

Synthese neuer, 3-substituierter 2H-Thiopyran-Derivate via [4+2]-Cycloaddition mittels acceptorsubstituierter Enaminothione

Ulrike Dietrich, Andreas Feindt, Manfred Pulst und Manfred Weißenfels

Leipzig, Universität, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Organische Chemie

Dieter Greif

Zittau, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Sozialwesen, Fachbereich Mathematik/Naturwissenschaften

Wei Cao

Shanghai (China), Institut für Organische Chemie, Chinesische Akademie der Wissenschaften

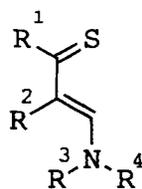
Eingegangen am 29. September bzw. 1. Dezember 1993

Synthesis of New 3-Substituted 2H-Thiopyran Derivatives via [4+2] Cycloaddition Reactions using Acceptor Substituted Enaminothiones

Abstract. 3- and 4-Nitro acetophenones as well as 3- and 4-trifluoromethyl acetophenones react with POCl_3/DMF (Vilsmeier reagent) to give dimethyliminium perchlorates **1a-d** after addition of perchloric acid to the reaction mixture. Substitution of the chloro atom in **1** by using sodium sulfide nonahydrate occurs under mild conditions (in case of nitro compounds at -5°C) leading to enaminothiones **2a-d**. Reactions with acrolein and methylvinylketone in refluxing benzene give exclusively 2H-thiopyran derivatives **4a-h**,

which were isolated in good yields after spontaneous fast elimination of dimethylamine. In contrast, the introduction of 1-nitro-2-phenylethene as the dienophile allows stepwise reaction to give stable adducts **3k** and **3l**, respectively, and also **3m** under mild conditions (reaction at room temperature). ^1H n.m.r. spectroscopic data as well as the elimination of dimethylamine to **4k-m** permit the elucidation of the structure of adducts **3k-m**.

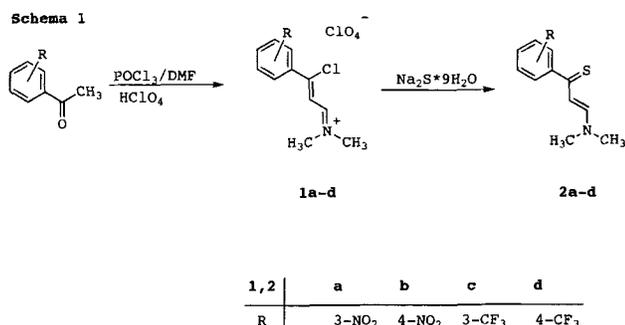
2H-Thiopyranderivate mit charakteristischen funktionellen Gruppen in 3-Position sind unter Verwendung einseitig acceptorsubstituierter Olefine wie Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methylvinylketon oder auch 1-Nitro-2-phenylethen in großer Breite durch [4+2]-Cycloadditionsreaktionen zugänglich gemacht worden [1–3]. Die dazu als Heterodiene eingesetzten Enaminothione sind als relativ elektronenreiche Verbindungen aufzufassen, die eine Cyclisierungsreaktion vom Typ der Heterodien-Diels-Alder-Reaktion begünstigen sollten. Bemerkenswert ist die ausgeprägte Regioselektivität der Umsetzungen, die ausschließlich Produkte mit einer Acceptorgruppe in 3-Position des 2H-Thiopyransystems liefern. Die Reaktionen werden daher als orbitalkontrollierte Diels-Alder-Reaktionen aufgefaßt [4]. Die eingesetzten Enaminothione der allgemeinen Formel **I** sind in der Mehrzahl der untersuchten Reaktionen Verbindungen mit $\text{R}^1 = \text{Phenyl}$ bzw. donorsubstituierten Phenyl-Resten, $\text{R}^2 = \text{H}$ bzw. Phenyl und $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Methyl}$.



Über die Verwendung von acceptorsubstituierten Enaminothionen ($\text{R}^1 = \text{Acc-C}_6\text{H}_4$ -) wurde bisher nicht publiziert. Wir untersuchten deshalb die Darstellung von Substanzen des Typs **I** und ihre Umsetzung mit einseitig acceptorsubstituierten Olefinen, wobei R^1 3- und 4-Nitro- sowie 3- und 4-Trifluormethylphenylreste darstellen.

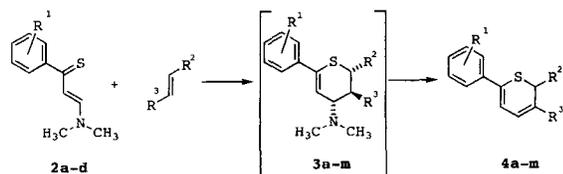
Als Edukte für die zu durchlaufenden Synthesewege wurden 3- und 4-Nitroacetophenon sowie 3- und 4-Trifluormethylacetophenon verwendet, die der

Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion unterworfen wurden. Unter Ausschluß von Hydrolysebedingungen konnten nach Zugabe von 70%iger Perchlorsäure die kristallinen, entsprechend substituierten 3-Chlorpropenyliden-dimethyliminiumperchlorate **1a-d** erhalten werden. Die anschließende nucleophile Substitution mit Natriumsulfidnonahydrat [5] ermöglichte die Darstellung der tiefroten, bisher nicht beschriebenen Enaminothione **2a-d**¹⁾ (Schema 1):



Ringschlußreaktionen von **2a-d** wurden mit Acrolein, Methylvinylketon und 1-Nitro-2-phenylethen untersucht. Die Umsetzungen mit den beiden erstgenannten Dienophilen liefen problemlos beim Erwärmen der Reaktanden in Benzol oder Ethanol unter relativ rascher Eliminierung von Dimethylamin ab, wobei die 2H-Thiopyranderivate **4a-h** erhalten wurden (Schema 2). Die intermediär gebildeten Addukte **3** konnten dabei nicht isoliert werden.

Bei der Umsetzung der Enaminothione **2a-d** mit 1-Nitro-2-phenylethen als Dienophil in siedendem Benzol wurden differenziertere Ergebnisse erhalten. So blieb die Cyclisierungsreaktion im Falle der Enaminothione **2b** und **2c** auf der Stufe der Zwischenprodukte **3k, l** stehen, während die Cycloaddition mit den Enaminothionen **2a** und **2d** unter spontaner Eliminierung von Dimethylamin direkt zum 2H-Thiopyransystem **4** führte. Bei weiteren Untersuchungen gelang es, bei Raumtemperatur auch das Additionsprodukt **3m** zu erhalten, so daß die Vermutung naheliegt, daß die Additionsprodukte **3**



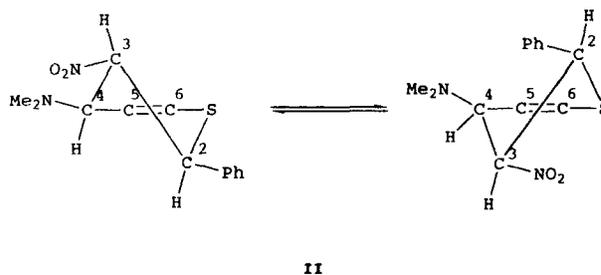
3,4	R ¹	R ²	R ³	3,4	R ¹	R ²	R ³	3,4	R ¹	R ²	R ³
a	3-NO ₂	H	CHO	e	3-NO ₂	H	COCH ₃	i	3-NO ₂	Ph	NO ₂
b	4-NO ₂	H	CHO	f	4-NO ₂	H	COCH ₃	k	4-NO ₂	Ph	NO ₂
c	3-CF ₃	H	CHO	g	3-CF ₃	H	COCH ₃	l	3-CF ₃	Ph	NO ₂
d	4-CF ₃	H	CHO	h	4-CF ₃	H	COCH ₃	m	4-CF ₃	Ph	NO ₂

¹⁾ Verb. **2b** wurde bereits früher auf anderem Wege dargestellt [6].

in Abhängigkeit vom Substituentenmuster unterschiedliche Stabilitäten aufweisen.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen konnte die Struktur der als Zwischenprodukte erhaltenen 4-Dimethylamino-3,4-dihydro-2H-thiopyrane **3k-m** aufgeklärt werden. Bedingt durch die sp²-Hybridisierung der Kohlenstoffatome C-5 und C-6 im 3,4-Dihydro-2H-thiopyransystem befinden sich die Atome C-4, C-5 und C-6 sowie das Schwefelatom in einer Ebene, aus der nur die Kohlenstoffatome C-2 und C-3 herauschwingen können. Daher kann man für dieses System von einer Halbsesselkonformation ausgehen [7].

Aus der Kopplungskonstante J₂₃ mit einem Betrag von 10.9 Hz (Tabelle 1) kann auf eine trans-diaxiale Stellung der Protonen in Position 2 und 3 geschlossen werden. Die Kopplung der Protonen H-3 und H-4 mit einer Konstante von 10.5 Hz zeigt ebenfalls eine trans-diaxiale Stellung der beiden Protonen zueinander. Schließlich weist die kleine Kopplungskonstante von H-4 und H-5 mit 2.6 Hz auf eine quasi-axiale Stellung des Ringprotons H-5 hin [8]. Somit sollten sich Dimethylaminogruppe und das Proton in Position 3 in *cis*-Stellung zueinander befinden (Struktur **II**), was ein Ausbleiben der Amineliminierung erklären würde.



Die 3,4-Dihydro-2H-thiopyrane **3k-m** wurden als farblose bis hellgelbe, kristalline Verbindungen erhalten. Charakteristisch für diese Substanzklasse ist die im Massenspektrometer auftretende Retro-Diels-Alder-Spaltung [8], so daß aus den Massenspektren jeweils nur die Molekülionenpeaks der Edukte ersichtlich waren. Trotz der aus dem ¹H-NMR-Spektrum ermittelten *cis*-Stellung der Abgangsgruppe und des Protons gelang die Eliminierung von Dimethylamin jedoch leicht in essigsaurer Lösung unter Bildung der 2H-Thiopyranderivate **4k-m**. Diese konnten ebenso wie Substanz **4i** und das bereits direkt als Additions-Eliminierungsprodukt erhaltene **4m** als rote Feststoffe bzw. Öle isoliert werden, deren längstwellige Absorption bei etwa 435 nm gemessen werden konnte. Im ¹H-NMR-Spektrum bestätigen die Dubletts der Ringprotonen H-4 und H-5 bei 8.1 und 6.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.2 Hz das Vorliegen des 2H-Thiopyransystems.

Tabelle 1 Spektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen 1–4

Verb.	MS m/z [%]	¹ H-NMR (CDCl ₃) (^a DMSO-d ₆) δ [ppm]
1d	261 (M ⁺ -HClO ₄ , 10) 247 (M ⁺ -ClO ₄ ⁻ , -CH ₃ , 20) 145 (Ph-CF ₃ , 63)	^a 3.75 (s, 3H, CH ₃); 3.84 (s, 3H, CH ₃); 7.99 (m, 2H, Ar.); 8.10 (d, 1H, CH, J = 10 Hz); 8.30 (m, 2H, Ar.); 9.09 (d, 1H, CH, J = 10 Hz)
2d	259 (M ⁺ , 42); 258 (M ⁺ -H, 42); 244 (M ⁺ -CH ₃ , 7); 226 (M ⁺ -SH, 100); 225 (M ⁺ -H ₂ S, 95)	3.06 (s, 3H, CH ₃); 3.33 (s, 3H, CH ₃); 6.52 (d, 1H, CH, J = 10 Hz); 7.57 (m, 2H, Ar.); 7.86 (m, 2H, Ar.); 8.45 (d, 1H, CH, J = 10 Hz)
3m	259 (M ⁺ , 2d, 95); 149 (M ⁺ , 1-Nitro-2- phenylethen)	2.45 (s, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.33 (d, 1H, C ⁴ H, J ₃₄ = 9.2 Hz); 4.87 (d, 1H, C ² H, J ₂₃ = 10.8 Hz); 5.31 (t, 1H, C ³ H, J ₂₃ = 10.8 Hz, J ₃₄ = 9.2 Hz); 6.14 (s, 1H, C ⁵ H, J ₄₅ = 0 Hz); 7.36–7.63 (m, 9H, Ar.)
4d	270 (M ⁺ , 40); 241 (M ⁺ -CHO, 100); 171 (M ⁺ -CHO, -CF ₃ , 15)	3.73 (s, 2H, CH ₂); 6.79 (d, 1H, C ⁵ H, J = 6.3 Hz); 7.01 (d, 1H, C ⁴ H, J = 6.3 Hz); 7.70 (bs, 4H, Ar.); 9.62 (s, 1H, CHO)
4h	284 (M ⁺ , 35); 241 (M ⁺ - COCH ₃ , 100); 171 (M ⁺ - CF ₃ , -COCH ₃)	2.42 (s, 3H, COCH ₃); 3.74 (s, 2H, CH ₂); 6.75 (d, 1H, C ⁵ H; J = 6.5 Hz); 7.15 (d, 1H, C ⁴ H, J = 6.5 Hz); 7.69 (bs, 4H, Ar.) 8.30 (d, 2H, Ar., J = 8.8 Hz)
4m	363 (M ⁺ , 5); 317 (M ⁺ - NO ₂ , 100); 247 (M ⁺ -NO ₂ , -CF ₃ , 3); 171 (M ⁺ -CF ₃ , -NO ₂ , -Ph, 5)	5.73 (s, 1H, C ² H); 6.72 (d, 1H, C ⁵ H, J = 7 Hz); 7.31 (bs, 5H, Ph); 7.65 (bs, 4H, Ar.); 8.01 (d, 1H, C ⁴ H, J = 7 Hz)

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die Elementaranalysen wurden an einem CHN-O-Rapid-Analyser der Firma Heareus angefertigt. Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte an einem Beckmann DU 650 Spektrophotometer, die IR-Spektren wurden am Specord M-80 der Firma Carl-Zeiss-Jena angefertigt. Die NMR-Spektren wurden an einem Varian „Gemini 200“ aufgenommen. Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem VG 12-250 der Firma Masslab bzw. einem Varian-MAT CH-6 bei 70 eV und 200°C Ionenquellentemperatur durchgeführt.

Synthese der 3-Chlor-2-propeniminiumperchlorate (1a–d) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 0.4 mol abs. DMF tropft man unter Rühren, Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 0.2 mol POCl₃ so zu, daß die Reaktionstemperatur 5°C nicht übersteigt. Anschließend läßt man 1 h bei Raumtemperatur nachrühren. Dann wird die Reaktionsmischung auf etwa 50°C erwärmt und 0.1 mol des entsprechenden Acetophenons werden portionsweise zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur nicht über 70°C ansteigen sollte. Man läßt über Nacht ausreagieren. Die eventuell zu Kristallbrei erstarrte Masse wird in ca. 400 ml eiskal-

tes Methanol eingerührt, dann werden portionsweise 25 ml 70%ige Perchlorsäure zugesetzt. Man saugt ab und wäscht mit Ether/Methanol (2:1) und Ether.

3-Chlor-3-(3-nitrophenyl)-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (1a)

Ausbeute: 87 %; Fp. 178–180°C (Acetonitril/Ethanol)
IR (KBr): $\nu = 1668 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); 1540 und 1360 cm^{-1} (NO₂)
C₁₁H₁₂Cl₂N₂O₆ Ber.: C 38.93 H 3.57 N 8.26 Cl 20.94
(339.13) Gef.: C 38.93 H 3.62 N 8.46 Cl 21.35

3-Chlor-3-(4-nitrophenyl)-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (1b)

Ausbeute: 66 %; Fp. 215–218°C (Ethanol), Lit. [9] 220–221°C (Acetonitril)

3-Chlor-3-(3-trifluormethylphenyl)-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (1c)

Ausbeute: 74 %; Fp. 173–176°C (Essigsäure)
IR (KBr): $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); 1330 cm^{-1} (CF₃)
C₁₂H₁₂Cl₂F₃NO₄ Ber.: C 39.80 H 3.34 N 3.87
(362.12) Gef.: C 39.43 H 3.36 N 3.84

3-Chlor-3-(4-trifluormethylphenyl)-prop-2-en-1-yliden-dimethyliminium-perchlorat (1d)

Ausbeute: 70 %; Fp. 227–235 °C (Essigsäure)
 IR (KBr): $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=N); 1330 cm^{-1} (CF₃)
 C₁₂H₁₂Cl₂F₃NO₄ Ber.: C 39.80 H 3.34 N 3.87 Cl 19.57 (362.12) Gef.: C 39.63 H 3.53 N 3.91 Cl 19.48

**Synthese der Enaminothione (2a–d)
(Allgemeine Arbeitsvorschrift)**

Variante A: Zu einer Lösung von 0.015 mol Natriumsulfidnonahydrat in 10 ml Methanol tropft man unter Rühren und Eiskühlung 0.01 mol 3-Chlor-2-propeniminiumperchlorat gelöst in 15 ml DMF, wobei die Temperatur –5 °C nicht übersteigen sollte. Dann läßt man 30 min unter Kühlung nachrühren, anschließend noch 30 min bei Raumtemperatur. Man trennt die ausgefallenen Feststoffe ab, verdünnt das Filtrat mit der doppelten Menge Eiswasser und läßt eine Stunde stehen. Das ausgefallene Enaminothion wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Variante B: 0.015 mol 3-Chlor-2-propeniminiumperchlorat werden in 8 ml DMF gelöst und auf 50 °C erwärmt. Diese Lösung gibt man portionsweise zu einer 50 °C warmen Lösung von 0.02 mol Natriumsulfidnonahydrat in 13 ml Methanol. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung kurz zum Sieden. Man läßt noch 30 min bei Raumtemperatur rühren, gießt die Reaktionsmischung anschließend in 1 l Wasser und läßt eine Stunde stehen. Das ausgefallene Enaminothion wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

3-N,N-Dimethylamino-1-(3-nitrophenyl)-prop-2-en-1-thion (2a)

nach Variante A; Ausbeute: 89 %; Fp. 144–146 °C (Methanol)
 IR (KBr): $\nu = 1125 \text{ cm}^{-1}$ (C=S); 1605 cm^{-1} (C=C), 1348 und 1530 cm^{-1} (NO₂)
 UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 272 nm (4.23); 435 nm (4.15)
 C₁₁H₁₂N₂O₂S Ber.: C 55.91 H 5.12 N 11.86 S 13.57 (236.29) Gef.: C 54.92 H 5.07 N 12.21 S 13.12

3-N,N-Dimethylamino-1-(4-nitrophenyl)-prop-2-en-1-thion (2b)

nach Variante A; Ausbeute: 81 %; Fp. 133–136 °C (Methanol), Lit. [6] 142 °C (Dichlormethan/Petroleum)

3-N,N-Dimethylamino-1-(3-trifluormethylphenyl)-prop-2-en-1-thion (2c)

nach Variante B; Ausbeute: 74 %; Fp. 125–127 °C (Essigsäureethylester)
 IR (KBr): $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ (C=C); 1330 cm^{-1} (CF₃)
 UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 431 nm (3.96)
 C₁₂H₁₂F₃NS Ber.: C 55.59 H 4.66 N 5.40 (259.28) Gef.: C 55.10 H 4.71 N 5.26

3-N,N-Dimethylamino-1-(4-trifluormethylphenyl)-prop-2-en-1-thion (2d)

nach Variante B; Ausbeute: 79 %; Fp.: 90–91 °C (Ethanol)
 IR (KBr): $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$ (C=C); 1330 cm^{-1} (CF₃)
 UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 282 nm (4.09); 400 nm (4.14); 435 nm (4.20)
 C₁₂H₁₂F₃NS Ber.: C 55.58 H 4.66 N 5.40 S 12.37 (259.28) Gef.: C 55.70 H 5.04 N 5.50 S 12.45

Synthese der 4-Amino-3,4-dihydro-2H-thiopyranderivate (3k–m)**(Allgemeine Arbeitsvorschrift)**

5 mmol Enaminothion werden in 30 ml absolutem Benzol gelöst und 8 mmol 1-Nitro-2-phenylethen zugegeben. Je nach Reaktivität erwärmt man 0.5 h zum Sieden (**3k**, **l**) oder rührt bei Raumtemperatur (**3m**). Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen der Reaktionslösung und wird durch Umkristallisation gereinigt.

4-Dimethylamino-3-nitro-6-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (3k)

Ausbeute: 70 %; Fp. 140–142 °C (Ethanol)
 IR (KBr): $\nu = 1550$ und 1340 cm^{-1} (NO₂)
 UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 309 nm (3.82); 430 nm (4.15)
 C₁₉H₁₉N₃O₄S Ber.: C 59.20 H 4.97 N 10.90 S 8.22 (385.45) Gef.: C 58.72 H 5.04 N 10.48 S 8.56

4-Dimethylamino-3-nitro-6-(3-trifluormethylphenyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (3l)

Ausbeute: 57 %; Fp. 135–137 °C (Ethanol)
 IR (KBr): $\nu = 1550$ und 1350 cm^{-1} (NO₂); 1330 cm^{-1} (CF₃)
 UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 264 nm (3.54); 306 nm (4.19)
 C₂₀H₁₉F₃N₂O₂S Ber.: C 57.27 H 4.79 N 7.07 (408.43) Gef.: C 58.06 H 4.74 N 6.70

4-Dimethylamino-3-nitro-6-(4-trifluormethylphenyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (3m)

Ausbeute: 62 %; Fp. 138–140 °C (Ethanol)
 IR (KBr): $\nu = 1510$ und 1350 cm^{-1} (NO₂); 1330 cm^{-1} (CF₃)
 UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 302 nm (4.10); 399 nm (3.83); 431 nm (3.87)
 C₂₀H₁₉F₃N₂O₂S Ber.: C 57.27 H 4.79 N 7.07 (408.43) Gef.: C 57.14 H 4.83 N 7.11

**Synthese der 2H-Thiopyranderivate (4a–m)
(allgemeine Arbeitsvorschrift)**

Variante A: 5 mmol Enaminothion werden in 30 ml absolutem Benzol gelöst und mit 8 mmol der dienophilen Komponente versetzt. In Abhängigkeit von der Reaktivität des Dienophils erwärmt man 0.5–2 h unter Rückfluß (DC-Kontrolle), wobei Dimethylamin entweicht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen und im Trockeneis zur Kristallisation gebracht. Das Produkt wird abgetrennt und durch Umkristallisation gereinigt.

Variante B: Wie Variante A, nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung etwas eingengt und über eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben. Als Elutionsmittel dient Benzol. Die Produktfraktion wird bis zur Trockne eingengt, in Methanol aufgenommen und im Trockeneis kristallisiert.

Variante C: 5 mmol 3,4-Dihydro-2H-thiopyran werden in 10 ml Essigsäure erwärmt, bis eine Rotfärbung der Lösung eintritt. Anschließend wird mit 20 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 20 ml Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt durch Umkristallisation gereinigt.

3-Formyl-6-(3-nitrophenyl)-2H-thiopyran (4a)

nach Variante B; Ausbeute: 72 % Fp. 133–135°C (Essigsäureethylester)

IR (KBr): $\nu = 1653 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1520 und 1353 cm^{-1} (NO₂)

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 263 nm (4.20); 406 nm (3.94)

C₁₂H₉NO₃S Ber.: C 58.29 H 3.67 N 5.67 S 12.96

(247.27) Gef.: C 58.21 H 3.80 N 5.71 S 13.36

3-Formyl-6-(4-nitrophenyl)-2H-thiopyran (4b)

nach Variante B; nur als Kondensationsprodukt mit Cyanessigsäureethylester isoliert; Fp. 175–176°C (Ethanol)

C₁₇H₁₄N₂O₄S Ber.: C 59.64 H 4.12 N 8.18 S 9.37

(342.37) Gef.: C 58.71 H 4.20 N 7.62 S 10.04

3-Formyl-6-(3-trifluormethylphenyl)-2H-thiopyran (4c)

nach Variante B; Ausbeute: 54 %; oranges Öl

IR (Film): $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1330 cm^{-1} (CF₃)

UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 320 nm (3.59); 375 nm (3.95)

3-Formyl-6-(4-trifluormethylphenyl)-2H-thiopyran (4d)

nach Variante B; Ausbeute: 80 %; Fp. 57–59°C (Methanol)

IR (KBr): $\nu = 1665 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1330 cm^{-1} (CF₃)

UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (3.94); 280 nm (4.01);

406 nm (3.91)

C₁₃H₉F₃OS Ber.: C 57.77 H 3.35 S 11.86

(270.27) Gef.: C 57.27 H 3.49 S 11.52

3-Acetyl-6-(3-nitrophenyl)-2H-thiopyran (4e)

nach Variante A; Ausbeute: 61 %; Fp. 101–102°C (Ethanol)

IR (KBr): $\nu = 1665 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1520 und 1350 cm^{-1} (NO₂)

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (4.17); 400 nm (3.93)

C₁₃H₁₁NO₃S Ber.: C 59.76 H 4.24 N 5.36 S 12.27

(261.30) Gef.: C 59.81 H 4.31 N 5.48 S 12.66

3-Acetyl-6-(4-nitrophenyl)-2H-thiopyran (4f)

nach Variante A; Ausbeute: 38 %; Fp. 148–149.5°C (Methanol)

IR (KBr): $\nu = 1645 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1510 und 1340 cm^{-1} (NO₂)

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 291 nm (4.07); 414 nm (3.96)

C₁₃H₁₁NO₃S Ber.: C 59.76 H 4.24 N 5.36 S 12.27

(261.30) Gef.: C 59.71 H 4.55 N 5.31 S 12.56

3-Acetyl-6-(3-trifluormethylphenyl)-2H-thiopyran (4g)

nach Variante B; Ausbeute: 49 %; oranges Öl

IR (Film): $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1330 cm^{-1} (CF₃)

UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 315 nm (3.59); 385 nm (3.83)

3-Acetyl-6-(4-trifluormethylphenyl)-2H-thiopyran (4h)

nach Variante B; Ausbeute 82 %; Fp. 60–63°C (n-Hexan)

IR (KBr): $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); 1330 cm^{-1} (CF₃)

UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 202 nm (4.20); 263 nm (3.92);

282 nm (3.99); 400 nm (3.88)

C₁₄H₁₁F₃OS Ber.: C 59.14 H 3.90 S 11.27

(284.30) Gef.: C 58.52 H 4.07 S 11.53

3-Nitro-6-(3-nitrophenyl)-2-phenyl-2H-thiopyran (4i)

nach Variante B; Ausbeute 39 %; Fp. 155–157°C (Petrol-ether/Essigsäureethylester)

IR (KBr): $\nu = 1520$ und 1350 cm^{-1} (NO₂); 1495 und 1310 cm^{-1} (NO₂)

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 435 nm (3.89)

C₁₇H₁₂N₂O₄S Ber.: C 59.99 H 3.56 N 8.23 S 9.42

(340.35) Gef.: C 59.88 H 3.81 N 8.16 S 9.87

3-Nitro-6-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-2H-thiopyran (4k)

nach Variante C; Ausbeute: 70 %; Fp. 137–139°C (Essigester)

IR (KBr): $\nu = 1340$ und 1510 cm^{-1} (NO₂)

UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 310 nm (3.83); 435 nm (4.27)

C₁₇H₁₂N₂O₄S Ber.: C 59.99 H 3.56 N 8.23 S 9.42

(340.35) Gef.: C 59.89 H 3.69 N 8.40 S 9.35

3-Nitro-6-(3-trifluormethylphenyl)-2-phenyl-2H-thiopyran (4l)

nach Variante C; Ausbeute 85 %; rotes Öl

IR (KBr): $\nu = 1375$ und 1550 cm^{-1} (NO₂); 1330 cm^{-1} (CF₃)

UV/VIS (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 310 nm (3.87); 435 nm (4.15)

3-Nitro-6-(4-trifluormethylphenyl)-2-phenyl-2H-thiopyran (4m)

nach Variante B bzw. C; Ausbeute 47 % bzw. 72 %; Fp. 120–121°C (Methanol)

IR (KBr): $\nu = 1490$ und 1315 cm^{-1} (NO₂)

UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (3.46); 301 nm (3.60);

436 nm (3.44)

C₁₈H₁₂F₃NO₂S Ber.: C 59.50 H 3.33 N 3.85 S 8.82

(363.36) Gef.: C 60.39 H 3.66 N 4.36 S 9.27

Literatur

- [1] J. P. Meslin, J. P. Pradere, H. Quiniou, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 1195
- [2] H. Quiniou, Phosphorus Sulfur **1981**, Vol. 10, 1
- [3] D. Greif, M. Pulst, M. Weißenfels, Synthesis **1987**, 456
- [4] J. Sauer, R. Sustmann, Angew. Chem. **92** (1980) 773
- [5] M. Pulst, D. Greif, E. Kleinpeter, Z. Chem. **28** (1988) 345
- [6] J. B. Rasmussen, R. Shabana, S.-O. Lawesson, Tetrahedron **38** (1982) 1705
- [7] H. H. Lau, Angew. Chem. **73** (1961) 423
- [8] P. D. Baruah, S. Mukherjee, M. P. Mahajan, Tetrahedron **46** (1990) 1951
- [9] A. Holy, J. Krupicka, Z. Arnold, Coll. Czech. Chem. Commun. **30** (1965) 4127

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. M. Weißenfels

Universität Leipzig

Fakultät für Chemie und Mineralogie

Institut für Organische Chemie

Talstr. 35

D-04103 Leipzig