

Thiabenzolanionen - Synthese substituierter Thiopyrane ^{1,2)}

Richard R. Schmidt und Ulrich Burkert

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

(Received in Germany 9 September 1973; received in UK for publication 21 September 1973)

Cyclisch konjugierte, planare $4n\pi$ -Systeme sind durch Resonanz destabilisiert; sie sind nach Dewar ³⁾ und Breslow ⁴⁾ antiaromatisch. Die Erzeugung solcher Systeme führt zu reaktiven Komponenten, die häufig nur als Reaktionszwischenstufen beobachtet werden können.

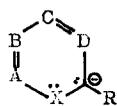
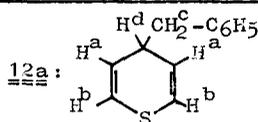
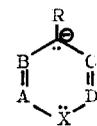
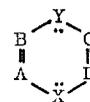
Ausgangspunkt unserer Untersuchungen sind insbesondere anionische aber auch neutrale sechsgliedrige, cyclische 8π -Systeme der Struktur 1-4 ⁵⁻⁷⁾. Sie leiten sich vom Cyclooctatetraen bzw. den Heterotropilidenen ab, indem man zwei bzw. eine Doppelbindung durch ein Heteroatom mit einem freien Elektronenpaar und bzw. oder durch ein Carbanion ersetzt.

So werden z.B. aus 4H-1,3-Oxazinen hochreaktive Anionen erhalten, die bei -78°C in rascher elektrocyclischer Reaktion reversibel in bicyclische, valenzisomere Oxa- σ -homopyrrol-Anionen übergehen ^{5,6)}; dieses Verhalten ist bekanntlich auch dem isoelektronischen Oxepin-Benzoloxid-System zueigen ⁸⁾. Es war deshalb von Interesse zu erfahren, welche Eigenschaften schwefelhaltige, sechsgliedrige anionische 8π -Systeme aufweisen, die dem Thiopin verwandt sind.

Erwartungsgemäß lieferten 1,3-Thiazin- und 1,3,4-Thiadiazin-Anionen über die entsprechenden bicyclischen Systeme unter Schwefel-Eliminierung Pyrrol- bzw.-Pyrazol-Anionen ^{5,7)}. Die Thiopyran-Anionen 7 besitzen im Gegensatz zu den vorgenannten Anionen - abgesehen vom Schwefel-Atom - kein elektronegatives Element zur Übernahme und Stabilisierung der negativen Ladung. Ebenso fehlt eine Ladungsverschiedenheit am C-2 und C-6, die die Bildung einer neuen CC-Bindung zum Thia- σ -homocyclopentadien-Anion 8 fördert. Die irreversible Schwefel-Eliminierung aus 8 zum energiereichen Cyclopentadien-Anion 9 begünstigt dennoch diesen

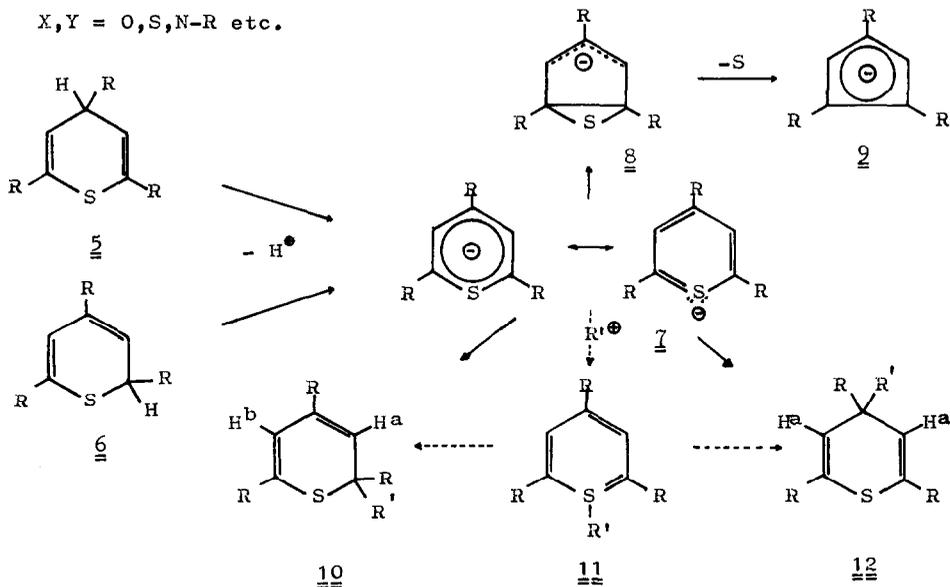
Tab. 1: Synthetisierte Thiopyrane 10 und 12a-e.

Ver- bindung	R	R'	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	1H-NMR (CDCl ₃) in τ			
					H ^a	H ^b	H ^c	H ^d
<u>10</u>	C ₆ H ₅	D	ö1	95	4.02(s)	3.03(s)	--	---
<u>12a</u>	H ^d	C ₆ H ₅ CH ₂ ^c	84 ^{a)}	30	4.4-4.8(m)	4.1(d)	7.33(d)	6.6-7.0(m)
<u>12b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃ ^c	96 ^{b)}	65	4.08(s)	--	8.36(s)	---
<u>12c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ ^c	100	87	4.08(s)	--	6.66(s)	---
<u>12d</u>	C ₆ H ₅	CH ₃ ^c CO	ö1	31	3.76(s)	--	7.85(s)	---
<u>12e</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	151-2	42	3.60(s)	--	--	---

a) Sdp.: 10⁻³ mm Hg;b) Lit. Schmp.: 96-97°C¹¹⁾.1234

A, B, C, D = C-R, N etc.

X, Y = O, S, N-R etc.



Reaktionsablauf.

Die Thiopyran-Anionen 7 zeigen jedoch ein gänzlich neues Reaktionsverhalten.

Beim triphenyl-substituierten Thiopyran 5 und 6 wurde mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak bzw. tert.-Butyl-Li in THF eine tiefrote Lösung gebildet (7, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$: $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 505 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 4.14$), die unter N_2 auch bei Raumtemperatur stabil ist. Aus der nahezu quantitativen Deuterierung mit D_2O folgt, daß in der Lösung das Anion 7 vorliegt; dabei wird ausgehend von 5 oder 6 das 2-Deutero-2H-thiopyran 10 erhalten. Bei der Alkylierung mit Methyljodid und Benzylchlorid bzw. bei der Acylierung mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid wurden die 4-substituierten 4H-Thiopyrane 12b-12e isoliert. Analog wurde aus dem unsubstituierten Thiopyran 5 9) ($\text{R} = \text{H}$) mit tert.-Butyl-Li und Benzylchlorid 12a gebildet (s. Tab. 1).

Der pK_a -Wert von 5 und 6 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde durch Verwendung von verschiedenen Basen zu 20 abgeschätzt. Diese hohe Acidität legt nahe, daß 7 nicht ein cyclisches 8π - sondern ein cyclisches 6π -System ist, wie es die Resonanzstruktur mit 10 Elektronen und einer lokalisierten negativen Ladung am Schwefel zeigt; d.h., 7 ist besser als Thiabenzol-Anion zu beschreiben. Nach Dewar ist das Thiabenzol-System nichtaromatisch ¹⁰⁾, es liegt in der Energieskala zwischen den aromatischen 6π - und den antiaromatischen 8π -Systemen. Möglicherweise führt die Umsetzung von 7 mit Elektrophilen intermediär zu den umlagerungsfreudigen Thiabenzolen 11 ^{11,12)}.

Das Verhalten der 4H-Pyrane gegen Basen zeigt, in welchem Umfang 7 dadurch stabilisiert wird, daß zwei Elektronen ein energetisch tiefliegendes d-Orbital am Schwefel besetzen. Das 2.4.6-Triphenyl-4H-pyran ist mit einem $\text{pK}_a \approx 35$ ¹⁴⁾ um ca. 15 pK_a -Einheiten weniger acid als das entsprechende Thiopyran. Da das Sauerstoffatom energetisch tiefliegende d-Orbitale nicht aufweist, ist das Pyran-Anion ein cyclisches 8π -System, es ist demzufolge wesentlich energiereicher.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

- 1) Heterocyclische 8 π -Systeme, 6. Mitteil. - 5. Mitteil. s.l.c. 7)
- 2) Teil der Diplomarbeit U. Burkert, Universität Stuttgart, 1972 und der geplanten Dissertation.
- 3) M.J.S. Dewar, J.Am.Chem. Soc. 74, 3341, 3357 (1952).
- 4) R. Breslow, Angew. Chem. 80, 573 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 565 (1968)
- 5) Darüber wurde von einem von uns (R.R.S) auf mehreren Vorträgen berichtet; zum erstenmal am 14.6.1971 in München.
- 6) R.R. Schmidt, W.J.W. Mayer und H.U. Wagner, Liebigs Ann. Chem. im Druck; R.R. Schmidt, Angew. Chem. 83, 622 (1971), Angw. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 572 (1971).
- 7) R.R. Schmidt, M. Dimmler und H. Vatter, Chem. Ber. im Druck.
- 8) E. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 385 (1967).
- 9) Herstellung nach K. Dimroth, W. Kinzebach und M. Soyka, Chem. Ber. 89, 2351 (1966).
- 10) M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw Hill, New York, N.Y. 1969, S. 430-436.
- 11) G. Suld und C.C. Price, J.Am.Chem. Soc. 83, 1770 (1961); *ibid.*, 84, 2090 (1962); *ibid.* 84, 2094 (1962).
- 12) Berechnungen der Ladungsverteilung im Anion 7, wofür wir Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Universität Darmstadt herzlich danken, und Untersuchungen am Phosphabenzol-Anion ¹³⁾ könnten als Stütze eines solchen Reaktionsverlaufs herangezogen werden.
- 13) G. Märkl und A. Merz, Tetrahedron Letters 1971, 1215.