

Heterocyclische  $8\pi$ -Systeme, 5<sup>1)</sup>

## 1,3-Thiazin-Anionen

Richard R. Schmidt\* und Manfred Dimmler<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 19. Juni 1974

1,3-Thiazin-Anionen **11** sind energiereiche heterocyclische  $8\pi$ -Elektronensysteme. Sie können ausgehend von 2*H*-, 4*H*- und 6*H*-1,3-Thiazinen **8–10** durch Einwirkung von starken Basen bei tiefen Temperaturen erzeugt werden, sie lagern sich jedoch wie die Thiepine unter Abspaltung von Schwefel rasch in Pyrrol-Anionen **15** um. Die Schwefelabspaltung wird durch einen Überschuß an Base gefördert. Diese Reaktionen und die Produktverteilung bei der Deuterierung der Thiazin-Anionen werden diskutiert.

Heterocyclic  $8\pi$ -Systems, 5<sup>1)</sup>

### 1,3-Thiazine Anions

1,3-Thiazine anions **11** are energy rich, heterocyclic  $8\pi$  electron systems. They are generated by base treatment of 2*H*-, 4*H*-, and 6*H*-1,3-thiazines **8–10** at low temperatures. Like the analogous thiepinines, they readily undergo elimination of sulfur to form pyrrole anions **15**. Sulfur elimination is promoted by an excess of base. These reactions and the product distribution received by deuteration of the thiazine anions are discussed.

Berechnungen der Resonanzenergie pro  $\pi$ -Elektron bei Annulenen, bezogen auf die entsprechenden nichtcyclischen, konjugierten, planaren Systeme, liefern eine Destabilisierung durch Resonanz für  $4n\pi$ -Systeme und eine Stabilisierung für entsprechende  $4n + 2\pi$ -Systeme<sup>3)</sup>.

Untersuchungen am Cyclobutadien, an Cyclopropen- und Cycloheptatrien-Anionen ( $4\pi$ - und  $8\pi$ -Systeme) zeigen, daß den  $4n\pi$ -Systemen tatsächlich ein hoher Energieinhalt zukommt, der möglicherweise über dem vergleichbarer offenkettiger Systeme liegt. Breslow<sup>4)</sup> und Dewar<sup>5)</sup> schlagen deshalb vor, für dieses Phänomen des unterschiedlichen Energieinhalts formal verwandter Systeme die Begriffe „aromatisch“ und „antiaromatisch“ zu verwenden.

Ringspannung und Nichtplanarität beeinflussen bei den obengenannten Systemen die Stabilität außerordentlich stark. Sechsgliedrige Systeme, bei denen diese Faktoren

1) 4. Mitteil. s. R. R. Schmidt und G. Berger, *Synthesis* **1974**, 187; 1.–3. Mitteil. s. l. c. 6–8).

2) Teilweise aus der Dissertation M. Dimmler, Univ. Stuttgart 1974.

3) B. A. Hess, L. J. Schaad und C. W. Holyoke, *Tetrahedron* **28**, 5299 (1972), und dort zit. Lit.

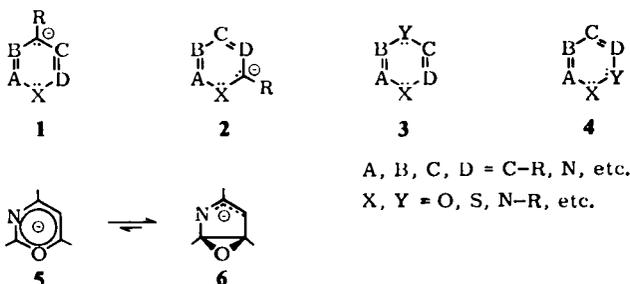
4) R. Breslow, *Angew. Chem.* **80**, 573 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 565 (1968).

5) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971).

6) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **83**, 622 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 572 (1971).

7) R. R. Schmidt und H. Vatter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4891.

keine oder allenfalls eine untergeordnete Rolle spielen, waren deshalb von besonderem Interesse. Solche Systeme sind vor allem in der heterocyclischen Reihe zugänglich. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen<sup>6-9)</sup> sind deshalb anionische, aber auch neutrale, sechsgliedrige heterocyclische  $8\pi$ -Systeme der Struktur 1–4, die nicht nur wegen ihrer möglicherweise überraschend hohen Reaktivität, sondern auch wegen ihres Auftretens in biologischen Systemen<sup>10)</sup> Bedeutung haben.



Beispielsweise wird aus dem 4*H*-1,3-Oxazin ein hochreaktives Anion 5 erhalten, das noch bei  $-110^{\circ}\text{C}$  in rascher electrocyclischer Reaktion reversibel in das bicyclische, valenzisomere Oxa- $\sigma$ -homopyrrol-Anion 6 übergeht. Das so bequem zugängliche Oxa- $\sigma$ -homopyrrol und sein Anion 6 sind zu zahlreichen weiteren Umlagerungen, Substitutions- und Additionsreaktionen befähigt<sup>6,8,9)</sup>. Die Anionen 5 und 6 sind isoelektronisch zum Oxepin und Benzoloxid<sup>11)</sup>. Es war deshalb von Interesse zu erfahren, welche Eigenschaften schwefelhaltige, sechsgliedrige anionische  $8\pi$ -Systeme aufweisen, also Systeme, die dem Thiopin verwandt sind. Zu diesem Zweck wurden u. a.<sup>12)</sup> 1,3-Thiazine hergestellt und untersucht.

### 1,3-Thiazine, Synthese und Struktur

Die Herstellung der 1,3-Thiazine 8–10 erfolgte durch Reduktion der entsprechenden 1,3-Thiazin-1-ium-perchlorate 7a–c, e<sup>13,14)</sup> mit Natriumborhydrid in DMF (Methode A). Da die heteroaromatischen Kationen 7 ambivalent sind, wurden nicht unerwartet<sup>14,15)</sup> die 2*H*-, 4*H*- und 6*H*-1,3-Thiazine 8a–c, 9a–c, e und 10a–c, e nebeneinander erhalten (s. Tab. 1 und 3). Einige 6*H*-1,3-Thiazine, z. B. 10a–f waren nach einem kürzlich bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung der entsprechenden Salze aus Thioamiden und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen (Methode B) erhältlich<sup>16)</sup>.

<sup>8)</sup> R. R. Schmidt, W. J. W. Mayer und H. U. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2010.

<sup>9)</sup> Darüber wurde von einem von uns (R. R. S.) in mehreren Vorträgen berichtet, zum erstenmal am 14. 6. 1971 in München.

<sup>10)</sup> R. R. Schmidt, Vortrag anlässlich der Chemiedozententagung, Stuttgart 1974.

<sup>11)</sup> E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429, (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Eng. 6, 385 (1967).

<sup>12)</sup> R. R. Schmidt, unveröffentlichte Untersuchungen.

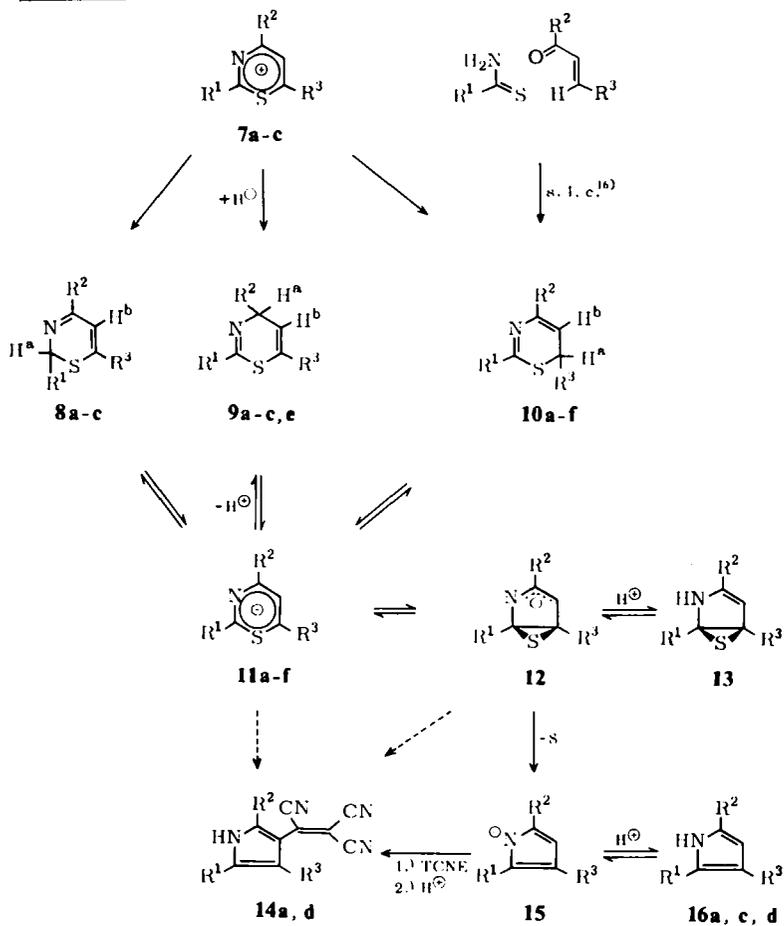
<sup>13)</sup> Die Verbindungen 7 werden auch als 3-Azathiopyrylium-perchlorate bezeichnet<sup>14)</sup>.

<sup>14)</sup> Zur Synthese von 7a–c s.: R. R. Schmidt, Synthesis 1972, 333, und dort zit. Lit.

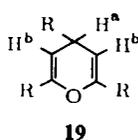
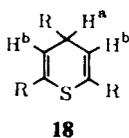
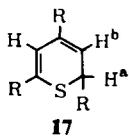
<sup>15)</sup> S. Hünig, Angew. Chem. 78, 400 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 548 (1964).

<sup>16)</sup> H. Harimann, Tetrahedron Lett. 1972, 3977.

Schema 1



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$
<b>a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>c</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$
<b>d</b>	<i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4$
<b>e</b>	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>f</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>p</i> - $\text{NO}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_4$



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

Die Struktur der Thiazine **8**–**10** wurde NMR-spektroskopisch gesichert (s. Tab. 1). Während die 2*H*-1,3-Thiazine **8** keine nennenswerte Kopplung zwischen den H<sup>a</sup>- und H<sup>b</sup>-Protonen aufweisen, werden für die 4*H*- und 6*H*-1,3-Thiazine **9** und **10** Kopplungen gefunden, die denen der entsprechenden Thiopyrane **17** und **18**<sup>17)</sup> und dem Pyran **19**<sup>17)</sup> entsprechen. Diese Strukturzuordnung ist außerdem durch die unabhängige Synthese von 6*H*-1,3-Thiazinen **10** nach Methode B gesichert.

Tab. 1. Hergestellte 1,3-Thiazine

Verbindung	Schmp. °C	Her- stellungs- methode	% Ausb.	H <sup>a</sup>	NMR (CDCl <sub>3</sub> ) H <sup>b</sup>	J <sup>a,b</sup> (Hz)	
<b>8a</b>	114	A	36 <sup>a)</sup>	5.0 d	5.88 s	3.5	
<b>9a</b>	109	A	53 <sup>a)</sup>		6.16 d		
<b>10a</b>	Öl	A	11 <sup>a)</sup>		4.92 d		5.93 d
		B	62				
<b>8b</b>	127	A	b)	4.93 d	5.86 s	4.0	
<b>9b</b>	123	A	b)		6.01 d		
<b>10b</b>	78–80	A	b)		4.94 d		5.93 d
		B	54				
<b>8c</b>	137–139	A	50 <sup>a)</sup>	4.95 d	5.86 s	3.0	
<b>9c</b>	111–113	A	25 <sup>a)</sup>		6.11 d		
<b>10c</b>	Öl	A	25 <sup>a)</sup>		4.89 d		5.94 d
		B	66				
<b>10d</b>	95–96	B	60	4.76 d	5.80 d	6.5	
<b>9e</b>	66–68	A	85 <sup>a)</sup>	5.02 d	6.22 d	3.8	
<b>10e<sup>c)</sup></b>	179–180	A	15 <sup>a)</sup>		6.23 d		6.5
		B	65		5.28 d		6.23 d
<b>10f</b>	118–120	B	75	4.96 d	5.96 d	7.0	
<b>17<sup>d)</sup></b>				4.93 d	5.96 d	5.8	
<b>18<sup>d)</sup></b>				4.46 t	6.00 d	4.2	
<b>19<sup>d)</sup></b>				4.33 t	5.48 d	4.0	

<sup>a)</sup> Relative Ausbeute.

<sup>b)</sup> Quantitative chromatographische Auftrennung wurde nicht vorgenommen.

<sup>c)</sup> NMR-Daten, Ausbeuten und Schmp. beziehen sich auf das entsprechende 6*H*-1,3-Thiazin-3-ium-perchlorat.

<sup>d)</sup> s. I. c. 17).

### Pyrrrolbildung aus 1,3-Thiazinen

Setzt man **8a**, **9a** oder **10a** mit *n*-Butyllithium oder *tert*-Butyllithium in absol. THF um, so erhält man während des Zutropfens der Base eine intensiv rotbraune bis violette Lösung. Wird die Reaktion bei –78°C ausgeführt, so verschwindet diese Farbe spätestens nach 5–10 min und geht in einen weniger intensiven Branton über. Beim Aufarbeiten des Ansatzes mit Wasser bei 0°C wird nicht ein Thia- $\sigma$ -homopyrrol (**13**) wie bei den Oxazinen, sondern in praktisch quantitativer Ausbeute das Pyrrol **16a** erhalten. Ebenso wurden bei der Umsetzung von **8c**, **d**, **9c**, **d** die Pyrrole **16c,d** gebildet (s. Tab. 4). Analog konnten 4*H*-3,1-Benzothiazine mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in Indole übergeführt werden<sup>18)</sup>.

<sup>17)</sup> R. R. Schmidt und U. Burkert, unveröffentlichte Untersuchungen.

<sup>18)</sup> D. Lednicer und D. E. Emmert, J. Heterocycl. Chem. **8**, 903 (1971).

Dieses Ergebnis war nicht unerwartet. Die elektronische Destabilisierung sollte beim Übergang vom Oxazin-Anion **5** zum Thiazin-Anion **11** wegen der geringeren Elektronegativität des Schwefelatoms zunehmen, vorausgesetzt Schwefel-d-Orbitale sind nicht an der Stabilisierung der negativen Ladung beteiligt.

Der so bedingte hohe Energieinhalt von **11** und die zu erwartende geringe Stabilität der Episulfid-CS-Bindung im Thia- $\sigma$ -homopyrrol-Anion **12** führen bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer raschen Schwefeleliminierung. Danach verhalten sich Thiazin-Anionen wie Thiopine, die ebenfalls rasch und irreversibel Schwefel eliminieren<sup>19)</sup>. Ladungsdichteberechnungen nach der erweiterten Hückel-Methode vom Thiazin-Anion **11a** sind in der Abb. aufgeführt<sup>20)</sup>. Die hohe partiell positive bzw. negative Ladung von C-2 bzw.

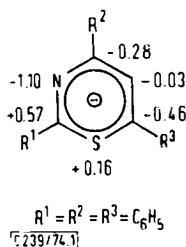
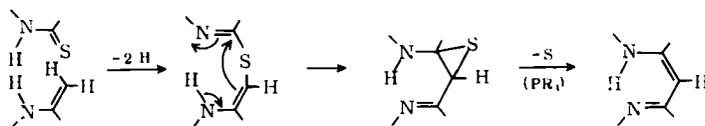


Abb. Ladungsdichteberechnungen des Thiazin-Anions **11a** (ohne 3d-Orbitalbeteiligung)

C-6 begünstigen die rasche Bildung der neuen CC-Bindung zu **12**. Vergleicht man jedoch diese Reaktion mit der formal ähnlichen Methode zur Knüpfung einer CC-Bindung von *Eschenmoser* und Mitarbeitern<sup>21)</sup>, die bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit eines Phosphins abläuft (Schema 2), dann wird unterstrichen, daß der hohe Energieinhalt des Thiazin-Anions **11** entscheidend für den raschen Reaktionsablauf ist.

Schema 2<sup>21)</sup>



### 1,3-Thiazin-Anionen

Versuche, Thiazin-Anionen **11** unter den obengenannten Reaktionsbedingungen über eine Deuterierung NMR-spektroskopisch nachzuweisen, waren selbst dann erfolglos, wenn die Reaktion nach 2 min abgebrochen wurde. Es wurde undeutertes Ausgangsprodukt und Pyrrol erhalten.

<sup>19)</sup> L. Field und D. L. Tuleen in, A. Weissberger und E. C. Taylor, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, S. 573, John Wiley and Sons Inc., New York 1972.

<sup>20)</sup> Für die Durchführung der Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode danken wir Herrn Professor Dr. R. Gleiter, Univ. Darmstadt, herzlich.

<sup>21)</sup> Y. Yamada, D. Diljbovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller und A. Eschenmoser, Angew. Chem. **81**, 301 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 343 (1969).

Auch durch anionische polare Cycloaddition<sup>22)</sup> an das elektronenarme Olefin Tetracyanäthylen bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , wie beim Oxazin<sup>12)</sup>, konnten die Thiazin-Anionen **11** oder die Thia- $\sigma$ -homopyrrolanionen **12** nicht abgefangen werden; ausgehend von **8a**, **9a** und **10a** sowie von **10d** wurden in guter Ausbeute die Tricyanvinylpyrrole **14a** und **d** erhalten. Da **14a** und **d** unter denselben Reaktionsbedingungen direkt aus **16a** und **d** entstehen, ist anzunehmen, daß selbst das Tetracyanäthylen nicht reaktiv genug ist, um mit den Zwischenstufen **11** bzw. **12** in Reaktion zu treten (s. Schema 1). **14a** und **d** sind tiefrot, sie bilden nach UV-Untersuchungen und Mol.-Massebestimmungen intermolekulare Charge-Transfer-Komplexe.

Die Ladungsdichteverteilung (s. Abb.) gibt einen Hinweis, wie die Thiazin-Anion-zwischenstufe **11** stabilisiert werden kann: entweder durch Elektronenentzug am C-Atom 6 oder durch Elektronenzufuhr am C-Atom 2. Dies konnte UV-spektroskopisch zumindest teilweise bestätigt werden. Während bei **8a**, **9a** und **10a** unmittelbar nach Zugabe der Base bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nur das Pyrrol-Anion **15a** ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 512 \text{ nm}$ ) UV-spektroskopisch nachweisbar war, konnte beim 6-*p*-chlorphenyl-substituierten **9c** eine neue Absorption ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 575 \text{ nm}$ ;  $\lg \epsilon = 3.60$ ) beobachtet werden. NMR-spektroskopisch ließ sich jedoch in zurückgewonnenem Ausgangsprodukt auch hier noch keine Deuterierung nachweisen. Das 6-*p*-nitrophenyl-substituierte **10f** wurde jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen bereits quantitativ in das Anion **11f** ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 540 \text{ nm}$ ;  $\lg \epsilon = 4.87$ ) übergeführt. Im Gegensatz dazu ließ sich beim 2-*p*-methoxyphenyl-substituierten **10e** eine Stabilisierung der Anionzwischenstufe **11e** UV-spektroskopisch nicht nachweisen.

Erst bei einer weiteren Absenkung der Reaktionstemperatur gelang es, die Bildung von stabilen Lithiumsalzen der Thiazin-Anionen **11a–d** durch Deuterierung nachzuweisen. Offensichtlich entstehen die Thiazin-Anionen **11** in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion, während die nachfolgende Valenzisomerisierung zu Thia- $\sigma$ -homopyrrolanionen **12** oder die irreversible Schwefelabspaltung zu Pyrrol-Anionen **15** eine höhere Aktivierungsenergie erfordern. Den Einfluß der Temperatur, der Reaktionszeit und anderer Zusätze auf das Reaktionsergebnis bei diesen Tieftemperaturuntersuchungen zeigt Tab. 2. Dabei wurden die aufgeführten Produktverteilungen durch Deuterierung und anschließende Auswertung von NMR-Spektren ermittelt. Diese Untersuchungen zeigen, daß die Lithiumsalze der Thiazin-Anionen **11a–d** bei Temperaturen unterhalb  $-90^{\circ}\text{C}$  eine so große Lebensdauer haben, daß sie durch Deuterierung bequem nachweisbar sind.

Der Pyrrolanteil wird beim Abbruch der Reaktion außer von der Reaktionstemperatur (Versuche 1–3) auch von der Reaktionszeit (Versuche 4 und 5), von der eingesetzten Basenmenge (Versuche 6–8), von Lithiumbromidzusätzen (Versuche 7 und 11) und vom Zusatz von Komplexierungsmittel für das Lithium-Kation (Versuche 12–19) bestimmt.

Das Thiazin-Anion ist ein ambivalentes System; bei der Deuterierung werden deshalb nicht unerwartet Isomere gebildet.

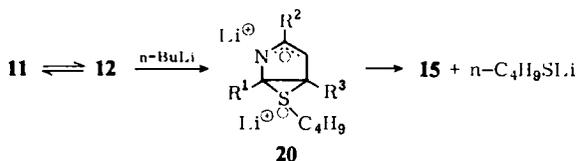
<sup>22)</sup> R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 235 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 212 (1973), und dort zit. Lit.

In Übereinstimmung mit der Ladungsdichte-Berechnung (Abb.) werden dabei praktisch keine 2*D*- (8), wenig 4*D*- (9) und überwiegend oder ausschließlich 6*D*-1,3-Thiazine (10) erhalten.

Ausgehend von den drei isomeren Thiazinen 8–10 erhält man jedoch bei jedem Isomeren nach Abbruch der Reaktion eine andere Isomerenverteilung (Versuche 14–16). Die Isomerenverteilung ist jedoch auch von der Reaktionstemperatur (Versuche 2 und 3), von der Reaktionszeit (Versuche 4 und 5), von Lithiumbromidzusätzen (Versuche 9 und 10) und vom Zusatz von Komplexierungsmitteln für das Lithiumkation (Versuche 9, 12 und 13, 14–19) abhängig. Insbesondere zeigen die Versuche 14–19, daß die Thiazin-Anionzwischenstufe durch Zusatz von Komplexierungsmitteln für das Lithiumkation stabilisiert wird. Umso überraschender ist der Befund, daß durch Zusatz von Lithiumbromid das Thiazin-Anion eher eine Stabilisierung als eine Destabilisierung erfährt (Versuche 7 und 11).

Die Diskussion der Reaktionsparametereinflüsse auf die Pyrrolbildung und auf die Isomerenverteilung bei den Thiazinen sei auf einige Punkte beschränkt: Der Einfluß der Basenmenge auf die Lebensdauer der Thiazin-Anionzwischenstufe 11 ist auf einen nucleophilen Angriff der Base (in diesem Falle *n*-Butyllithium) am Episulfid-Schwefel des im Gleichgewicht vorliegenden Thia- $\sigma$ -homopyrrolanions 12 zurückzuführen. Dabei wird ein Zwischenprodukt 20 gebildet (s. Schema 3), das unter Lithium-*n*-butylmercaptid-Eliminierung ins entsprechende Pyrrol-Anion 15 übergeht. Gestützt wird dieser Reaktionsverlauf durch die geringen elektrophilen Eigenschaften von Episulfid-Schwefel<sup>23)</sup> und die Tatsache, daß das bei der Hydrolyse entstehende *n*-Butylmercaptan gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Beim Versuch 8 entstehen dabei 40–50% der theoretischen Menge Mercaptan, bezogen auf eingesetztes Thiazin 10c; d. h. durch den großen Basenüberschuß wird der Schwefel überwiegend als Mercaptan eliminiert. Da beim Oxazin das Gleichgewicht  $5 \rightleftharpoons 6$  überwiegend oder fast ausschließlich auf der Seite des Pyrroloxid-Anions 6 liegt<sup>8)</sup>, obwohl der Epoxidring eine Ringspannung von ca. 25 kcal/mol<sup>24)</sup> aufweist, kann angenommen werden, daß auch beim Thiazin das entsprechende Pyrrolsulfid-Anion 12 rasch gebildet wird, zumal die Ringspannung im Episulfidring mit ca. 9 kcal/mol<sup>24)</sup> wesentlich geringer ist. Danach ist von den Reaktionsschritten 11  $\rightarrow$  12  $\rightarrow$  15 (Schema 1) die Schwefeleliminierung geschwindigkeitsbestimmend; durch die Beteiligung der Base (Schema 3) wird dieser Reaktionsschritt beschleunigt.

Schema 3



<sup>23)</sup> D. D. Reynolds und D. L. Fields in A. Weissberger, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, Part 1, S. 619, John Wiley and Sons Inc., New York 1964, und dort zit. Lit.

<sup>24)</sup> A. Rosowsky in A. Weissberger, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, S. 4, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1964.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Produktverteilung bei der Erzeugung von 1,3-Thiazin-Anionen, Nachweis durch Deuterierung<sup>a)</sup>

Versuch	Thiazin	Molekül- verhältnis Base/Thiazin	Reaktions- zeit [min]	Reaktions- temp. [°C]	Zusatz	2D(8)	Deuterierte Thiazine [%] 4D(9) 6D(10)	Pyrrrol [%]
1	10a	1.45	15	-78	—	—	—	100
2	10a	1.45	15	-96	—	—	—	10
3	10a	1.50	15	-110	—	—	—	100
4	9a	1.50	10	-110	—	—	22	78
5	9a	1.50	30	-110	—	4	25	65
6	10c	1.00	17	-96	—	—	—	75
7	10c	1.45	17	-96	—	—	—	70
8	10c	4.30	17	-96	—	—	—	50
9	10b	1.45	15	-96	—	—	40	60
10	10b	1.45	15	-96	LiBr <sup>b)</sup>	—	50	50
11	10c	1.45	17	-96	LiBr <sup>e)</sup>	—	—	80
12	10b	1.45	15	-96	HMPT <sup>d)</sup>	—	23	77
13	10b	1.45	15	-96	Kronenäther <sup>e)</sup>	—	7	93
14	8d	1.50	18	-96	—	— <sup>f)</sup>	—	42
15	9d	1.50	18	-96	—	—	15	50
16	10d	1.50	18	-96	—	—	—	71
17	8d	1.50	18	-96	Kronenäther <sup>e)</sup>	— <sup>f)</sup>	—	50
18	9d	1.50	18	-96	Kronenäther <sup>e)</sup>	—	—	100
19	10d	1.50	18	-96	Kronenäther <sup>e)</sup>	—	—	100

a) Lösungsmittel: 10 ml THF/mmol Thiazin, Base: n-Butyllithium in n-Hexan (2.2 M); Aufarbeitung: s. Exp. Teil.

b) Zusatz von 1 Äquiv. LiBr, bez. auf 10b.

c) Zusatz von 3 Äquiv. LiBr, bez. auf 10c.

d) Zusatz von 10 Äquiv. HMPT/Äquiv. n-BuLi.

e) Zusatz von 1 Äquiv. 7,8,16,17-Tetrahydroindobenzof[1,4,8,11]tetraoxacyclotetradecin bez. auf eingesetzte Base.

f) Außerdem entstanden 50% eines ringgeöffneten Produktes ungeklärter Struktur.

Dieser von uns<sup>25)</sup> erörterte Reaktionsverlauf erhielt in der Zwischenzeit eine Bestätigung durch Untersuchungen von *Trost* und *Ziman*<sup>26)</sup> über die Schwefeleliminierung an Episulfiden mit *n*-Butyllithium.

Die unterschiedliche Isomerenverteilung bei der Thiazin-Anionbildung ausgehend vom 2*H*- (**8d**), 4*H*- (**9d**) und 6*H*-1,3-Thiazin (**10d**) (Versuche 14–16) zeigt, daß ohne Zusatz von starken Komplexmitteln für das Lithiumkation (Versuche 17–19) kein freies Thiazin-Anion in der Lösung vorliegt. Aus dem Auftreten der intensiven Farbe bei der Basenzugabe zum Thiazin ist jedoch zu schließen, daß das Lithium nicht kovalent gebunden ist. Die Ergebnisse können am besten mit der kinetisch gesteuerten Bildung von mehr oder weniger engen Ionenpaaren erklärt werden, die in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und komplexierenden Agentien (LiBr, HMPT) unter Umlagerung in thermodynamisch stabilere Ionenpaare oder beim Zusatz von Kronenäthern in Ionen übergehen. Dabei beeinflußt dann die Struktur der Ionenpaare den Ort der Deuterierung beim Thiazin-Anion **11** nicht unerheblich. So ist es beispielsweise zu verstehen, warum das 4*H*-Thiazin **9d** (Versuch 15) 4*D*-Thiazin und 6*D*-Thiazin liefert, während das 6*H*-Thiazin **10d** (Versuch 16) nur zu 6*D*-Thiazin führt.

Solche Umlagerungen von Ionenpaaren bei ambivalenten Systemen wurden auch von *Freedman et al.*<sup>27)</sup> diskutiert. Die bei den Thiazinen beobachtete Produktverteilung zeigt jedoch, daß die Ionenpaarbildung bei der Verwendung der Thiazin-Anionen für synthetische Methoden<sup>10)</sup> vermieden werden muß.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

*Herstellung der 1,3-Thiazine 8a–c, 9a–c,e und 10a–c nach Methode A:* Zur Lösung von 0.19 g (5 mmol) Natriumborhydrid in 15 ml absol. Dimethylformamid wurde die äquimolare Menge (5 mmol) 1,3-Thiazin-1-ium-perchlorat **7** portionsweise im Verlaufe von 15 min bei 0–5°C zugegeben. Nach weiteren 20 min bei Raumtemp. wurde mit Chloroform/Wasser bei 0°C aufgearbeitet, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und eingeeengt. Das Produktgemisch wurde mit Benzol an Kieselgel chromatographiert und so in die drei isomeren Thiazine aufgetrennt. Zur Analyse wurden die Festsubstanzen aus Äthanol umkristallisiert. Ausb., Analysen und physikalische Daten s. Tab. 1 und 3.

*Herstellung der 6H-1,3-Thiazine 10a–f nach Methode B:* Die entsprechenden 6*H*-1,3-Thiazin-3-ium-perchlorate wurden nach dem Verfahren von *Hartmann*<sup>16)</sup> hergestellt und daraus mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung/Chloroform bei 30°C die 6*H*-1,3-Thiazine **10a–f** erhalten; s. Tab. 1 und 3.

*2,3,5-Triphenylpyrrol (16a):* Zur Lösung von 0.98 g (3 mmol) **8a** in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden innerhalb von 10 min unter Stickstoff bei –78°C Badtemp. 3 ml

<sup>25)</sup> M. Dimmler, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1972.

<sup>26)</sup> B. M. Trost und S. D. Ziman, *J. Org. Chem.* **38**, 933 (1973).

<sup>27)</sup> H. H. Freedman, V. R. Sandel und B. P. Thill, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1762 (1967); V. R. Sandel, S. V. McKinley und H. H. Freedman, ebenda **90**, 495 (1968), s. dazu auch L. D. McKeever in M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, S. 263, Wiley-Interscience, New York 1972.

einer 20proz. *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan (bzw. 4 ml einer 12proz. *tert*-Butyllithiumlösung in *n*-Pentan) getropft. Nach 20 min wurde mit Wasser/Chloroform bei 0°C aufgearbeitet, die organische Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und eingengt. Das Produkt wurde mit Benzol an Kieselgel chromatographiert. Nach dem Einengen der benzolischen Lösung kristallisierte **16a** aus. Ausb. 0.90 g (94%), Schmp. 137–138°C (Lit.<sup>28)</sup>: 140–141°C), Misch-Schmp. 139°C.

Analog wurden die 1,3-Thiazine **8c, d**, **9a, c, d**, **10a, c, d** umgesetzt und die Pyrrole **16a, c, d** erhalten; s. Tab. 4.

Tab. 3. Analysendaten der 1,3-Thiazine

-1,3-thiazin	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse				
		C	H	N	S	Cl
2,4,6-Triphenyl-2 <i>H</i> -	<b>8a</b> C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NS (327.44)	Ber.	80.70	5.23	4.28	9.80
		Gef.	80.53	5.14	4.15	9.66
2,4,6-Triphenyl-4 <i>H</i> -	<b>9a</b>	Gef.	80.50	5.14	4.49	9.59
2,4,6-Triphenyl-6 <i>H</i> - <sup>a)</sup>	<b>10a</b> [C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> NS]ClO <sub>4</sub> (427.9)	Ber.	61.81	4.24	3.27	
		Gef.	62.59	4.50	3.20	
4-( <i>p</i> -Chlorphenyl)- 2,6-diphenyl-2 <i>H</i> -	<b>8b</b> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClNS (361.9)	Ber.	73.15	4.46	3.87	8.87 9.81
		Gef.	72.96	4.39	3.87	
4-( <i>p</i> -Chlorphenyl)- 2,6-diphenyl-4 <i>H</i> -	<b>9b</b>	Gef.	72.97	4.42	3.87	8.92 10.01
4-( <i>p</i> -Chlorphenyl)- 2,6-diphenyl-6 <i>H</i> -	<b>10b</b>	Gef.	73.11	4.39	3.84	
6-( <i>p</i> -Chlorphenyl)-2,4-di- phenyl-2 <i>H</i> -	<b>8c</b> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClNS (361.9)	Ber.	73.15	4.46	3.87	8.87 9.81
		Gef.	72.37	4.48	3.48	
6-( <i>p</i> -Chlorphenyl)-2,4-di- phenyl-4 <i>H</i> -	<b>9c</b>	Gef.	72.79	4.43	3.50	
6-( <i>p</i> -Chlorphenyl)-2,4-di- phenyl-6 <i>H</i> -	<b>10c</b>	Gef.	72.99	4.53	3.82	9.06 10.04
2,6-Bis( <i>p</i> -chlorphenyl)- 4-phenyl-6 <i>H</i> -	<b>10d</b> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> NS (397.3)	Ber.	66.50	4.06	3.52	8.06 17.85
		Gef.	66.62	4.16	3.72	7.79 17.98
2-( <i>p</i> -Methoxyphenyl)- 4,6-diphenyl-4 <i>H</i> -	<b>9e</b> C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NOS (345.4)	Ber.	76.68	5.63	4.12	
		Gef.	76.55	5.54	4.06	
2-( <i>p</i> -Methoxyphenyl)- 4,6-diphenyl-6 <i>H</i> - <sup>a)</sup>	<b>10e</b> [C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> NOS]ClO <sub>4</sub> (457.9)	Ber.	60.30	4.39	3.29	
		Gef.	60.08	4.30	3.46	
6-( <i>p</i> -Nitrophenyl)-2,4- diphenyl-6 <i>H</i> -	<b>10f</b> C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (372.4)	Ber.	71.24	4.33	7.52	8.51
		Gef.	71.20	4.36	7.60	8.62

<sup>a)</sup> Analyse des 6*H*-1,3-Thiazin-3-ium-perchlorats.

2,3,5-Triphenyl-4-(tricyanvinyl)pyrrol (**14a**): 0.49 g (1.5 mmol) **9a** wurden in 25 ml wasserfreiem THF gelöst. Bei –78°C Badtemp. wurden 1.5 ml einer 20proz. Lösung von *n*-Butyllithium/*n*-Hexan (3 mmol) innerhalb von 2–3 min zugegeben. Sofort nach Zugabe der Base wurden 0.2 g (15 mmol) Tetracyanäthylen in 10 ml absol. THF innerhalb von 5 min zugegeben. Nach 2 h wurde mit Wasser/Chloroform bei 0°C aufgearbeitet, die organische Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und eingengt. **14a** wurde mit Benzol an Kieselgel chromatographiert und aus wenig Benzol umkristallisiert ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}}$  510 nm; lg  $\epsilon = 4.03$ ,  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/Liter).

Analog wurde die Verbindung **10d** umgesetzt. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte siehe Tab. 4.

<sup>28)</sup> F. R. Rapp und A. Tingle, J. Chem. Soc. 71, 1138 (1897).

Tab. 4. Analysendaten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen **14a**, **14d**, **16c**, **d**

-pyrrol	Schmp. (°C)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	N	
3-( <i>p</i> -Chlorphenyl)- 2,5-diphenyl-	<b>16c</b>	153–154	56	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN (329.8)	Ber. 80.19 Gef. 79.63	4.89 4.92	4.24 3.57
2,3-Bis( <i>p</i> -chlor- phenyl)-5-phenyl-	<b>16d</b>	168–169	98	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N (364.2)	Ber. 72.55 Gef. 72.48	4.15 4.24	3.84 3.61
2,3,5-Triphenyl-4- (tricyanvinyl)-	<b>14a</b>	227–228	50	C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> (396.4)	Ber. 81.81 Gef. 81.40	4.07 4.15	14.13 14.22
2,3-Bis( <i>p</i> -chlor- phenyl)-5-phenyl-4-(tricyanvinyl)-	<b>14d</b>	232–234	60	C <sub>27</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>4</sub> (465.3)	Ber. 69.70 Gef. 69.68	3.03 3.09	12.04 12.12

*Bildung und Deuterierung der 1,3-Thiazin-Anionen (Versuche 1–19, Tab. 2):* 1 mmol 1,3-Thiazin wurde unter anaeroben Bedingungen in 10 ml absol. THF gelöst und die Lösung in einem Dreifachmantel-Kühlgefäß auf die Reaktionstemp. gebracht. Anschließend wurde unter anaeroben Bedingungen die Base unter Rühren zugegeben. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit CH<sub>3</sub>OD (2 mmol/1 mmol eingesetzte Base) versetzt und anschließend noch 10 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit Wasser/Chloroform aufgearbeitet, die organische Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, eingengt und die Produktverteilung NMR-spektroskopisch ermittelt. Der Reaktionsumsatz lag bei allen Reaktionen mindestens bei 90–95%. Die genauen Reaktionsbedingungen und die Produktverteilung sind in Tab. 2 aufgeführt.

Das bei der Umsetzung von **10c** (s. Versuch 8, Tab. 2) anfallende *n*-Butylmercaptan wurde durch eine gaschromatographische Untersuchung der THF-Lösung, die zuvor mit Essigsäure angesäuert wurde, nachgewiesen. *n*-Butylmercaptan wurde dazu auf unabhängigem Wege hergestellt.

Bei den Versuchen 2–7 und 9–19 war die *n*-Butylmercaptanbildung <10%, bez. auf eingesetztes 1,3-Thiazin.

[239/74]