

Eine neue Synthese von 2-Alkylthiopyryliumsalzen

D. Greif, F. Kropfgans, M. Pulst, M. Weißenfels*

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

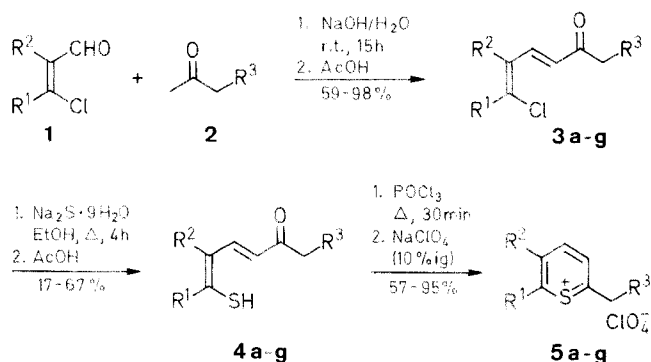
A New Synthesis of 2-Alkylthiopyrylium salts

2-Alkylthiopyrylium salts are available in good yields via Aldol condensation reaction of β -chlorovinylaldehydes (carbonyl component) with acetone or α -methylene ketones (methylene component) followed by nucleophilic substitution reaction of the chlorine atom in the 4-acyl-1-chloro-1,3-butadienes by means of sodium sulfide and further cyclization of the resulting 4-acyl-1-mercapto-1,3-butadienes.

Thiopyryliumsalze mit einer reaktiven Alkylgruppe in der 2-Position stellen organische Synthesebausteine dar, die insbesondere zur Herstellung von langwellig absorbierenden Polymethinfarbstoffen mit erhöhter thermischer und photochemischer Stabilität eingesetzt werden können. Farbstoffe dieses Typs finden als spektrale Sensibilisatoren in konventionellen und nicht-konventionellen Aufzeichnungsverfahren, als aktive Medien in der Lasertechnik sowie in organischen Solarzellen steigende Verwendung¹⁻³.

Während für die Herstellung von 2-Alkylpyryliumsalzen verschiedene praktikable Synthesemethoden bekannt sind, gibt es nur wenige, zum Teil nur schwer reproduzierbare Synthesen für 2-Alkylthiopyryliumsalze^{4,5}. Prinzipielle Methoden zur Herstellung der 2-Alkylthiopyryliumsalze umfassen die Umsetzungen von 1,5-Diketonen mit Schwefelwasserstoff und Mineralsäuren⁶, die Reaktionen von methylenaktiven Thioketonen mit 1,3-Diketonen in Gegenwart von Mineralsäuren⁷, die Reaktionen von 2H-Thiopyran-2-onen mit komplexen Hydriden und nachfolgender Säurebehandlung⁸ sowie den Heteroatomaustausch (O gegen S) in Pyryliumsalzen mit Alkalisulfiden⁹. Diese Methoden sind meist nur für wenige ausgewählte

Thiopyryliumsalze anwendbar, wobei die Anwesenheit von Alkylsubstituenten in der 2-Position verstärkt zu Nebenreaktionen Anlaß gibt^{1,4}.



3, 4, 5	R ¹	R ²	R ³
a	Ph	Ph	H
b	Ph	Ph	CH ₃
c	Ph	Ph	Ph
d	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Ph	H
e	4-BrC ₆ H ₄	Ph	H
f	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	H
g	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₃

Wir entwickelten deshalb eine neue Synthese für 2-Alkyl-5,6-diarylthiopyryliumsalze **5** auf der Basis von Aldolkondensationsprodukten **3** aus β -Chloracroleinen **1** und Ketonen **2**^{10,11}. Durch nachfolgende nucleophile Substitution des reaktiven Chloratoms in **3** mit Hilfe von Natriumsulfid-nonahydrat sind die Ketone **4** zugänglich, die in Gegenwart von Phosphorylchlorid in die Thiopyryliumsalze **5** umgewandelt werden können.

Bei der Umsetzung von **1** mit **2** ist die Anwendung des Verdünnungsprinzips erforderlich, um Bisaldolkondensationsprodukte auszuschließen und gut kristallisierende Substanzen **3** isolieren zu können. Substituierte Chloracroleine des Typs **1** sind sehr gut

durch Vilsmeier-Haack-Arnold-Reaktion aus Desoxybenzoin sowie substituierten Analoga zugänglich. Die arylsubstituierten 4-Acyl-1-mercapto-1,3-butadiene **4** stellen intensiv gelb gefärbte, wenig stabile Feststoffe dar, die schwer zu reinigen sind und deshalb als Rohprodukte für weitere Umsetzungen eingesetzt wurden. Als stabile Derivate von **4** konnten lediglich Disulfide erhalten werden, die in geringen Ausbeuten im Verlauf der Chlorsubstitution entstehen, jedoch leicht abgetrennt werden können. Die Struktur der Rohprodukte **4a–g** wurde durch Elementaranalyse und spektroskopische Befunde gesichert; so wurden z.B. annähernd richtige Schwefelwerte ermittelt, Chlor ist nicht mehr nachweisbar. In einigen Fällen wurden die Analysenergebnisse durch geringe Anteile elementaren

Tabelle 1. Aldolkondensationsprodukte **3** aus β -Chloracroleinen **1** und Ketonen **2**

Pro- dukt	Aus- beute ^a (%)	mp (°C) ^b (Lösungs- mittel)	Summenformel ^c oder Lit. mp (°C)	IR (KBr) ^d ν_{CO} (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) ^e λ_{max} (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /HMDS) ^f δ , J (Hz)	MS (70 eV) ^g m/z (%)
3a	88	103–105 (EtOH)	98–100 ^{14,16}	1655	310 (4.19)	2.01 (s, 3H, CH ₃); 5.64 (d, 1H, J = 15, CH=); 7.12–7.53 (m, 11H _{arom})	282 (M ⁺ , 10); 247 (100)
3b	98	82–83.5 (EtOH)	83–84 ¹⁶	1660	309 (3.63)	0.89 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 2.28 (q, 2H, J = 7, CH ₂); 5.64 (d, 1H, J = 16, CH=); 6.98–7.50 (m, 11H _{arom})	296 (M ⁺ , 5); 261 (52)
3c	59 ^h	151–153 (EtOH)	149–151 ¹⁶	1690	315 (4.29)	3.58 (s, 2H, CH ₂); 5.68 (d, 1H, J = 15.5, CH=); 6.88–7.58 (m, 16H _{arom})	358 (M ⁺ , 5); 267 (47); 231 (45)
3d	89	131–133 (MeOH)	C ₁₉ H ₁₇ ClO (296.8)	1670	321 (4.15)	2.01 (s, 3H, CH ₃); 2.34 (s, 3H, CH ₃); 5.63 (d, 1H, J = 15, CH=); 7.06–7.62 (m, 10H _{arom})	296 (M ⁺ , 5); 261 (100)
3e	80	100–104 (EtOH)	C ₁₈ H ₁₄ BrClO (361.7)	1665	316 (4.16)	2.03 (s, 3H, CH ₃); 5.66 (d, 1H, J = 15.5, CH=); 7.05–7.63 (m, 10H _{arom})	360 (M ⁺ , 5); 325 (79)
3f	85	129–130 (EtOH)	C ₂₀ H ₁₉ ClO ₃ (342.8)	1660	340 (4.15)	2.05 (s, 3H, CH ₃); 3.74 (s, 3H, OCH ₃); 3.79 (s, 3H, OCH ₃); 5.66 (d, 1H, J = 16, CH=); 6.80–7.55 (m, 9H _{arom})	342 (M ⁺ , 5); 307 (48)
3g	66	131–132 (EtOH)	C ₂₁ H ₂₁ ClO ₃ (356.9)	1660	338 (4.11)	0.93 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 2.38 (q, 2H, J = 7, CH ₂); 3.76 (2s, 6H, OCH ₃); 5.69 (d, 1H, J = 15, CH=); 7.49 (d, 1H, J = 15, CH=); 6.80–7.40 (m, 8H _{arom})	356 (M ⁺ , 5); 321 (100)

^a Ausbeuten bezogen auf Rohprodukte.

^b Korrigierte Werte, gemessen auf einem Boetius-Mikroheiztisch.

^c Zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten: C $\pm$ 0.38, H $\pm$ 0.27, Cl $\pm$ 0.31, außer: **3a** (Cl + 0.56), **3e** (H + 0.42).

^d Gemessen mit einem Specord-IR-75-Spektralphotometer des VEB Carl-Zeiss Jena.

^e Aufgenommen mit den Spektralphotometern Specord UV/VIS und Specord M40 des VEB Carl-Zeiss Jena.

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

^g Gemessen mit einem Varian MAT CH6-Spektrometer.

^h Im Falle von Phenylacetone als Ausgangsketon kann auf das Verdünnungsprinzip verzichtet werden; es genügt ein geringer Überschuss und Verwendung von MeOH als Lösungsmittel¹⁶.

Tabelle 2. Ketone **4** aus den Aldolkondensationsprodukten **3**

Pro- dukt	Aus- beute ^a (%)	mp (°C) ^b	Summen- formel ^c (Molmasse)	IR (KBr) ^d ν_{CO} (cm ⁻¹)	UV (CHCl ₃) ^e λ_{max} (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /HMDS) ^f δ , J (Hz)	MS (70 eV) ^g m/z (%)
4a	54	75–78	C ₁₈ H ₁₆ OS (280.4)	1660	357 (3.77)	2.24 (s, 3H, CH ₃); 7.05–7.23 (m, 12H _{arom/olef})	255 (100); 121 (56)
4b	61	58–62	C ₁₉ H ₁₈ OS (294.4)	1660	350 (3.88)	0.88 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 2.25 (q, 2H, J = 7, CH ₂); 6.38–7.50 (m, 12H _{arom/olef})	292 (13); 121 (44)
4c	17	54–58	C ₂₄ H ₂₀ OS (356.5)	1660	355 (4.03)	3.53 (s, 2H, CH ₂); 6.15 (d, 1H, J = 15, CH=); 6.75–7.50 (m, 16H _{arom})	338 (23); 322 (12)
4d	48	70–73	C ₁₉ H ₁₈ OS (294.4)	1660	348 (3.97)	1.98 (s, 3H, CH ₃); 2.35 (s, 3H, CH ₃); 3.33 (s, 1H, SH); 6.50–7.50 (m, 11H _{arom/olef})	277 (26); 135 (30)
4e	59	84–89	C ₁₈ H ₁₅ BrOS (359.3)	1660	336 (4.13)	2.00 (s, 3H, CH ₃); 6.50–7.63 (m, 11H _{arom/olef})	341 (9); 121 (5); 43 (100)
4f	63	81–85	C ₂₀ H ₂₀ O ₃ S (340.4)	1660	360 (3.77)	2.00 (s, 3H, CH ₃); 3.66 (s, 3H, OCH ₃); 3.78 (s, 3H, OCH ₃); 6.12–7.50 (m, 10H _{arom/olef})	340 (M ⁺ , 12); 151 (23); 43 (100)
4g	67	67–71	C ₂₁ H ₂₂ O ₃ S (354.5)	1660	366 (3.88)	0.75 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 2.25 (q, 2H, J = 7, CH ₂); 3.66 (s, 3H, OCH ₃); 3.78 (s, 3H, OCH ₃); 6.25–7.50 (m, 10H _{arom/olef})	336 (61); 151 (70)

^a Ausbeuten bezogen auf Rohprodukte.

^b Korrigierte Werte, gemessen auf einem Boetius-Mikroheiztisch; Schmelzpunkte der getrockneten Rohprodukte.

Zufriedenstellende Elementaranalysen konnten nicht erhalten werden.

^{d–g} Siehe Tab. 1.

Tabelle 3. 2-Alkyl-5,6-diarylthiopyrylium-perchlorate **5** aus **4**

Pro- dukt	Aus- beute ^a (%)	mp (°C) ^b	Summenformel ^c (Molmasse)	UV (CH ₃ CO ₂ H, HClO ₄) ^d $\lambda_{\max}$ (nm) (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /HMDS) ^e δ , J (Hz)	MS (70 eV) (M ⁺ + 100) ^f m/z (%)
5a	90	163–167	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₄ S (362.8)	381 (3.70)	3.09 (s, 3H, CH ₃); 6.87–7.50 (m, 10H _{arom}); 8.54 (m, 2H, H-3, H-4)	262 (100)
5b	88	155–160	C ₁₉ H ₁₇ ClO ₄ S (376.9)	380 (3.74)	1.49 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 3.40 (q, 2H, J = 7, CH ₂); 6.88–7.75 (m, 10H _{arom}); 8.60 (m, 2H, H-3, H-4)	276 (72)
5c	57	260–263	C ₂₄ H ₁₉ ClO ₄ S (438.9)	370 (3.88)	—	338 (54)
5d	95	ab 133	C ₁₉ H ₁₇ ClO ₄ S (376.9)	394 (3.71)	2.26 (s, 3H, CH ₃); 3.05 (s, 3H, CH ₃); 6.81– 7.38 (m, 9H _{arom}); 8.51 (m, 2H, H-3, H-4)	276 (5)
5e	79	ab 135	C ₁₈ H ₁₄ BrClO ₄ S (441.7)	385 (3.70)	3.05 (s, 3H, CH ₃); 6.75–7.75 (m, 9H _{arom}); 8.51 (m, 2H, H-3, H-4)	340 (13)
5f	95	160–163	C ₂₀ H ₁₉ ClO ₆ S (422.9)	447 (3.68)	3.10 (s, 3H, CH ₃); 3.70 (s, 3H, OCH ₃); 3.71 (s, 3H, OCH ₃); 6.75–7.43 (m, 8H _{arom}); 8.42 (m, 2H, H-3, H-4)	322 (100)
5g	87	ab 110	C ₂₁ H ₂₁ ClO ₆ S (436.9)	443 (3.81)	1.46 (t, 3H, J = 7, CH ₃); 3.34 (q, 2H, J = 7, CH ₂); 3.69 (s, 3H, OCH ₃); 3.73 (s, 3H, OCH ₃); 6.63–7.50 (m, 8H _{arom}); 8.50 (m, 2H, H-3, H-4)	336 (33)

^a Ausbeuten bezogen auf Rohprodukte.^b Korrigierte Werte, gemessen auf einem Boetius-Mikroheiztisch; Schmelzpunkte der getrockneten Rohprodukte.^c Zufriedenstellende Elementaranalysen konnten nicht erhalten werden.^d Aufgenommen mit den Spektralphotometern Specord UV/VIS und Specord M40 des VEB Carl-Zeiss Jena.^e Aufgenommen mit einem 80 MHz-Gerät BS 487 C der Firma Tesla.^f Gemessen mit einem Varian MAT CH6-Spektrometer.

Schwefels verfälscht. In den Massenspektren tritt in allen untersuchten Beispielen das Thiobenzoyl-Kation ($m/z = 121$) auf, das als typisches Fragment von **4** erwartet wird. Ein wesentlicher Hinweis auf die Struktur konnte durch Aufnahme des ESCA-Spektrums von **4e** erhalten werden. So wird für die 2p-Elektronen der C-S-Bindung eine Bindungsenergie $E_B = 164$ eV gefunden, die im Erwartungsbereich dieser C-SH-Bindung ($E_B = 163$ – 164 eV)^a liegt. Eine C=S-Doppelbindung konnte in den hellgelben Feststoffen **4a–g**¹² somit ausgeschlossen werden. Das in **4e** gefundene Atomverhältnis Kohlenstoff: Brom = 18:1 stellt eine weitere Bestätigung der im Schema formulierten Struktur dar.

Die Ketone **4** konnten in saurem Medium unter Wasserabspaltung zu 2-Alkyl-5,6-diarylthiopyryliumsalzen **5a–g** cyclisiert werden. Vergleichbare Reaktionen sind in der Literatur nicht bekannt oder schlugen fehl. Bisher wurden bei der Cyclisierung der Aldolkondensationsprodukte vom Typ **3** auch in Gegenwart von Schwefelwasserstoff-Donatoren unter sauren Bedingungen lediglich Pyryliumsalze gebildet¹³.

Offenbar ist die Wahl von Phosphorylchlorid als Reaktionsmedium¹⁴ entscheidend für das Gelingen dieser Synthese, da es die bei der Cyclisierung von **4** entstehende äquimolare Menge Wasser sofort bindet und damit Konkurrenzreaktionen zurückgedrängt werden können.

Die 2-Alkyl-5,6-diarylthiopyryliumsalze **5a–g** stellen reaktive Verbindungen dar, die sich unter Feuchtigkeits- und Lichteinfluß bei Reinigungsoperationen leicht zersetzen. In den meisten Fällen wurden deshalb die entsprechenden Rohprodukte für weitere Synthesen verwendet. Die spektroskopischen Daten von **5a–g** (UV-, IR-, MS-, ¹H-NMR-Spektren) stehen jedoch zur Verfügung und sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten vergleichbarer Thiopyryliumsalze^{7,9,15}. Die Reinheit der so hergestellten Thiopyryliumsalze **5** ist für weitere Farbstoffsynthesen ausreichend, wie es am Beispiel der Herstellung einiger symmetrischer und unsymmetrischer Tri-, Penta- und Heptamethinfarbstoffe gezeigt werden konnte¹⁰.

Mit diesem einfachen Verfahren werden Thiopyryliumsalze mit einer CH-aciden Alkylgruppe in 2-Position herstellbar; gute Ausbeuten (57–95%) und die Möglichkeit, weitere Substituenten in die freie 4-Position einzuführen, stellen die Vorteile dieser Reaktion dar.

^aDas ESCA-Spektrum von **4e** wurde mit einem Perkin-Elmer VG-ESCA-3-Spektrometer aufgenommen;

Aufnahmebedingungen: Al-K_α-Strahlung (1486.6 eV). Probe aufgerieben, $5 \cdot 10^{-9}$ Torr.

4-Acyl-1-chlor-1,3-butadiene **3**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung aus dem entsprechenden Keton **2** (500 mL), NaOH (4 g, 100 mmol) und H₂O (10 mL) wird unter Rühren bei r. t. (ca. 20 °C) innerhalb von 15 h eine Lösung des entsprechenden β -Chloracroleins **1** (10 mmol) im entsprechenden Keton **2** (200 mL) zugegeben. Am nächsten Tag wird mit Eisessig neutralisiert, das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und der Rückstand mit H₂O (500 mL) versetzt. Flüssige Produkte werden nach Abtrennung unter Vakuum fraktioniert destilliert; ölige Aldolkondensationsprodukte werden durch Verreiben mit wenig EtOH (10 mL) zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen wird der Rückstand mit H₂O (3 $\times$ 100 mL) gewaschen, aus wäßrigem EtOH (70%) umkristallisiert und unter Vakuum über CaCl₂ getrocknet (Tabelle 1).

4-Acyl-1-mercapto-1,3-butadiene **4**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung aus Na₂S $\cdot$ 9H₂O (4.8 g, 20 mmol) in EtOH (96%, 100 mL) wird unter Stickstoffatmosphäre das entsprechende Aldolkondensationsprodukt **3** (10 mmol) zugesetzt und 4 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in H₂O (250 mL) gelöst und filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig mit Eisessig angesäuert, wobei die entsprechenden Ketone **4** in fester Form ausfallen. Nach dem Absaugen wird der Rückstand mit H₂O (3 $\times$ 200 mL) sorgfältig gewaschen, abgepreßt und unter Vakuum über P₂O₅ getrocknet (Tabelle 2).

2-Alkyl-5,6-diarylthiopyrylium-perchlorate **5**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das entsprechende feingepulverte Keton **4** (4 mmol) wird unter Schütteln in POCl₃ (10 mL) eingetragen, die Mischung unter Ausschluß von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt und weitere 30 min auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, überschüssiges POCl₃ durch vorsichtige Zugabe von zunächst konzentrierter, später verdünnter HCl zersetzt. Diese noch heiße Mischung wird zu warmer (40 °C) wäßriger NaClO₄-Lösung (10%ig, 50 mL) gegeben, stehen gelassen und die nach

einiger Zeit ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit verdünnter (35 %) HClO_4 (20 mL), EtOH (20 mL) und absolutem Et_2O gewaschen, bis der Et_2O farblos abläuft. Die Thiopyrylium-perchlorate **5** werden unter Vakuum über CaCl_2 getrocknet (Tabelle 3).

Received: 30 December 1987; revised: 31 January 1989

- (1) Sens, B. *Dissertation*, Siegen, 1984.
- (2) Canon, K. K. *Japanese Patent* 59146061 (1984); *C. A.* **1984**, 102, 123062.
- (3) *Japanese Patent* 59142205; Nippon Oil and Fats Co. Ltd. (1984); *C. A.* **1985**, 103, 7259.
- (4) Katritzky, A. R., Balaban, A. I., Dinculescu, A., Dorofeenko, G. N., Fischer, G. W., Koblik, A. V., Mezheritzkij, V. V., Schroth, W. *Pyrylium Salts: Syntheses, Reactions, and Physical Properties* in: *Adv. Heterocycl. Chem. Suppl.* 2, Academic Press, London, 1982, pp. 18, 22, 23, 24, 26.
- (5) Reynolds, G. A. *Synthesis* **1975**, 638.
- (6) Kharchenko, W. G., Stankevich, M. E., Kupranets, H. M., Yakoreva, A. R., Kleimenova, W. I., Klimenko, S. K. *Zh. Org. Khim.* **1972**, 8, 193; *C. A.* **1972**, 76, 113023.
- (7) Fabian, K. *Dissertation*, Techn. Univ. Dresden, 1972.
- (8) McKinnon, D. M. *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 3388.
- (9) Wizinger, R., Ulrich, P. *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 207, 217.
- (10) Kropfgans, F. *Dissertation*, Karl-Marx-Univ., Leipzig, 1986.
- (11) Hollborn, B., Kropfgans, F., Pulst, M., Weißenfels, M. *DDR-Patent* 280474 (1985); *C. A.* **1987**, 107, 77631.
- (12) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Phys. Electr. Division, Eden Prairie, Minn., 1979.
- (13) Hartmann, H., Förster, D. *J. Prakt. Chem.* **1971**, 313, 1110.
- (14) Hollborn, B. *Dissertation*, Karl-Marx-Univ., Leipzig, 1981.
- (15) Kordischi, V. C., Doddi, G., Ercolani, G. *J. Chem. Res. (S)* **1985**, 62.
- (16) Schneider, P. *Diplomarbeit*, Karl-Marx-Univ., Leipzig, 1968.