

Die Synthese von 2*H*-Thiopyranen aus β -Thioxoaldehyden

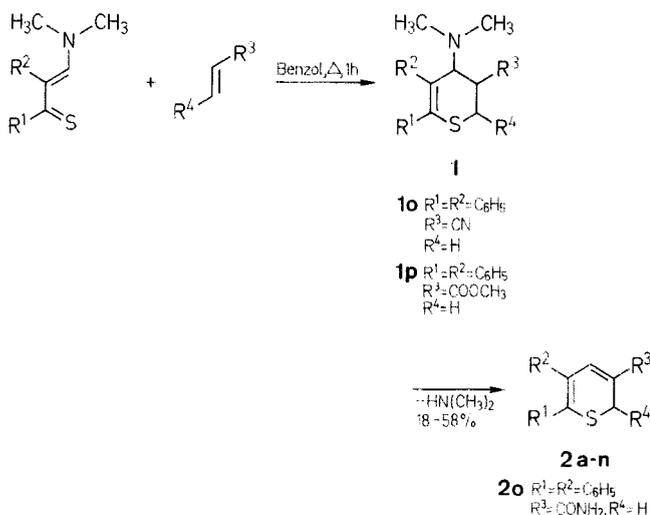
D. Greif,* M. Pulst, M. Weißenfels

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-7010 Leipzig, Talstraße 35, German Democratic Republic

The Synthesis of 2*H*-Thiopyranes from β -Thioxoaldehydes

[4+2]-Cycloaddition reactions between enaminothioketones and activated alkenes, which are described by Quiniou et al.,¹⁻⁴ usually require relatively harsh reaction conditions, and produce the title compounds only in moderate yields. Much better results can be achieved by a new synthesis of 3-acyl-2*H*-thiopyranes starting with dicyclohexylammonium salts of monothio- β -dicarbonyl compounds and unsaturated aldehydes or ketones. The mechanism of this new reaction is characterized by Michael addition followed by an aldol reaction.

Durch [4+2]-Cycloadditionsreaktionen von Enaminothioketonen als Heterodienkomponente und aktivierten Olefinen als Dienophile können über entsprechende 4-Dialkylamino-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrane durch nachfolgende Amin-Eliminierung in 3-Position funktionell substituierte 2*H*-Thiopyrane dargestellt werden¹⁻⁴. Wir haben die von Quiniou et al. untersuchten Cyclisierungen mit monosubstituierten Alkenen aufgegriffen und bezüglich ihrer Optimierung und Erweiterung des Substituentenmusters untersucht. Zur Synthese substituierter 2*H*-Thiopyrane wurden zunächst unterschiedliche tertiäre Enaminothioketone mit Acrolein, Crotonaldehyd und Zimtaldehyd sowie mit Acrylsäureestern und Acrylnitril in siedendem Benzol umgesetzt.

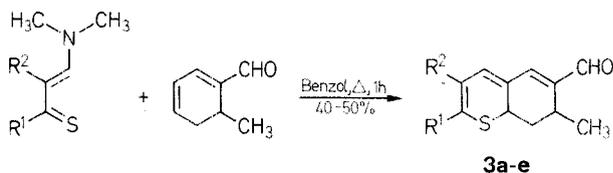


Variante A

Während in den erstgenannten Fällen die desaminierten 2*H*-Thiopyrane **2a–2n** gebildet werden (s. Tabelle), konnten bei der Umsetzung mit Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester die primär gebildeten Additionsprodukte **1o**, **1p** isoliert werden. Aus diesen konnte durch Erhitzen in Alkohol in Gegenwart von Laugen das sekundäre Amin eliminiert werden; hydrolytische Folgereaktionen an der funktionellen Gruppe in der 3-Position des 2*H*-Thiopyran-Systems sind dabei nicht zu vermeiden. So entsteht z. B. bei der Desaminierung aus 3-Cyano-4-dimethylamino-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran (**1o**) das 5,6-Diphenyl-2*H*-thiopyran-3-carbonsäureamid (**2o**).

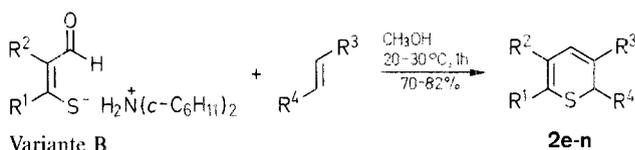
Eine erhebliche Verbesserung der Isolierbarkeit, der Ausbeuten und der Reinigungsmöglichkeiten der Cycloadditions-Eliminierungs-Produkte konnte beim Einsatz des 1,2-diphenylsubstituierten 3-Dimethylamino-prop-2-en-1-thions im Vergleich zum monophenylsubstituierten Enaminothion erzielt werden.

Eine unerwartete Reaktion wurde bei der Cycloaddition mit Crotonaldehyd beobachtet. Neben dem erwarteten 1:1-Cycloaddukt konnte ein Additionsprodukt aus dem entsprechenden Enaminothion und 2,3-Dihydro-2-methyl-benzaldehyd, der aus Crotonaldehyd in Gegenwart von Dimethylamin gebildet wird,⁵ isoliert werden.



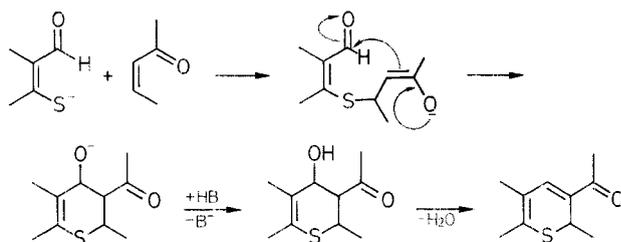
Durch den gezielten Einsatz des 2,3-Dihydro-2-methyl-benzaldehyd konnte diese Nebenreaktion bestätigt und auf weitere Enaminothione übertragen werden. Die Struktur der isolierten 7,8-Dihydro-6-formyl-7-methyl-8a*H*-1-benzothiopyrane **3a–3e** wurde durch Elementaranalyse und spektroskopische Untersuchungen gesichert. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Reaktionen mit Crotonaldehyd verliefen die Versuche zur Cycloaddition von Crotonsäureestern bzw. Crotonsäurenitril mit Enaminothioketonen erfolglos.

Bei der Suche nach optimaleren Methoden zur Herstellung von 2*H*-Thiopyranen gelang uns durch den Einsatz der Salze von β -Thio ketoaldehyden anstelle der Enaminothione eine erhebliche Ausbeuteverbesserung in wesentlich kürzeren Reaktionszeiten. Dabei erwies sich die Verwendung der isolierbaren und präparativ sehr gut handhabbaren Dicyclohexylammonium-Salze gegenüber den *in situ* hergestellten Alkalimercaptiden als am günstigsten.^{6,7}



Variante B

Der Vergleich der Ausbeuten bei der Cycloadditions-Eliminierungs-Reaktion ausgehend von Enaminothioketonen (Variante A) bzw. von Dicyclohexylammonium-mercaptiden (Variante B) beweist die Überlegenheit des Einsatzes der Salze von β -Thioxoaldehyden (s. Tabelle). Der Mechanismus dieser neuen Reaktion kann als Michael-Addition mit anschließender Cyclocondensation formuliert werden.



In einigen Fällen konnten die Cycloadditionsprodukte **4**, die 3-substituierten 4-Hydroxy-3,4-dihydro-2*H*-thiopyrane, isoliert werden. So reagiert das Dicyclohexylammonium-Salz des 4,4'-Dimethoxy- α -formyl- β -mercaptostilben mit Zimtaldehyd bzw. Methylvinylketon unter den oben genannten Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Additionsprodukten **4a** bzw. **4b**.

Tabelle. Substituierte 2H-Thiopyrane aus *tert.* Enaminoketonen (Variante A) bzw. Dicyclohexylammonium-Salzen von β -Thiokeetoaldehyden (Variante B)

Produkt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute (%) Var. A Var. B	Schmp. (°C) (Lösungsmittel) ^a	Summenformel ^b	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) ^d λ_{\max} (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^e δ (ppm)
2a	C ₆ H ₅	H	CHO	C ₆ H ₅	18	89–90 (<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH)	C ₁₈ H ₁₄ OS (278.3)	1650	300 (3.95), 415 (3.91)	5.29 (s, 1H, H-2); 6.70 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-5); 7.01–7.36 (m, 9H _{arom}); 7.54 (m, 2H _{arom}); 9.59 (s, 1H, CHO)
2b	C ₆ H ₅	H	CHO	CH ₃	58	74–75 (CH ₃ OH)	C ₁₃ H ₁₂ OS (216.2)	1650	290 (3.94), 410 (3.97)	1.23 (d, 3H, <i>J</i> = 6.5 Hz, CH ₃); 4.12 (q, 1H, <i>J</i> = 6.5 Hz, H-2); 6.57 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-5); 6.81 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-4); 7.25 (m, 3H _{arom}); 7.5 (m, 2H _{arom}); 9.37 (s, 1H, CHO)
2c	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	CHO	H	20	124–126 (PE 50/80)	C ₁₄ H ₁₅ NOS (245.3)	1600, 1660	455 (4.15)	2.96 (s, 6H, N(CH ₃) ₂); 3.61 (s, 2H, H-2); 6.35 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-5); 6.62 (m, 2H _{arom}); 6.95 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-4); 7.53 (m, 2H _{arom}); 9.54 (s, 1H, CHO)
2d	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	CHO	CH ₃	25	146–148 (PE 80/110)	C ₁₈ H ₁₇ NOS (259.3)	1600, 1660	455 (4.23)	1.18 (d, 3H, <i>J</i> = 8 Hz, CH ₃); 2.94 (s, 6H, N(CH ₃) ₂); 4.13 (q, 1H, <i>J</i> = 8 Hz, H-2); 6.43 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-5); 6.65 (m, 2H _{arom}); 6.93 (d, 1H, <i>J</i> = 7 Hz, H-4); 7.59 (m, 2H _{arom}); 9.46 (s, 1H, CHO)
2e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CHO	H	57	148 (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₈ H ₁₄ OS (278.3)	1660	265 (4.27), 424 (3.77)	3.65 (s, 2H, H-2); 7.11 (m, 11H _{arom}); 9.6 (s, 1H, CHO)
2f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CHO	CH ₃	51	164–165 (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₉ H ₁₆ OS (292.4)	1670	263 (4.26), 418 (3.91)	1.3 (d, 3H, <i>J</i> = 6 Hz, CH ₃); 4.11 (q, 1H, <i>J</i> = 6 Hz, H-2); 7.08 (m, 11H _{arom}); 9.6 (s, 1H, CHO)
2g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CHO	C ₆ H ₅	19	83–85 (PE 50/80)	C ₂₄ H ₁₈ OS (354.4)	1660	264 (4.01), 421 (3.85)	5.4 (s, 1H, H-2); 7.07 (m, 16H _{arom}); 9.65 (s, 1H, CHO)
2h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COCH ₃	H	51	94–95 (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₉ H ₁₆ OS (292.4)	1650	265 (4.23), 413 (3.85)	2.34 (s, 3H, COCH ₃); 3.65 (s, 2H, H-2); 7.09 (m, 10H _{arom}); 7.35 (s, 1H, H-4)
2i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	H	48	142–143 (CH ₃ OH)	C ₂₄ H ₁₈ OS (354.4)	1640	423 (3.92)	3.91 (s, 2H, H-2); 6.98–7.76 (m, 15H _{arom})

Tabelle. (Continued)

Pro- dukt	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute (%) Var. A Var. B	Schmp. (°C) (Lösungs- mittel) ^a	Summenformel ^b	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) ^d λ _{max} (nm) (lg ε)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^e δ (ppm)
2k	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CHO	H	55 74	138–139 (CH ₃ OH)	C ₂₀ H ₁₆ O ₃ S (330.3)	1660	263 (4.17), 296 (4.08), 435 (3.87)	3.61 (s, 2H, H-2); 3.66 (s, 6H, OCH ₃); 6.49–6.69 (m, 4H _{arom}); 6.89–7.17 (m, 5H _{arom}); 9.54 (s, 1H, CHO)
2l	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CHO	CH ₃	50 79	89–90 (CH ₃ OH)	C ₂₁ H ₁₂ O ₃ S (344.3)	1670	262 (4.22), 296 (4.12), 428 (3.98)	1.25 (d, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 3.68 (s, 6H, OCH ₃); 4.13 (q, 1H, J = 7 Hz, H-2); 6.66–6.74 (m, 4H _{arom}); 6.98–7.22 (m, 5H _{arom}); 9.55 (s, 1H, CHO)
2m	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CHO	C ₆ H ₅	40 70	141–142 (CH ₃ OH)	C ₂₆ H ₁₄ O ₃ S (406.4)	1675	265 (4.20), 300 (4.11), 433 (3.91)	3.62 (s, 3H, OCH ₃); 3.66 (s, 3H, OCH ₃); 5.24 (s, 1H, H-2); 6.44–6.76 (m, 6H _{arom}); 6.86–7.36 (m, 7H _{arom}); 9.64 (s, 1H, CHO)
2n	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	COCH ₃	H	51 77	96–97 (CH ₃ OH)	C ₂₁ H ₁₂ O ₃ S (406.4)	1655	263 (4.19), 294 (4.12), 430 (3.95)	2.38 (s, 3H, COCH ₃); 3.64 (s, 2H, H-2); 3.68 (s, 3H, OCH ₃); 3.71 (s, 3H, OCH ₃); 6.57–6.76 (m, 4H _{arom}); 6.97–7.39 (m, 5H _{arom})
3a	C ₆ H ₅	H	–	–	40 –	157–158 (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ S (268.3)	1650	300 (4.12), 445 (4.22)	1.26 (d, 3H, J = 8 Hz, CH ₃); 1.55–2.75 (m, 3H, H-7, H-8); 4.17 (m, 1H, H-8a); 6.27 (d, 1H, J = 6.5 Hz, H-3); 6.55 (d, 1H, J = 6.5 Hz, H-4); 6.87 (s, 1H, H-5); 7.39 (m, 5H _{arom}); 9.4 (s, 1H, CHO)
3b	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	–	–	50 –	168–171 (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ S (298.3)	1630	330 (4.32), 448 (3.92)	0.98 (d, 3H, J = 8 Hz, CH ₃); 2.02 (m, 1H, H-7); 3.02 (m, 2H, H-8); 3.75 (s, 3H, OCH ₃); 4.22 (m, 1H, H-8a); 6.36 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H-3); 6.57 (d, 1H, J = 7.5 Hz, H-4); 6.9–7.58 (m, 5H _{arom}); 9.39 (s, 1H, CHO)
3c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	–	–	40 70	198 (C ₂ H ₅ OH)	C ₂₃ H ₂₀ O ₂ S (344.4)	1670	300 (4.17), 446 (3.83)	0.99 (d, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 1.95 (m, 2H, H-8); 2.95 (m, 1H, H-7); 4.25 (m, 1H, H-8a); 6.50 (d, 1H, J = 2 Hz, H-4); 6.6 (d, 1H, J = 2 Hz, H-5); 7.02 (m, 10H _{arom}); 9.42 (s, 1H, CHO)

3d	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	184-185 (CH ₃ OH)	C ₁₈ H ₂₁ NOS (299.4)	1665	490 (4.37)	1.31 (d, 3H, J = 7 Hz, CH ₃); 1.81-2.34 (m, 2H, H-8); 2.85 (m, 1H, H-7); 4.03-4.25 (m, 1H, H-8a); 6.17 (d, 1H, J = 6.5 Hz, H-3); 6.4 (d, 1H, J = 6.5 Hz, H-4); 6.63 (m, 2H _{arom}); 6.9 (s, 1H, H-5); 7.48 (m, 2H _{arom}); 9.38 (s, 1H, CHO)
3e	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	135-136 (CH ₃ OH)	C ₂₅ H ₁₆ O ₃ S (396.4)	1670	460 (4.07)	1.03 (d, 3H, J = 8 Hz, CH ₃); 2.08 (m, 2H, H-8); 3.05 (m, 1H, H-7); 3.68 (s, 6H, OCH ₃); 4.21 (m, 1H, H-8a); 6.53-6.81 (m, 5H _{arom}); 6.98-7.19 (m, 5H _{arom}); 9.39 (s, 1H, CHO)

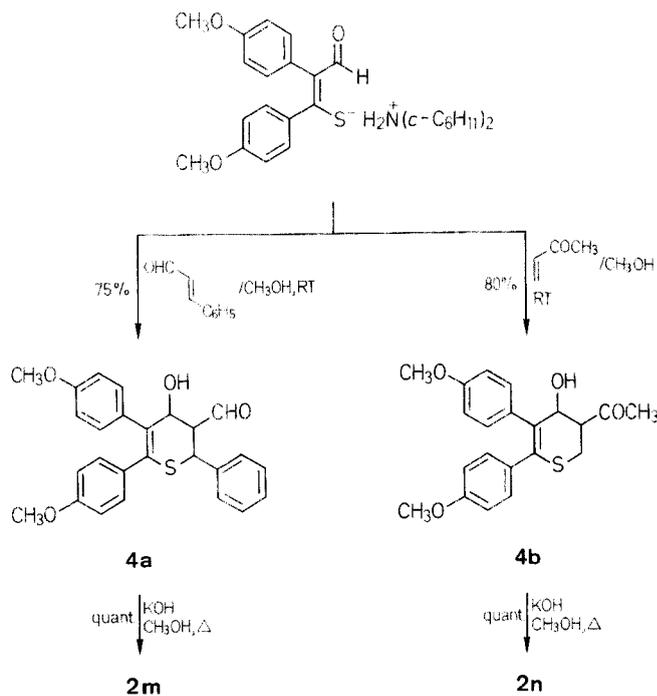
^a PE = Petrolether. Schmelzpunkte bestimmt mit einem Mikroheiztisch Boettius (korrigierte Werte).

^b Es werden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten: C ± 0.20, H ± 0.45, S ± 0.45.

^c Aufgenommen mit einem Spektrophotometer UR 20 vom VEB Carl-Zeiss Jena.

^d Aufgenommen mit einem Spektrophotometer Specord vom VEB Carl-Zeiss, Jena.

^e Aufgenommen mit einem 80 MHz-Gerät BS 487C der Firma Tesla.



Die Verbindungen **4a** und **4b** sind relativ stabile, farblose Kristalle, die sich ohne Veränderung ihrer Struktur umkristallisieren lassen. Durch Reaktion mit methanolischer Kalilauge lassen sie sich quantitativ in die Thiopyrane **2m** und **2n** überführen. Auch eine saure Dehydratisierung der 4-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-thiopyrane **4a** und **4b** zu den entsprechenden 2H-Thiopyranen ist möglich, jedoch ist der Anteil entstehender Nebenprodukte sehr hoch.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 2H-Thiopyrane ausgehend von *tert.* Enaminothioketonen (Variante A):

Das Enaminothioketon (0.08 mol) und die dienophile Komponente (α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindung; 0.12 mol) werden in Benzol (50 ml) eine Stunde unter Rühren am Rückfluß erhitzt, wobei Dimethylamin frei wird. Nach dem Abkühlen wird die Lösung über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Methanol aufgenommen, wobei das Produkt kristallisiert; es wird abgesaugt und umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 2H-Thiopyrane ausgehend von den Dicyclohexylammonium-Salzen der β -Thioxoaldehyde (Variante B):

Das Dicyclohexylammonium-Salz des β -Thioxoaldehyds (0.01 mol) wird in Methanol (25 ml) suspendiert und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit der entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindung (0.01 mol) versetzt, worauf sich eine klare Lösung bildet. Bei der Umsetzung mit weniger reaktiven Carbonyl-Verbindungen wird auf ca. 30 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Es wird noch eine Stunde nachgerührt und anschließend im Vakuum eingengt, wobei das Produkt kristallisiert; es wird abgesaugt und umkristallisiert.

3-Substituierte 4-Hydroxy-5,6-di(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-thiopyrane **4a** und **4b**:

Das Dicyclohexylammonium-Salz des 4,4'-Dimethoxy- α -formyl- β -mercaptostoffen (4.81 g, 0.01 mol) wird in Methanol (25 ml) suspendiert und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit der entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindung (0.01 mol) versetzt. Es bildet sich eine klare Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag abscheidet. Es wird noch 30 min gerührt, dann der gebildete Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

3-Formyl-4-hydroxy-5,6-di(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (**4a**):

Ausbeute: 75%; Schmp. 191-195 °C (Methanol).

C₂₆H₂₄O₄S ber. C 72.20 H 5.59 S 7.41
(432.5) gef. 72.30 5.62 8.19

MS (70 eV): $m/z = 432$ (M^+).

IR (KBr): $\nu = 1655, 3450$ cm^{-1} .

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 245 (4.31), 294 nm (4.07).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 3.67$ (m, 6 H, CH_3O); 4.07 (m, 1 H, H-3); 4.45–4.88 (m, 2 H, H-4, OH); 5.23 (m, 1 H, H-2); 6.54–7.32 (m, 13 H_{arom}); 9.03 (s, 1 H, CHO).

3-Acetyl-4-hydroxy-5,6-di-(4-methoxyphenyl)-3,4-dihydro-2H-thiopyran (4b):

Ausbeute: 80%; Schmp. 170–175°C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}$ ber. C 68.08 H 5.98 S 8.65
(370.5) gef. 68.20 5.84 8.75

MS (70 eV): $m/z = 370$ (M^+).

IR (KBr): $\nu = 1700, 3410$ cm^{-1} .

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 243 (4.14), 298 nm (4.0).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.17$ –2.23 (m, 2 H, H-2); 2.28 (s, 3 H, CH_3CO); 2.98–3.29 (m, 2 H, H-3, H-4); 3.66 (s, 6 H, CH_3O); 5.02 (s, 1 H, OH); 6.49–6.70 (m, 4 H_{arom}); 6.85–7.22 (m, 4 H_{arom}).

Überführung der 3-substituierten 4-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-thiopyrane 4a und 4b in die entsprechenden 3-substituierten 2H-Thiopyrane 2m und 2n:

Verbindung **4a** bzw. **4b** (0.01 mol) wird in Methanol (50 ml) gelöst, in dem zuvor Kaliumhydroxid (0.1 g) aufgelöst wurde; diese Lösung wird kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung kristallisiert das entsprechende 2H-Thiopyran (**2m** bzw. **2n**) aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: quantitativ.

Reaktion von Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester mit 3-Dimethylamino-1,2-diphenyl-prop-2-en-1-thion:

3-Dimethylamino-1,2-diphenyl-prop-2-en-1-thion (2.67 g, 0.01 mol) wird mit Acrylnitril (0.8 g, 0.015 mol) bzw. Acrylsäuremethylester (1.3 g, 0.015 mol) in Benzol (20 ml) eine Stunde unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen bzw. Einengen kristallisieren farblose Kristalle, die abgesaugt und umkristallisiert werden.

3-Cyano-4-dimethylamino-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (1o):

Ausbeute: 2,2 g (68%); Schmp. 125–128°C (Ethanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ ber. C 74.96 H 6.29 N 8.74 S 10.00
(320.5) gef. 75.10 6.33 8.38 10.02

IR (KBr): $\nu = 2245$ cm^{-1} (CN).

UV (CHCl_3): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 292 nm (3.98).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) $\delta = 2.3$ (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.0 (m, 2 H, H-2); 3.34 (m, 1 H, H-3); 4.11 (m, 1 H, H-4), 7.0 (m, 10 H_{arom}).

4-Dimethylamino-3-methoxycarbonyl-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (1p):

Ausbeute: 2 g (57%); Schmp. 124°C (Ethanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{S}$ ber. C 71.35 H 6.56 N 3.96 S 9.07
(353.5) gef. 71.42 6.60 4.03 9.11

IR (KBr): $\nu = 1730$ cm^{-1} (COOCH_3)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.19$ (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.03 (m, 2 H, H-2); 3.22 (m, 1 H, H-3); 3.67 (s, 3 H, COOCH_3); 4.35 (m, 1 H, H-4), 7.04 (m, 10 H_{arom}).

Desaminierung von 3-Cyano-4-dimethylamino-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran (1o) zu 5,6-Diphenyl-2H-thiopyran-3-carbonsäureamid (2o):

Verbindung **1o** (4.2 g, 0.013 mol) wird in Ethanol (100 ml) und 10%iger wäßriger Natronlauge (100 ml) 30 min am Rückfluß erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, wird sie in Eiswasser eingerührt. Dabei scheidet sich das gelbgefärbte 2H-Thiopyran **2o** ab; es wird abgesaugt und umkristallisiert.

Ausbeute: 2.5 g (66%); Schmp. 164–165.5°C (Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NOS}$ ber. C 73.69 H 5.15 N 4.77 S 10.93
(293.4) gef. 74.00 5.40 4.83 10.82

IR (KBr): $\nu = 1590, 1650, 3400$ cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 293$ (M^+).

Eingang: 10. Februar 1986

(Revidierte Form: 17. November 1986)

- (1) Quiniou, H. *Phosphorus and Sulfur* **1981**, 10, 1.
- (2) Pradere, J. P., Quiniou, H. *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1972**, 275, 677.
- (3) Meslin, J. P., Quiniou, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2517.
- (4) Meslin, J. P., Pradere, J. P., Quiniou, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1195.
- (5) Hünig, S. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, 569, 198.
- (6) Greif, D., Pulst, M., Weißenfels, M. *DDR-Patent DD 236 088* (1986).
- (7) Greif, D., Pulst, M., Teichert, J., Weißenfels, M. *DDR-Patent DD 234 674* (1986).
Pulst, M., Greif, D., Weißenfels, M. *Z. Chem.* **1986**, 26, 248.