

Cycloaddition von Benzothiet an 4-substituierte Styrole

Herbert Meier*, Michael Schmidt, Heinz-Ludwig Eckes

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 17. Februar 1989

Key Words: [8 + 2] Cycloaddition / Substituent effects / Reactivity / Regioselectivity / FMO calculations

Durch thermische Ringöffnung entsteht aus Benzothiet (1) ein 8- π -Elektronensystem 2, das mit den 4-substituierten Styrolen 3a–j die Cycloaddukte 4/5a–j bildet. Die Erhöhung der Reaktivität durch elektronenspendende oder elektronenanziehende Reste und die Einflüsse auf die Regioselectivität werden an Hand von Grenzorbitalbetrachtungen diskutiert.

Cycloaddition of Benzothiete to 4-Substituted Styrenes

By thermal ring opening benzothiete (1) generates an 8- π electron system 2, which forms the cycloadducts 4/5a–j with 4-substituted styrenes 3a–j. The enhancement of the reactivity by electron-donating as well as electron-withdrawing substituents and their influence on the regioselectivity are discussed by applying frontier orbital calculations.

Präparative Umsetzungen

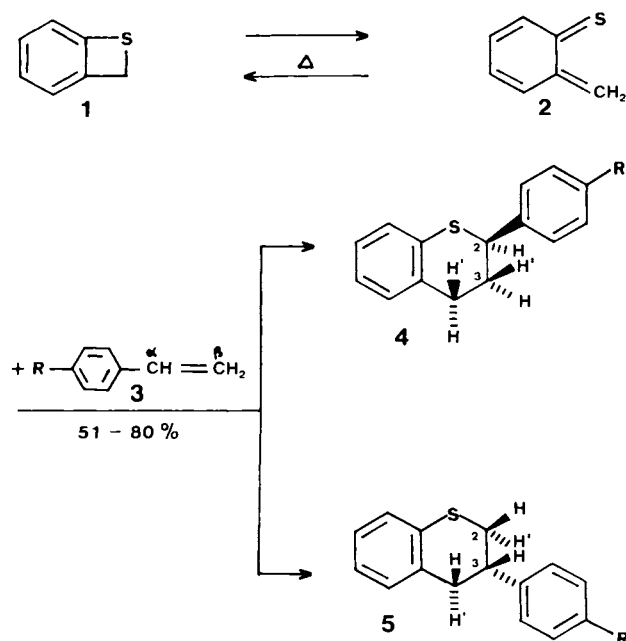
Das photolytisch^{1,2)} oder pyrolytisch^{2–7)} zugängliche Benzothiet-System ist ein außerordentlich vielseitiges Synthon für die Herstellung von Heterocyclen. Die leichte thermische oder photochemische Öffnung des Vierrings führt zu einem 8- π -Elektronensystem (1 \rightarrow 2), das sich durch ein relativ hoch liegendes HOMO (–8.96 eV) und ein sehr tief liegendes LUMO (–1.64 eV) auszeichnet⁸⁾; für 2 kommen somit elektrophile und nucleophile Reaktionspartner in Frage. Die [8 π + 2 π]-Cycloaddition ist in Übereinstimmung mit der Vorhersage der Grenzorbitaltheorie sowohl mit elektronenarmen als auch mit elektronenreichen Olefinen möglich⁹⁾. Zur eingehenden Untersuchung dieses Reaktionstyps haben wir Benzothiet (1) in einer thermischen Reaktion mit einer

Reihe von 4-substituierten Styrolen 3a–j umgesetzt (Schema 1). Dabei werden die arylsubstituierten 3,4-Dihydro-2H-1-benzothiopyrane 4 und 5 erhalten.

Die Gesamtausbeuten und die Regioisomerenverteilung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Durch Dimerisierung des Benzothiets (1) entsteht in einer konkurrierenden Nebenreaktion 6H,12H-Dibenzo[b,f][1,5]dithiocin (6).

Zur Festlegung der Regioisomeren kann man die Protonenresonanz heranziehen (Tab. 2). Das bei tiefstem Feld liegende Aliphatsignal gehört stets zu 2-H der Verbindungen 4. Es ist ein Dublett von Dubletts mit vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(2\text{-H}/3\text{-H})$ von 3.0–3.6 Hz (*cis*-Kopplung) und $^3J(2\text{-H}/3\text{-H}')$ von 10.2–10.9 Hz (*trans*-Kopplung). Durch Doppelresonanzmessungen lassen sich die übrigen Sechsringprotonen von 4 zuordnen. Es zeigt sich, daß die geminalen Protonen 4-H und 4-H' stets sehr ähnliche chemische Verschiebungen mit einem Signalschwerpunkt zwischen $\delta = 2.92$ und 2.98 besitzen. Die Signale der Regioisomeren 5 sind infolge stärkerer Überlagerung schwerer zu analysieren. Bei $\delta = 3.2$ –3.4 liegt jeweils ein Multiplett, das zu den Protonen 2-H' und 3-H gehört; 2-H, 4-H und 4-H' bilden ein Multiplett bei $\delta = 3.0$ –3.1. Am Beispiel 5j erkennt man – bestätigt durch Doppelresonanzexperimente – die vicinale Kopplungskonstante $^3J(2\text{-H}'/3\text{-H}) = 10.0$ Hz (*trans*-Kopplung). Aus der Größe der vicinalen *trans*-Kopplungen folgt, daß bei 4 und 5 jeweils Konformationen mit *pseudoäquatorial-ständigen Arylresten* stark bevorzugt sein müssen. In den ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden sich die Regioisomeren 4 und 5 vor allem bei C-2 mit einer Verschiebungsdifferenz $\delta(4) - \delta(5)$ zwischen +8 und +9 ppm und bei C-3 mit $\delta(4) - \delta(5)$ zwischen –9 und –10 ppm (Tab. 3). Auch damit ist eine eindeutige Identifizierung von 4 und 5 möglich.

Schema 1



Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität

Eine Abschätzung der Reaktivität von Benzothiet (1) gegenüber den unterschiedlich in 4-Position substituierten Sty-

Tab. 1. Ausbeuten bei der Cycloaddition von Benzothiet (1) an die substituierten Styrole 3a–j

	Cycloaddukte		Cyclodimeres 6 (%)
	Gesamt- ausb. 4 + 5 (%)	Verteilung 4:5	
a	69	46:54	13
b	68	51:49	14
c	51	46:54	26
d	58	37:67	24
e	63	49:51	24
f	51	44:56	15
g	58	42:58	19
h	50	61:39	11
i	75	92: 8	22
j	80	35:65	10

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der 2-Aryl- und 3-Aryl-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyrane (4 bzw. 5) [δ -Werte in CDCl₃, bezogen auf TMS als internen Standard; bei stark überlagerten Signalen ist der Signalschwerpunkt mit nur einer Dezimalstelle angegeben]

Verbindung	2-H	2-H'	3-H	3-H'	4-H/H'	aromat. H	CH ₃
4a	4.48		2.45	2.26	2.98	7.02-7.48	
5a	3.1	3.2	3.2		3.1		
4b	4.43		2.38	2.23	2.96	6.99-7.33	2.35
5b	3.0	3.2	3.2		3.0		2.36
4c	4.51		2.45	2.27	2.98	7.00-7.61	
5c	3.1	3.3	3.3		3.1		
4d	4.49		2.41	2.21	2.92	6.99-7.95	2.57
5d	3.07	3.22	3.30		3.03		2.58
4e	4.43		2.38	2.19	2.94	6.98-7.39	
5e	3.0	3.2	3.2		3.0		
4f	4.41		2.37	2.17	2.92	6.97-7.34	
5f	3.0	3.2	3.2		3.0		
4g	4.40		2.37	2.16	2.92	6.98-7.48	
5g	3.0	3.2	3.2		3.0		
4h	4.41		2.38	2.21	2.95	6.86-7.34	3.79
5h	3.0	3.2	3.2		3.0		3.80
4i	4.38		2.36	2.21	2.94	6.69-7.26	2.92
5i ¹⁰⁾							2.90
4j	4.53		2.43	2.19	2.92	7.00-8.21	
5j	3.08	3.23	3.38		3.05		

rolen 3a–j sollte mit Hilfe von einfachen HMO-Rechnungen möglich sein. Auf der Basis der von Herndon¹¹⁾, Streitwieser¹²⁾, Derflinger¹³⁾ und Häfelfinger¹⁴⁾ vorgeschlagenen Parameter erhält man für 3 die in Tab. 4 angegebenen Grenzorbitalwerte und für das geöffnete Benzothiet (2) folgende Orbitalenergien E und Orbitalkoeffizienten c ¹⁵⁾:

2	HOMO	LUMO
E [β]	0.483	-0.062
c_1 (=CH ₂)	0.269	0.714
c_8 (=S)	-0.832	0.312

Betrachtet man die Energieseparation der in Wechselwirkung tretenden Grenzorbitale (Abb. 1), so stellt man fest, daß der Abstand ΔE_1 zwischen dem LUMO von 2 und dem HOMO von 3 stets kleiner ist als ΔE_2 , der Abstand zwischen dem HOMO von 2 und dem LUMO von 3. Mit dem Einbau zunehmend elektronenziehender Reste in 3 wird jedoch ΔE_1 immer größer und ΔE_2 immer kleiner. Im Fall 2 + 3d ist $\Delta E_1 = 0.789 \beta$ und $\Delta E_2 = 0.866 \beta$; die energetische Aufspaltung ist also für beide Grenzorbitalwechselwirkungen von ähnlicher Größe.

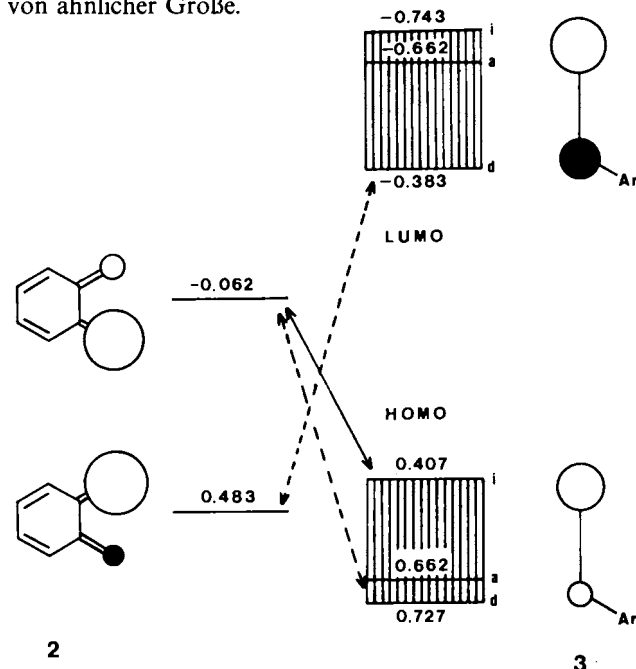


Abb. 1. Wechselwirkung der Grenzorbitale von 2 und 3
 ——— LUMO (2) – HOMO (3), Kontrolle
 - - - - LUMO (2) – HOMO (3) und LUMO (3) – HOMO (2)
 Wechselwirkungen ungefähr gleichrangig

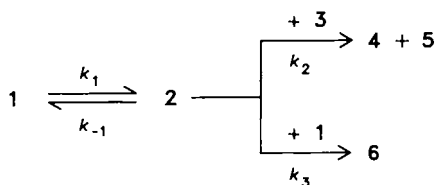
Die Summe ($1/\Delta E_1 + 1/\Delta E_2$) durchläuft ein Minimum beim unsubstituierten Styrol. Schon diese simple, auf die Grenzorbitalenergien beschränkte Betrachtung legt die Frage nahe, ob man es hier nicht mit einer Cycloaddition zu tun hat, die z. B. bei 2 + 3i oder 2 + 3h [$R = N(CH_3)_2$ bzw. OCH_3 , durchgezogene Linie in Abb. 1] der „inversen“ Diels-Alder-Reaktion entspricht, während man z. B. bei 2 + 3j oder 2 + 3d ($R = NO_2$ bzw. $COCH_3$, gestrichelte Linie in Abb. 1) schon im Bereich der neutralen Diels-Alder-Reaktion ist^{16,17)}. Ein solcher Wechsel in der Grenzorbitalkontrolle wurde z. B. für die Cycloaddition von 4-substituierten Styrolen mit Phenacyclonen gefunden¹⁸⁾.

Die experimentelle Überprüfung ergibt in der Tat, daß die Cycloaddition 2 + 3 am langsamsten beim unsubstituierten Styrol (3a) verläuft und sowohl durch elektronenliefernde als auch durch elektronenziehende p -Substituenten beschleunigt wird. Dabei liegt folgendes Kinetikschema zugrunde:

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der 2-Aryl- und 3-Aryl-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyrane (4 und 5) (δ -Werte in CDCl_3 , bezogen auf TMS als internen Standard)

Verbindung	C-2	C-3	C-4	HC-5,6,7,8	C-4a,8a	HC (Aryl)	C _q (Aryl)	übrige C
4a	46.3	29.9	31.2	124.0/126.0/126.5/129.7	133.1/134.1	127.6/127.6/128.6	141.9	
5a	37.3	40.2	33.5	124.0/126.2/126.6/130.1	132.4/134.0	126.8/126.9/128.8	144.9	
4b	46.1	30.2	31.3	124.0/126.0/126.5/129.8	133.2/134.4	127.6/129.4	137.4/139.0	21.1
5b	37.5	39.8	33.7	124.1/126.3/126.7/130.2	132.5/134.2	126.8/129.5	136.5/142.0	21.0
4c	46.0	30.0	31.2	124.1/126.0/126.5/129.8	133.1/134.0	127.0/127.0/127.3/ 127.3/127.3/127.4/ 127.5/128.1/128.7/ 128.8	139.9/140.6/ 140.7	
5c	37.3	39.9	33.5	124.1/126.3/126.7/130.1	132.4/133.9		140.8/140.9/ 143.9	
4d	45.9	29.6	31.0	124.3/126.1/126.6/129.8	133.1/133.5	127.9/128.7	136.5/147.4	26.5/197.5
5d	37.0	40.2	32.2	124.2/126.4/126.8/130.1	132.3/133.5	127.1/128.9	136.0/150.2	26.5/197.5
4e ^{a)}	45.6	29.9	31.4	124.2/125.9/126.6/129.8	132.9		137.7	
					133.7/ 133.8	115.5/115.6/ 128.3/129.2	161.8/ 162.2	
5e ^{a)}	37.4	39.5	33.6	124.2/126.3/126.7/130.1	132.4		140.6	
4f	45.6	29.8	31.2	124.2/126.0/126.6/129.8	133.0/133.7	128.2/128.8/ 128.9/129.0	140.5 132.7/ 133.4	
5f	37.2	39.6	33.4	124.1/126.3/126.8/130.1	132.3/133.6		143.3	
4g	45.7	29.7	31.2	124.2/125.9/126.6/129.8	132.9/133.6	128.6/129.4/ 131.7/131.9	120.7/ 121.4	141.0
5g	37.1	39.7	33.3	124.2/126.3/126.8/130.1	132.2/133.6		143.8	
4h	45.8	30.2	31.4	124.0/125.9/126.4/129.7	133.1/134.0	114.1/128.7	134.3/159.1	55.2
5h	37.5	39.3	33.7	124.0/126.2/126.6/130.1	132.4/134.1	114.2/127.7	137.0/158.6	55.2
4i	45.9	30.5	31.4	123.8/125.9/126.3/129.7	133.1/134.8	112.6/128.3	129.4/150.1	40.5
5i ¹⁰⁾	37.5	39.1	33.8					40.7
4j	45.6	29.3	31.1	124.6/126.1/126.8/129.8	132.8/133.0	123.9/128.7	147.4/149.6	
5j	36.9	40.1	33.0	124.4/126.5/127.0, 130.1	132.1/132.9	124.0/127.8	147.0/152.2	

^{a)} $^1J(\text{C},\text{F}) = 245.3$ bzw. 246.6 , $^2J(\text{C},\text{F}) = 21.1$ bzw. 21.5 , $^3J(\text{C},\text{F}) = 7.8$ bzw. 8.1 Hz.



Einem reversiblen Ringöffnungsschritt folgt die irreversible Cycloaddition zu den Regioisomeren 4 und 5 und in Konkurrenz dazu die ebenfalls irreversible Dimerisierung zu 6. Die Auswertung der ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Konzentrations-Zeit-Meßpunkte für die Kurven $c(3)$ und $c(4) + c(5)$ erfolgte nach der Cauchy-Euler-Integrationsmethode¹⁹⁾ mit Zeitinkrementen von 0.1 min. Von den sieben für $1 + 3\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{d}, \mathbf{f}, \mathbf{h}, \mathbf{i}, \mathbf{j}$ durchgeführten Meßreihen ist als Beispiel $1 + 3\mathbf{i} \rightarrow 4\mathbf{i} + 5\mathbf{i}$ in Abb. 2 wiedergegeben. Die Kurvensimulation ist in allen Fällen mit den optimierten

Tab. 4. Koeffizienten c und Energien E der in der Reaktionsebene gelegenen Grenzorbitale der Styrole $3\mathbf{a}-\mathbf{j}$

Verb.	c_α		c_β		$E[\text{eV}]$	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
3a	0.394	-0.394	0.595	0.595	0.662	-0.662
3b	0.334	-0.448	0.574	0.611	0.581	-0.734
3c	0.279	-0.279	0.495	0.495	0.565	-0.565
3d	0.430	-0.167	0.592	0.435	0.727	-0.383
3e	0.367	-0.408	0.583	0.598	0.629	-0.682
3f	0.377	-0.400	0.586	0.596	0.644	-0.671
3g	0.378	-0.398	0.585	0.596	0.646	-0.669
3h	0.294	-0.432	0.542	0.602	0.542	-0.718
3i	0.188	-0.446	0.461	0.600	0.407	-0.743
3j	0.416	-0.235	0.593	0.482	0.701	-0.487

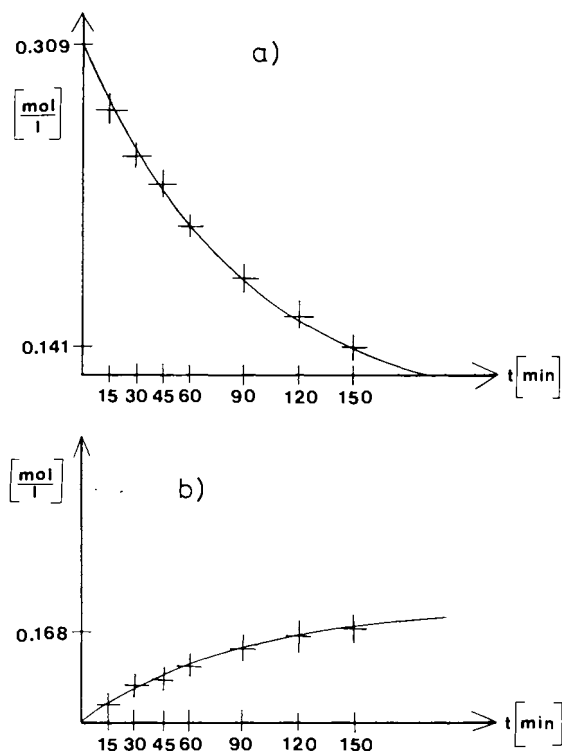


Abb. 2. Umsetzung von Benzothiet (1) [$c_0 = 0.203$ mol/l] mit 4-(Dimethylamino)styrol (3i) [$c_0 = 0.309$ mol/l] bei $101 \pm 1^\circ\text{C}$ in $[\text{D}_8]$ Toluol: a) Abnahme der Konzentration $c(3i)$; b) Zunahme der Konzentration $c(4i + 5i)$

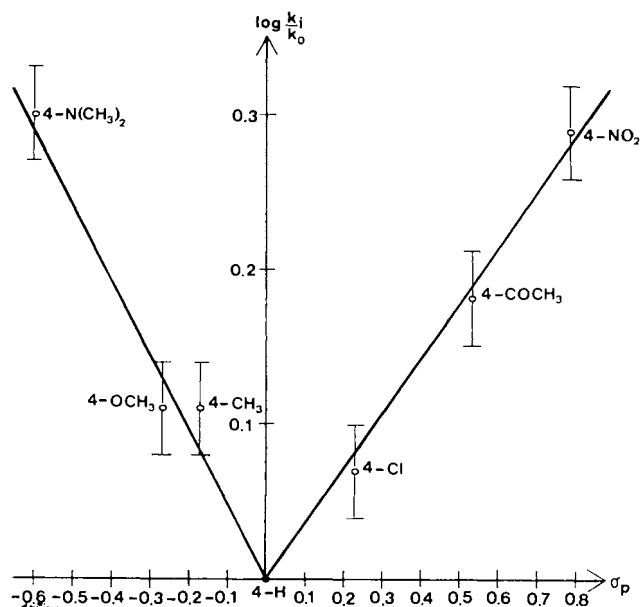


Abb. 3. Zusammenhang zwischen $\lg k_i/k_0$ und σ_p für die Cycloaddition $2 + 3a, b, c, d, f, h, i, j$. (In den Fehlergrenzen sind sowohl die Meßfehler bei den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Konzentrationsbestimmungen wie die Fehler bei der kinetischen Auswertung berücksichtigt.)

Werten $k_1 = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und $k_3/k_{-1} = 30:1$ durchgeführt worden. Im einzelnen Reaktionsbeispiel wurde dann k_2/k_{-1} so variiert, daß die berechnete Kurve die Meßpunkte möglichst gut trifft. (Die Streuung der Meßpunkte um die

14 optimierten Konzentrationskurven ist in allen Fällen etwa gleich.)

Trägt man $\lg k_i/k_0$ (mit $k_i = k_{2b,d,f,h,i,j}$ und $k_0 = k_{2a}$) gegen die von Jaffe²⁰) angegebenen σ_p -Werte auf, dann erhält man einen „geknickten“ Hammett-Plot (Abb. 3). Die auf der Basis der Grenzorbitalenergien vermutete Beschleunigung der Cycloaddition sowohl durch Substituenten mit positiven σ_p -Werten als auch durch Substituenten mit negativen σ_p -Werten bestätigt sich also²¹⁾.

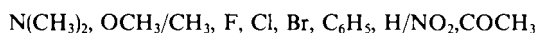
Substituenteneinflüsse auf die Regioselektivität

Bei einer genaueren Beurteilung der Cycloaddition $2 + 3$ nach der Grenzorbitaltheorie darf man sich natürlich nicht auf die Orbitalenergien beschränken. Berücksichtigt man die Orbitalkoeffizienten c und die Resonanzintegrale H , dann ergeben sich folgende Ausdrücke für die Stabilisierungsenergien E_4 und E_5 :

$$2 + 3 \rightarrow 4: \\ E_4 = \frac{[c_1(\text{LUMO}) \cdot c_{\beta}(\text{HOMO}) \cdot H_{CC} + c_8(\text{LUMO}) \cdot c_2(\text{HOMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_1} + \frac{[c_1(\text{HOMO}) \cdot c_{\beta}(\text{LUMO}) \cdot H_{CC} + c_8(\text{HOMO}) \cdot c_2(\text{LUMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_2}$$

$$2 + 3 \rightarrow 5: \\ E_5 = \frac{[c_1(\text{LUMO}) \cdot c_2(\text{HOMO}) \cdot H_{CC} + c_8(\text{LUMO}) \cdot c_{\beta}(\text{HOMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_1} + \frac{[c_1(\text{HOMO}) \cdot c_2(\text{LUMO}) \cdot H_{CC} + c_8(\text{HOMO}) \cdot c_{\beta}(\text{LUMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_2}$$

In diesen Ausdrücken stellen die Resonanzintegrale H eine besondere Schwierigkeit dar. Schon aufgrund der ganz unterschiedlichen Bindungslängen für die neu zu knüpfenden Bindungen CC und CS muß man einen stark unsymmetrischen Übergangszustand annehmen. Bei vergleichbaren Kernabständen würde das Überlappungsintegral S_{CC} über S_{CS} dominieren – und damit auch das Resonanzintegral H_{CC} über H_{CS} ^{22,23)}. Setzt man hier im Gegensatz dazu ein Verhältnis $H_{CS}/H_{CC} = 1.075$ voraus, dann ergibt sich für $2 + 3e$ ein Verhältnis $E_4/E_5 = 1.0$, was der Isomerenverteilung $4e:5e = 51:49$ gerecht wird. Aus den übrigen in Tab. 5 aufgelisteten Quotienten E_4/E_5 erhält man die Vorhersage, daß in der Reihenfolge



der Anteil von **5** abnehmen und der von **4** zunehmen sollte, wobei ab **Cl 4** das Hauptprodukt sein sollte. Experimentell beobachtet man (vgl. Tab. 1) die Reihenfolge



wobei ab C_6H_5 das Regioisomere **4** eindeutig dominiert. Die Regioselektivität läßt sich also mit der FMO-Theorie befriedigend erklären. Das vorhergesagte Hauptprodukt wird in jedem Fall experimentell bestätigt; die Reihenfolge des Substituenteneinflusses stimmt allerdings im Bereich der elektronenziehenden Substituenten nicht genau mit der Theorie überein.

Zum Vergleich sei das Modell des vollständig unsymmetrischen Übergangszustandes herangezogen, bei dem die

Regioselektivität allein aus der Wechselwirkung der „weichsten“ Zentren abgeleitet wird²³). Dabei werden die folgenden Ausdrücke ausgewertet:

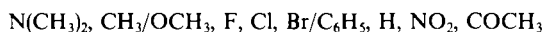
$$E'_4 = \frac{[c_1(\text{LUMO}) \cdot c_\beta(\text{HOMO}) \cdot H_{CC}]^2}{\Delta E_1} + \frac{[c_1(\text{HOMO}) \cdot c_\beta(\text{LUMO}) \cdot H_{CC}]^2}{\Delta E_2}$$

$$E''_4 = \frac{[c_8(\text{LUMO}) \cdot c_\alpha(\text{HOMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_1} + \frac{[c_8(\text{HOMO}) \cdot c_\alpha(\text{LUMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_2}$$

$$E'_5 = \frac{[c_1(\text{LUMO}) \cdot c_\alpha(\text{HOMO}) \cdot H_{CC}]^2}{\Delta E_1} + \frac{[c_1(\text{HOMO}) \cdot c_\alpha(\text{LUMO}) \cdot H_{CC}]^2}{\Delta E_2}$$

$$E''_5 = \frac{[c_8(\text{LUMO}) \cdot c_\beta(\text{HOMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_1} + \frac{[c_8(\text{HOMO}) \cdot c_\beta(\text{LUMO}) \cdot H_{CS}]^2}{\Delta E_2}$$

Auch hierbei spielt wieder das Verhältnis der Resonanzintegrale H_{CS}/H_{CC} eine entscheidende Rolle. Nimmt man wie oben die 1:1-Verteilung bei **4e/5e** zur Festlegung dieses Quotienten an, so kommt man wiederum auf den Zahlenwert 1.075. Damit erhält man aus der letzten Spalte der Tab. 5 die Vorhersage, daß der Regioisomerenanteil von **5** in der Reihenfolge



abnehmen sollte, wobei ab **Cl 4** das Hauptprodukt sein sollte. Diese Reihenfolge entspricht weitgehend der oben beschriebenen und gibt in allen Fällen das richtige Hauptprodukt an.

Tab. 5. Stabilisierungsenergien für die Grenzorbitalwechselwirkung bei der Cycloaddition **2 + 3**

2+3	$\frac{E_4}{E_5}$	E_4'/H^2_{CC}	E_4''/H^2_{CS}	E_5'/H^2_{CS}	E_5''/H^2_{CC}	$\frac{E_4'+E_4''}{E_5'+E_5''}$
a	0.975	0.271	0.114	0.119	0.261	0.958
b	1.049	0.283	0.131	0.100	0.262	1.079
c	0.977	0.216	0.064	0.069	0.199	0.970
d	0.904	0.242	0.045	0.122	0.194	0.849
e	1.000	0.273	0.118	0.109	0.260	1.000
f	0.985	0.270	0.116	0.112	0.260	0.980
g	0.980	0.269	0.115	0.113	0.260	0.972
h	1.049	0.269	0.121	0.084	0.256	1.077
i	1.104	0.251	0.119	0.050	0.247	1.159
j	0.930	0.252	0.061	0.120	0.211	0.887

Die Tab. 5 zeigt aber auch, daß man sich nicht auf die Wechselwirkung der „weichsten“ Zentren beschränken kann. Nach dem ursprünglichen Vorschlag von Nguyễn Trong Anh und Mitarbeitern²³) sollte die Regioselektivität aus E'_4/E'_5 hervorgehen. Aus den beiden letzten Beispielen **i** und **j** mit der Dimethylamino- und der Nitrogruppe sieht man, das es keinen Quotienten H_{CS}/H_{CC} geben kann, der $E'_4/E'_5 > 1$ und $E''_4/E''_5 < 1$ werden läßt, was die experimentell gefundenen Regioisomerenverteilungen bei diesen Substituenten mit entgegengesetztem elektronischen Effekt fordern. Der Vergleich der Stabilisierungsenergien $E_{4,5}$ mit $E'_{4,5}$, $E''_{4,5}$ zeigt, daß allenfalls die gemischt quadratischen Glieder in $E_{4,5}$ weggelassen werden können. Die Orbitalwechselwirkungen sind für *beide* neu zu knüpfenden Bindungen zu berücksichtigen. Dieses Ergebnis ist umso be-

merkenswerter, als man es hier bei der Cycloaddition **2 + 3** sicherlich mit hoch unsymmetrischen Übergangszuständen zu tun hat. Für 1,2-disubstituierte Ethylene mit *Z*-Konfiguration wurde bei der Cycloaddition mit **1** sogar ein Zwei-Stufen-Mechanismus experimentell nachgewiesen⁹).

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In CHCl_3 , Beckman Acculab 4. — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: In CDCl_3 , WH 90 und AM 400 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT CH 7 A der Firma Varian. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert. — HMO-Rechnungen und Kinetik-Auswertung mit IBM-AT.

Synthese der Ausgangsverbindungen: Benzothiet (**1**)^{5,6}, Styrol (**3a**)²⁴, 4-Methylstyrol (**3b**)²⁴, 4-Phenylstyrol (**3c**)²⁴, 4-Acetylstyrol (**3d**)²⁵, 4-Fluorstyrol (**3e**)²⁴, 4-Chlorstyrol (**3f**)²⁴, 4-Bromstyrol (**3g**)²⁴, 4-Methoxystyrol (**3h**)²⁴, 4-(Dimethylamino)styrol (**3i**)²⁶, 4-Nitrostyrol (**3j**)²⁷.

Umsetzung von Benzothiet (1) mit den Styrolen 3a–j: 122 mg (1.0 mmol) **1** und 1.5–1.9 mmol **3a–j** werden 3.5 h unter Rückfluß in wasserfreiem Toluol erhitzt. Der vom Solvens befreite Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (80 × 2.5 cm) chromatographiert. Zur Elution dienen Petrolether (40–70°C/Toluol-Gemische: 1:1 bei **e, i**, 5:3 bei **d**, 2:1 bei **h, j**, 4:1 bei **g**, 5:1 bei **a, c, f**, 22:3 bei **b**)²⁸. Man isoliert stets drei Fraktionen, wobei allerdings die Reihenfolge variiert: **3–4, 5–6**²⁹ bei **a, b, e, f, g**, **6–3–4, 5** bei **d, h, i, j** und **3–6–4, 5** bei **c**. (Ausbeuten bez. auf **1** siehe Tab. 1).

3,4-Dihydro-2-phenyl-2H-1-benzothiopyran (4a) und 3,4-Dihydro-3-phenyl-2H-1-benzothiopyran (5a): Ausb. 156 mg (69%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4a:5a** = 46:54; farbloses Öl. — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} , 2990, 2920, 1590, 1580, 1555, 1480, 1465, 1440, 1430, 1065. — MS (70 eV): m/z (%) = 226 (99, $\text{M}^{+\cdot}$), 211 (32), 135 (100), 122 (73), 121 (70), 92 (34), 91 (50)³⁰.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S}$ (226.3) Ber. C 79.60 H 6.23 Gef. C 79.73 H 6.52

3,4-Dihydro-2-(4-methylphenyl)-2H-1-benzothiopyran (4b) und 3,4-Dihydro-3-(4-methylphenyl)-2H-1-benzothiopyran (5b): Ausb. 163 mg (68%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4b:5b** = 51:49; farbloses Öl. — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 2985 cm^{-1} , 2910, 1500, 1465, 1430, 1065, 900. — MS (70 eV): m/z (%) = 240 (8, $\text{M}^{+\cdot}$), 135 (15), 122 (63), 121 (100), 118 (49), 117 (37), 115 (23), 110 (23), 91 (44).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}$ (240.4) Ber. C 79.95 H 6.71 Gef. C 79.74 H 6.65

3,4-Dihydro-2-(4-biphenyl)-2H-1-benzothiopyran (4c) und 3,4-Dihydro-3-(4-biphenyl)-2H-1-benzothiopyran (5c): Ausb. 153 mg (51%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4c:5c** = 46:54; farblose Kristalle, Schmp. 93–110°C. — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} , 2980, 2910, 1590, 1555, 1475, 1430, 1065, 1000, 835. — MS (70 eV): m/z (%) = 302 (100, $\text{M}^{+\cdot}$), 180 (95), 178 (21), 168 (29), 135 (77), 122 (9), 121 (16), 91 (12).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}$ (302.4) Ber. C 83.40 H 5.99 Gef. C 83.24 H 5.87

2-(4-Acetylphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (4d) und 3-(4-Acetylphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (5d): Ausb. 156 mg (58%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4d:5d** = 37:63; farblose Kristalle, Schmp. 88–94°C. — IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm^{-1} , 1665, 1595, 1465, 1430, 1405, 1350, 1260, 955. — MS (70 eV): m/z (%) = 268 (100, $\text{M}^{+\cdot}$); 253 (23), 135 (32), 134 (38), 122 (94), 121 (46), 91 (18).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{OS}$ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.68 H 5.66

2-(4-Fluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**4e**) und 3-(4-Fluorphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**5e**): Ausb. 155 mg (63%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4e**:**5e** = 49:51; farblose Kristalle, Schmp. 62–63°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2900 cm⁻¹, 1590, 1490, 1460, 1425, 1200, 1150, 1060, 830. — MS (70 eV): m/z (%) = 244 (100, M⁺), 229 (16), 135 (72), 122 (63), 121 (45), 91 (11).

C₁₅H₁₃FS (244.3) Ber. C 73.74 H 5.36 Gef. C 73.93 H 5.60

2-(4-Chlorphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**4f**) und 3-(4-Chlorphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**5f**): Ausb. 133 mg (51%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4f**:**5f** = 44:56; farblose Kristalle, Schmp. 86–87°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2910 cm⁻¹, 1480, 1460, 1425, 1085, 1040, 1010, 825. — MS (70 eV): m/z (%) = 262/260 (27/72, M⁺, Cl-Muster), 135 (100), 122 (91), 121 (64), 91 (31).

C₁₅H₁₃ClS (260.8) Ber. C 69.08 H 5.02 Gef. C 69.32 H 4.89

2-(4-Bromphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**4g**) und 3-(4-Bromphenyl)-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**5g**): Ausb. 177 mg (58%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4g**:**5g** = 42:58; farblose Kristalle, Schmp. 88–89°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2905 cm⁻¹, 1470, 1425, 1390, 1065, 1000, 900, 820. — MS (70 eV): m/z (%) = 306/304 (39/39, M⁺, Br-Muster), 135 (100), 122 (73), 121 (55), 91 (34).

C₁₅H₁₃BrS (305.2) Ber. C 59.03 H 4.29 Gef. C 59.14 H 4.52

3,4-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-2H-1-benzothiopyran (**4h**) und 3,4-Dihydro-3-(4-methoxyphenyl)-2H-1-benzothiopyran (**5h**): Ausb. 128 mg (50%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4h**:**5h** = 61:39; blaßgelbe Kristalle, Schmp. 61–84°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2920 cm⁻¹, 2830, 1600, 1500, 1470, 1430, 1300, 1245, 1175, 1030, 830. — MS (70 eV): m/z (%) = 256 (55, M⁺), 135 (75), 134 (100), 122 (44), 121 (57), 91 (30).

C₁₆H₁₆OS (256.4) Ber. C 74.96 H 6.29 Gef. C 74.95 H 6.20

2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**4i**) und 3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3,4-dihydro-2H-1-benzothiopyran (**5i**): Ausb. 201 mg (75%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4i**:**5i** = 92:8; gelbbraune Kristalle, Schmp. 80 bis 82°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2910 cm⁻¹, 1600, 1505, 1470, 1430, 1345, 1160, 1050, 945, 815. — MS (70 eV): m/z (%) = 269 (100, M⁺), 147 (93), 146 (38), 135 (16), 134 (93), 121 (16), 91 (12).

C₁₇H₁₉NS (269.4) Ber. C 75.79 H 7.11 Gef. C 75.47 H 7.02

3,4-Dihydro-2-(4-nitrophenyl)-2H-1-benzothiopyran (**4j**) und 3,4-Dihydro-3-(4-nitrophenyl)-2H-1-benzothiopyran (**5j**): Ausb. 217 mg (80%), Isomerenverhältnis laut ¹H-NMR-Spektrum **4j**:**5j** = 35:65; gelbe Kristalle, Schmp. 122–127°C. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2950 cm⁻¹, 1590, 1510, 1135, 850. — MS (70 eV): m/z (%) = 271 (100, M⁺), 135 (36), 122 (65), 121 (39), 91 (16).

C₁₅H₁₃NO₂S (271.3) Ber. C 66.39 H 4.83 Gef. C 66.35 H 4.78

Kinetiken: Die kinetischen Messungen wurden in NMR-Röhrchen in [D₈]Toluol durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen lagen bei 0.3–0.5 mol/l **3a, b, d, f, h, i, g** und 0.2–0.3 mol/l **1**. Im Lauf der Reaktionszeit von ca. 3 h bei 101 ± 1°C wurden jeweils sechs bis acht ¹H-NMR-spektroskopische Konzentrationsbestimmungen für die Abnahme von **3** und die Zunahme von (**4** + **5**) durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1: 63559-01-3 / **3a**: 100-42-5 / **3b**: 622-97-9 / **3c**: 2350-89-2 / **3d**: 10537-63-0 / **3e**: 405-99-2 / **3f**: 1073-67-2 / **3g**: 2039-82-9 / **3h**: 637-69-4 / **3i**: 2039-80-7 / **3j**: 100-13-0 / **4a**: 5961-99-9 / **4b**: 120229-36-9 / **4c**: 120229-37-0 / **4d**: 120229-38-1 / **4e**: 120229-39-2 / **4f**: 78317-71-2 / **4g**: 120229-40-5 / **4h**: 120229-41-6 / **4i**: 120229-42-7 / **4j**: 120229-43-8 / **5a**: 120229-44-9 / **5b**: 120229-45-0 / **5c**: 120229-46-1 / **5d**: 120229-47-2 / **5e**: 120229-48-3 / **5f**: 120229-49-4 / **5g**: 120229-50-7 / **5h**: 120229-51-8 / **5i**: 120229-52-9 / **5j**: 120229-53-0 / **6**: 263-06-9

- ¹ E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem.* **88** (1976) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 117.
- ² E. Voigt, H. Meier, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2242.
- ³ W. J. M. van Tilborg, H. Plomb, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 130.
- ⁴ W. J. M. van Tilborg, H. Plomb, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **86** (1977) 282.
- ⁵ R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 343.
- ⁶ Y.-L. Mao, V. Boekelheide, *Proc. Natl. Sci. USA* **77** (1980) 1732.
- ⁷ F. A. Davis, S. B. Awad, R. H. Jenkins jr., R. L. Billmers, L. A. Jenkins, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3071.
- ⁸ Nach der MNDO-Methode berechnete Orbitalenergien, vgl. Lit.⁹.
- ⁹ H. Meier, H.-L. Eckes, H.-P. Niedermann, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1046.
- ¹⁰ Die übrigen Signale sind nicht eindeutig zu identifizieren.
- ¹¹ J. Feuer, W. C. Herndon, L. H. Hall, *Tetrahedron* **24** (1968) 2575.
- ¹² A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, S. 135, J. Wiley & Sons, New York 1961.
- ¹³ G. Derflinger, H. Lischka, *Monatsh. Chem.* **100** (1969) 1003.
- ¹⁴ G. Häfelinger, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2902, 2922, 3289, 3370 und *Tetrahedron* **27** (1971) 1635.
- ¹⁵ Die Zahlenwerte der nach der HMO-Methode berechneten Koeffizienten stimmen qualitativ mit den MNDO-Werten⁹ überein; die Differenzierung in ein reaktives Zentrum mit großem |c| und eines mit kleinem |c| ist jedoch bei der HMO-Methode sowohl für das HOMO wie für das LUMO erheblich stärker ausgeprägt.
- ¹⁶ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980), 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- ¹⁷ R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40** (1974) 569, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717.
- ¹⁸ M. Yasuda, K. Harano, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 659.
- ¹⁹ Zu der graphischen Auswertungsmethode vgl. auch H. Meier, H. Wengenroth, W. Lauer, W. Vogt, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1643.
- ²⁰ H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53** (1953) 191.
- ²¹ Die Korrelation mit σ_p^+ -Werten ist erheblich schlechter; vgl. Lit.¹⁸.
- ²² R. C. Sahni, J. W. Cooley, *Derivation and Tabulation of Molecular Integrals*, *NASA Technical Note D-146-II*, Washington 1960.
- ²³ O. Eisenstein, J. M. Lefour, Nguyễn Trong Anh, R. F. Hudson, *Tetrahedron* **33** (1977) 523.
- ²⁴ Käufliche Verbindungen.
- ²⁵ G. Baddeley, E. Wrench, R. Williamson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2110.
- ²⁶ C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. J. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 736.
- ²⁷ W. H. Saunders, R. A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3712.
- ²⁸ Bei p-Substituenten, die eine starke Polarität bewirken, empfiehlt sich ein Lösungsmittelgradient mit zunehmendem Toluol-Anteil bis zu reinem Toluol, im Fall von **4, 5d** sogar bis zu Toluol/Essigester (5:2).
- ²⁹ Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe⁹.
- ³⁰ Allen Massenspektren von **4/5** gemeinsam sind Peaks für die Fragment-Ionen C₈H₇S⁺/C₈H₆S⁺ mit m/z = 135, 134 und C₇H₆S⁺/C₇H₅S⁺ mit m/z = 122, 121.

[49/89]