g** die Bildung *p*-substituierter Thiobenzoylkationen beobachtet. Die ermittelten Molekulargewichte bestätigten die berechneten Werte.

Die dargestellten 2-Formylmethyl-2*H*-thiopyrane erwiesen sich erwartungsgemäss als schwache Basen, die mit starken Säuren Salze bilden. So ergaben zum Beispiel **4a**, **4b** und **4i** mit 70%-iger Perchlorsäure in Eisessig isolierbare, beständige Perchlorate. Weitere Untersuchungen über Salzbildungs- und Alkylierungsreaktionen sowie über Kondensationsreaktionen der 2-Formylmethyl-2*H*-thiopyrane mit Carbonylreagenzien und CH-aciden Verbindungen sind im Gange und werden an anderer Stelle beschrieben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf einem "BOETIUS-Mikroheiztisch" ermittelt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer "UR 20" des VEB Carl-Zeiss-Jena von KBr-Presslingen angefertigt. Für die Aufnahme der UV-Spektren stand ein "Beckmann DK-2A" zur Verfügung. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer "MI 1311" bzw. mit einem Spektrometer vom Typ "CH6 Varian Mat" aufgenommen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der β -Mercaptoacroleine **1a–c**

1 Mol β -Chloracrolein wird langsam unter Rühren in die heisse Lösung von 1:3 Mol $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml Methanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde unter Rückfluss gekocht und anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die Mercaptoverbindung in fester Form ab.

α -Mercapto- α' -formylstilben **1a**. Aus 137 g (0.57M) α -Chlor- α' -formylstilben und 208 g (0.86M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 400 ml Methanol. Ausb.: 124 g (91%); Schmp.: 122–124° (blassbraune Kristalle aus Petroläther/Benzol); IR: 2500 cm^{-1} (SH), 1650 cm^{-1} (CO) ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{OS}$ (240.34), Ber.: C, 74.96; H, 5.03; S, 13.34; Gef.: C, 74.59; H, 4.89; S, 13.40%); MG: 240 (massenspektrometrisch).

α -Mercapto- α' -formyl-4,4'-dimethoxystilben **1b**. Aus 6 g (0.02M) α -Chlor- α' -formyl-4,4'-dimethoxystilben und 5.8 g (0.024M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 40 ml Methanol. Ausb.: 4.5 g (75%); Schmp.: 139–141° (hellgelbe Kristalle aus CCl_4); IR: 2565 cm^{-1} (SH), 1660 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (300.39), Ber.: C, 67.97; H, 5.37; S, 10.68; Gef.: C, 68.41; H, 5.29; S, 10.62%).

α -Mercapto- α' -formyl-4-methylstilben **1c**. Aus 40 g (0.16M) α -Chlor- α' -formyl-4-methylstilben und 58 g (0.24M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Äthanol und 50 ml Wasser. Ausb.: 24 g (60%); Schmp.: 109–111° (farblose Kristalle durch Sublimation im Vakuum); IR: 2550 cm^{-1} (SH), 1660 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{OS}$ (254.36) Ber.: C, 75.55; H, 5.55; S, 12.61. Gef.: C, 74.99; H, 5.34; S, 12.48%).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der symmetrischen Sulfide **2a–f**

Entsprechend der Reaktivität der β -Chloracroleine setzt man 1 Mol dieser Verbindungen mit 0.5 bis 1 Mol $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Wasser, Methanol bzw. dem Gemisch der beiden Lösungsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen um. Nach der für jede Verbindung in der speziellen Vorschrift angegebenen Reaktionszeit kann das Produkt entweder durch Abdekantieren des Lösungsmittels oder durch Absaugen der gebildeten Kristalle isoliert und anschliessend durch Umkristallisation gereinigt werden.

Bis-(2-formyl-cyclopenten-1-yl)-sulfid **2a**. Aus 6.5 g (0.05M) 1-Chlor-2-formyl-cyclopenten-1 und 6 g (0.025 M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Wasser bei intensiver Rührung bei 30° (3 Stunden). Ausb.: 4 g (72%); Schmp.: 74–75° (gelbe Kristalle aus Petroläther); IR: 1675 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (222.31) Ber.: C, 64.83; H, 6.35; S, 14.42; Gef.: C, 64.70; H, 6.30; S, 14.49%).

Bis-(2-formyl-cyclohexen-1-yl)-sulfid **2b**. Aus 24 g (0.17M) 1-Chlor-2-formyl-cyclohexen-1 und 40 g (0.17M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser bei intensiver Rührung bei 30° (4 Stunden). Ausb.: 16 g (77%); Schmp.: 139–140° (hellgelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1670 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (250.36) Ber.: C, 67.16; H, 7.25; S, 12.81. Gef.: C, 67.25; H, 7.15; S, 12.82%); MG: 250 (massenspektrometrisch).

Bis-(2-formyl-cyclohepten-1-yl)-sulfid **2c**. Aus 8 g (0.05M) 1-Chlor-2-formyl-cyclohepten-1 und 6 g (0.025M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einem Gemisch von 15 ml Wasser und 15 ml Methanol unter Rührung bei 25° (2 Stunden). Ausb.: 5.5 g (79%); Schmp.: 106–107° (gelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1660 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (278.43) Ber.: C, 69.02; H, 7.97; S, 11.52. Gef.: C, 69.54; H, 8.00; S, 11.61%).

Bis-2-(formyl-cycloocten-1-yl)-sulfid 2d. Aus 8.7 g (0.05M) 1-Chlor-2-formyl-cycloocten-1 und 6 g (0.025M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Methanol 15 Minuten unter Rückfluss. Ausb.: 5 g (65%); Schmp.: 117–118° (hellgelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1660 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ (306.47) Ber: C, 70.55; H, 8.55; S, 10.46. Gef: C, 70.73; H, 8.75; S, 10.27%).

Bis-(α,β -dimethyl- β -formyl-vinyl)-sulfid 2e. Aus 24 g (0.2M) α -Methyl- β -chlorcrotonaldehyd und 24 g (0.1M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser bei intensiver Rührung bei 40° (2 Stunden). Aufarbeitung: Reaktionsgemisch mit Äther extrahieren, die Ätherphase mehrfach mit 2n HCl ausschütteln (dadurch wird bereits gebildetes Thiopyran entfernt) und anschliessend wie üblich aufarbeiten. Ausb.: 10 g (50%); Schmp.: 49–51° (gelbe Kristalle aus Petroläther/Äther); IR: 1680 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (198.29) Ber: C, 60.57; H, 7.12; S, 16.17. Gef: C, 60.48; H, 6.87; S, 16.40%).

Bis-(α -methyl- β -formyl- β -phenyl-vinyl)-sulfid 2f. Aus 14 g (0.077M) α -Phenyl- β -chlorcrotonaldehyd und 9 g (0.038M) $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Wasser bei intensiver Rührung bei 30° (8 Stunden). Ausb.: 9 g (73%); Schmp.: 158–159° (gelbe Kristalle aus Petroläther/ CHCl_3); IR: 1680 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (322.43) Ber: C, 74.50; H, 5.63; S, 9.95. Gef: C, 73.92; H, 5.83; S, 10.38%).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der unsymmetrischen Sulfide 3a–d

1 Mol **1a** wird mit der äquimolaren Menge KOH, NaOH oder K_2CO_3 in Methanol bzw. Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat mit 1 Mol eines β -Chloracroleins versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 15–60 Minuten bei 30–60° wird das Gemisch aufgearbeitet und das Produkt isoliert.

(α,β -Diphenyl- β -formyl-vinyl)-(2-formyl-cyclohexen-1-yl)-sulfid **3a.** Aus 11 g (0.046M) **1a**, 1.85 g (0.046M) NaOH und 6.6 g (0.046M) 1-Chlor-2-formyl-cyclohexen-1 in 50 ml Methanol 20 Minuten unter Rückfluss. Ausb.: 7.7 g (48%); Schmp.: 156–158° (gelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1660 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (348.47) Ber: C, 75.83; H, 5.79; S, 9.20. Gef: C, 75.78; H, 6.14; S, 9.12%).

(α,β -Diphenyl- β -formyl-vinyl)-(2-formyl-cyclohepten-1-yl)-sulfid **3b.** Aus 32 g (0.13M) **1a**, 6 g (0.15M) NaOH und 21 g (0.13M) 1-Chlor-2-formyl-cyclohepten-1 in 100 ml Wasser bei intensiver Rührung bei 30° (1 Stunde). Ausb.: 25 g (52%); Schmp.: 124–125° (gelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1665 cm^{-1} und 1685 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (362.50) Ber: C, 76.21; H, 6.12; S, 8.85. Gef: C, 75.87; H, 6.37; S, 9.01%).

(α,β -Diphenyl- β -formyl-vinyl)-(α -methyl- β -formyl- β -benzyl-vinyl)-sulfid **3c.** Aus 8.4 g (0.035M) **1a**, 2 g (0.035M) KOH und 6.8 g (0.035M) α -Benzyl- β -chlorcrotonaldehyd in 50 ml Methanol bei 50° (1 Stunde). Ausb.: 10 g (72%); Schmp.: 154–155° (gelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1660 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ (398.53) Ber: C, 78.36; H, 5.56; S, 8.05. Gef: C, 78.05; H, 5.23; S, 8.55%); MG: 398 (massenspektrometrisch).

(α,β -Diphenyl- β -formyl-vinyl)-(α -äthyl- β -formyl- β -methyl-vinyl)-sulfid **3d.** Aus 12 g (0.05M) **1a**, 7 g (0.05M) K_2CO_3 und 6.6 g (0.05M).

α -Methyl- β -chlor- β -äthylacrolein in 50 ml Methanol bei 50° (15 Minuten). Ausb.: 10 g (60%); Schmp.: 108–109° (gelbe Kristalle aus Alkohol); IR: 1665 cm^{-1} (CO). ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (336.46) Ber: C, 74.97; H, 5.99; S, 9.53. Gef: C, 75.26; H, 5.94; S, 9.53%); MG: 336 (massenspektrometrisch).

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der 2-Formylmethylene-2H-thiopyrane 4a–j

A. Aus β -Chloracroleinen und $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ("Eintopfverfahren"). 1 Mol β -Chloracrolein wird mit vom Lösungsmittel abhängiger Menge $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ längere Zeit bei 20° intensiv gerührt. Bei Verwendung von Wasser kann ein Überschuss an Natriumsulfid eingesetzt werden (Heterogenreaktion). Bei homogener Reaktionsführung (in Methanol) ist der Einsatz von 0.5 Mol Natriumsulfid vorteilhaft. Die gebildeten Reaktionsprodukte fallen entweder kristallin aus oder sie können mittels Wasser aus der Reaktionslösung ausgefällt werden. Mitunter bilden sich die tiefroten Kristalle erst nach längerem Stehen. Nach dieser Methode wurden die Verbindungen **4a–j** dargestellt.

B. Aus β -Mercaptoacroleinen und β -Chloracroleinen. 1 Mol **1**, 1 Mol K_2CO_3 und Methanol werden bis zur Auflösung von **1** erwärmt, mit 1 Mol β -Chloracrolein versetzt und 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene KCl wird abfiltriert und die Lösung mit 0.1 Mol KOH stark alkalisch gestellt. Anschliessend wird sie 3–6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen kann das kristalline Produkt isoliert werden. Die Darstellung der Verbindungen **4a** sowie **4d–g** erfolgte entsprechend dieser Vorschrift.

C. Aus Sulfiden vom Typ 2 bzw. 3. 1 Mol **2** bzw. **3** wird in methanolischer Lösung 2–15 Stunden mit NaOH unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird die Lösung heiss filtriert und kühlgestellt. Nach einiger Zeit kristallisiert das Produkt aus. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **4b** und **4c** dargestellt.

6,7-Dihydro-2,3-diphenyl-8-formyl-5H-1-benzothiopyran 4a. Nach Methode B aus 11 g (0.046M) **1a**, 7 g

(0.05M) K_2CO_3 und 6.6 g (0.046 M) 1-Chlor-2-formyl-cyclohexen-1 in 50 ml Methanol. Die Lösung wird anschliessend mit 0.26 g (0.0046M) KOH 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Ausb.: 5.7 g (38%); Schmp.: 174–175° (dunkelrote Kristalle aus Alkohol); IR: 1620 cm^{-1} (CO). ($C_{22}H_{18}OS$ (330.45) Ber: C, 79.96; H, 5.49; S, 9.70. Gef: C, 79.90; H, 5.47; S, 9.64%); MG: 330 (massenspektrometrisch).

5,6,7,8-Tetrahydro-2,3-diphenyl-9-formyl-cyclohepta(e)-1-thiopyran **4b**. Nach Methode C aus 7.2 g (0.02M) **3b** und 0.32 g (0.008M) NaOH in 50 ml Methanol 3 Stunden unter Rückfluss. Ausb.: 3.1 g (45%); Schmp.: 163–164° (rote Kristalle aus Alkohol); IR: 1620 cm^{-1} (CO). ($C_{23}H_{20}OS$ (344.48) Ber: C, 80.19; H, 5.85; S, 9.31. Gef: C, 79.97; H, 6.00; S, 9.60%); MG: 344 (massenspektrometrisch).

2-(α -Formyl- β -phenyl- α -thyliden)-5,6-diphenyl-2H-thiopyran **4c**. Nach Methode C aus 10 g (0.025M) **3c** und 0.16 g (0.004M) NaOH in 50 ml Methanol 15 Stunden unter Rückfluss. Ausb.: 5 g (53%); Schmp.: 128–129° (hellrote Kristalle aus Alkohol); IR: 1630 cm^{-1} (CO). ($C_{26}H_{20}OS$ (380.52) Ber: C, 83.98; H, 5.42; S, 8.62. Gef: C, 83.63; H, 5.63; S, 8.47%); MG: 380 (massenspektrometrisch).

2-(α -Formyl- α -thyliden)-5,6-diphenyl-2H-thiopyran **4d**. Nach Methode B aus 12 g (0.05M) **1a**, 7 g (0.05M) K_2CO_3 und 5.9 g (0.05M) α -Methyl- β -chlorcrotonaldehyd in 50 ml Methanol. Anschliessend wird die Lösung mit 0.26 g (0.004M) KOH 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Ausb.: 3.2 g (21%); Schmp.: 148–149° (rote Kristalle aus Alkohol); IR: 1640 cm^{-1} (CO). ($C_{20}H_{16}OS$ (304.41) Ber: C, 78.91; H, 5.30; S, 10.53. Gef: C, 79.63; H, 5.44; S, 10.74%); MG: 304 (massenspektrometrisch).

2-(α -Formyl-benzyliden)-5,6-diphenyl-2H-thiopyran **4e**. Nach Methode B aus 6 g (0.025M) **1a**, 3.5 g (0.025M) K_2CO_3 und 4.5 g (0.025M) α -Phenyl- β -chlorcrotonaldehyd in 50 ml Methanol. Die Lösung wird mit 0.14 g (0.0025M) KOH 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Ausb.: 3.1 g (34%); Schmp.: 202–203° (rote Kristalle aus Alkohol); IR: 1630 cm^{-1} (CO). ($C_{25}H_{18}OS$ (366.49) Ber: C, 81.93; H, 4.95; S, 8.75. Gef: C, 81.78; H, 4.80; S, 9.27%); MG: 366 (massenspektrometrisch)!

2-(α -Formyl- α -thyliden)-5-phenyl-6-(p)tolyl-2H-thiopyran **4f**. Nach Methode B aus 7.1 g (0.028M) **1c**, 3.9 g (0.028M) K_2CO_3 und 3.3 g (0.028M) α -Methyl- β -chlorcrotonaldehyd in 30 ml Methanol. Die Lösung wird anschliessend mit 0.17 g (0.003M) KOH 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Ausb.: 2 g (23%); Schmp.: 195–197° (rote Kristalle aus Alkohol); IR: 1630 cm^{-1} (CO). ($C_{21}H_{18}OS$ (318.44) Ber: C, 79.21; H, 5.70; S, 10.07. Gef: C, 79.18; H, 5.95; S, 10.41%); MG: 318 (massenspektrometrisch).

2-(α -Formyl- α -thyliden)-5,6-di-(p)methoxyphenyl-2H-thiopyran **4g**. Nach Methode B aus 5.1 g (0.017M) **1b**, 2.5 g (0.018 M) K_2CO_3 und 2 g (0.017M) α -Methyl- β -chlorcrotonaldehyd in 30 ml Methanol. Anschliessend wird die Lösung mit 0.1 g (0.002M) KOH 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Ausb.: 2 g (32%); Schmp.: 208–209° (rote Kristalle aus Methanol); IR: 1630 cm^{-1} (CO); ($C_{22}H_{20}O_3S$ (364.47) Ber: C, 72.50; H, 5.53; S, 8.80. Gef: C, 72.12; H, 5.21; S, 9.45%).

1,2,5,6,7,8-Hexahydro-4-formyl-3H-isothioxanthen **4h**. Nach Methode A aus 40 g (0.28M) 1-Chlor-2-formyl-cyclohexen-1 und 100 g (0.4M) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in einer Lösung von 100 ml Wasser und 150 ml Dioxan 20 Stunden unter Rühren bei 20°. Ausb.: 20 g (62%) nach 50 Stunden Stehen bei 10°; Schmp.: 87–88° (tiefrote Kristalle aus Petroläther); IR: 1620 cm^{-1} (CO). ($C_{14}H_{16}OS$ (232.35) Ber: C, 72.37; H, 6.94; S, 13.80. Gef: C, 72.02; H, 6.91; S, 14.35%); MG: 232 (massenspektrometrisch).

2-(α -Formyl- α -thyliden)-5,6-dimethyl-2H-thiopyran **4l**. Nach Methode A aus 23.6 g (0.2M) α -Methyl- β -chlorcrotonaldehyd und 40 g (0.17M) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 200 ml Methanol 4 Stunden unter Rühren bei 20°. Ausb.: 16.5 g (92%) durch Ausfällen mit 800 ml Wasser; Schmp.: 75–76° (rote Nadeln aus Petroläther/Äther); IR: 1640 cm^{-1} (CO). ($C_{10}H_{12}OS$ (180.27) Ber: C, 66.63; H, 6.71; S, 17.79. Gef: C, 66.50; H, 6.50; S, 17.90%).

2-(α -Formyl-benzyliden)-5-phenyl-6-methyl-2H-thiopyran **4j**. Nach Methode A aus 9 g (0.05M) α -Phenyl- β -chlorcrotonaldehyd und 6 g (0.025 M) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 50 ml Methanol 7 Stunden unter Rühren bei 20°. Ausb.: 2.5 g (33%); Schmp.: 144–145° (rote Kristalle aus Alkohol); IR: 1630 cm^{-1} (CO). ($C_{20}H_{16}OS$ (304.41) Ber: C, 78.91; H, 5.30; S, 10.53. Gef: C, 78.51; H, 4.99; S, 10.37%).

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 M. Weissenfels, H. Schurig und G. Hühsam, *Chem. Ber.* **100**, 584 (1967)
- 2 aus der Dissertation M. Pulst, Karl-Marx-Universität Leipzig (1969)
- 3 H. Fiesselmann, *Angew. Chem.* **72**, 573 (1960)
- 4 S. Hauptmann, M. Weissenfels, M. Scholz, E. M. Werner, H. J. Köhler und J. Weisflog, *Tetrahedron Letters* 1317 (1968)
- 5 R. Mayer und S. Scheithauer, *Z. Chem.* **9**, 59 (1969)

- ⁶ J. Schmitt, J. P. Panouse, A. Hallot, P. J. Cornu, H. Pluchet und P. Comoy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2753 (1964)
- ⁷ U. Schmidt und F. Geiger, *Liebigs Ann.* **664**, 168 (1963)
- ⁸ L. Beyer und J. Peschel, *Z. Chem.* **8**, 426 (1968)
- ⁹ M. Weissenfels und M. Pulst, *Tetrahedron Letters* 3045 (1968)