

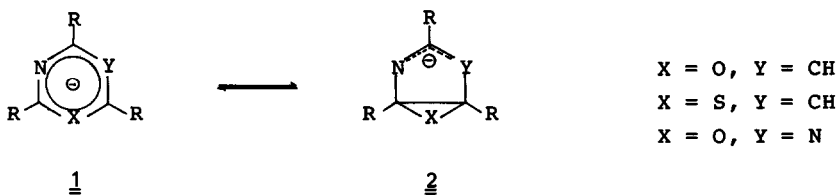
ERZEUGUNG VON PYRANANIONEN

R.R.Schmidt, U.Burkert und R.Prewo

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung,
Universität Stuttgart, 7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55, Germany

(Received in Germany 9 August 1975; received in UK for publication 22 August 1975)

Unsere Untersuchungen an heterotropilidenanalogen, sechsgliedrigen Heterocyclen mit acht delokalisierten π -Elektronen der Struktur 1 haben gezeigt, daß durch Anionbildung die elektronische Destabilisierung besonders deutlich hervortritt und Ausweichreaktionen gefördert werden²⁻⁶). Bei den Ausweichreaktionen spielt die Stabilisierung der negativen Ladung durch Ausbildung von bicyclischen Anionen 2 mit 1-Azallylanionstruktur z. B. bei 1.3-Oxazinen^{2,3}) und 1.3-Thiazinen⁵) bzw. 1.3-Diazallylstruktur bei 1.3.5-Oxiazinen^{6,7}) eine wichtige Rolle. Dem oxepinanalogen Pyrananion 4 steht durch Valenzisomerisierung zum bicycli-

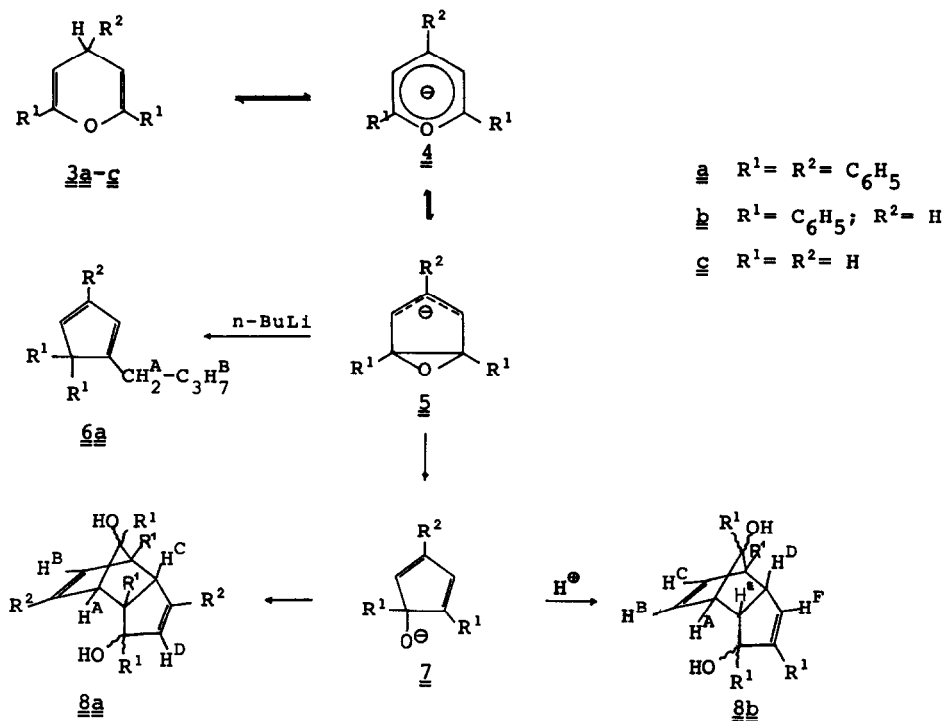


schen Anion 5 eine vergleichbare Stabilisierung der negativen Ladung nicht offen; deshalb ist die Untersuchung der Anionbildung von besonderem Interesse.

Als Modells-substanzen wurden die Pyrane 3a-c ausgewählt.

Mit Butyllithium/THF wird aus 3a bei -80°C bis -120°C nur in geringem Umfang (unter 3 %) das entsprechende Pyrananion 4a als stabile blauviolette Lösung erhalten ($\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 584 \text{ nm}$)⁸). Mit einem großen Überschuß an n-Butyllithium wird, vermutlich über das Cyclopentadienoxidanion 5a, in geringem Umfang das Cyclopentadienderivat 6a⁹) gebildet [Schmp.: $79-80^{\circ}\text{C}$, Ausb. 28 %; $^1\text{HNMR}$ ¹⁰):

H^{A} : 2.38 δ (t); H^{B} 1.4-0.5 δ (m)]. Erst mit Lithiumdiisopropylamid als Base entsteht in THF bei -80°C im Gleichgewicht, nachgewiesen durch Deuterierung mit Methanol-O-d, das Pyrananion 4a zu 40-60 %. Daraus läßt sich für 3a ein



pK_a -Wert von 37 ± 2 ableiten¹¹⁾. Das 2,6-Diphenyl-4H-pyran 3b liefert unter den gleichen Bedingungen zwar noch das tiefblaue Anion 4b, nach Deuterierungsversuchen sind jedoch weniger als 5 % Anion 4b im Gleichgewicht mit dem Pyran 3b. Beim unsubstituierten 4H-Pyran 3c konnte Anionbildung mit den genannten Basen in THF auch UV-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Dieses Ergebnis zeigt sehr deutlich die geringe Tendenz der 4H-Pyrane 3 in anionische Systeme mit formal acht delokalisierbaren π -Elektronen überzugehen. Dieses Phänomen ist deshalb so ausgeprägt, weil die Valenzisomerisierung von 4 zu 5 durch hohe Ringspannung und Ausbildung eines Allylanion-Systems keinen energetischen Ausweg bietet.

Basenbehandlung von 3a und 3b über längere Zeit oder rascher bei -30°C und darüber liefert die Aktivierungsenergie für irreversible Folgereaktionen. Dabei werden über das Cyclopentadienolat 7 die Cyclopentadiendimeren 8a⁹⁾ (Schmp. 146°C) und 8b⁹⁾ erhalten. Ihre Struktur und die endo-Verknüpfung der

beiden Ringe folgt aus den NMR-Spektren.

8a : $^1\text{HNMR}^{10)}$: H^{A} 3.38 (s); H^{B} 6.90 (s); H^{C} 5.04 (s); H^{D} 6.18 (s)
8b $^{12)}$: $^1\text{HNMR}^{10)}$: H^{A} 3.51 (o); H^{B} 6.42 (q); H^{C} 6.10 (d); H^{D} 4.49 (q);
 H^{E} 3.63 (q); H^{F} 6.14 (d). J^{AB} 3.2Hz, J^{BC} 6.2Hz,
 J^{DE} 7.5Hz, J^{DF} 2.2Hz; J^{AE} 4.4Hz J^{AC} 0.9Hz.

Die geringe Neigung zur Anionbildung bei den Pyranen wird erwartungsgemäß bei den Dihydropyridinen noch übertroffen (s.Tab. 1). Deutlich zeigen die pK_{a} -Werte in Tab.1 den anionstabilisierenden Einfluß von Schwefelatomen, ein Phänomen, das auf die Übernahme des zusätzlichen Elektronenpaares durch energetisch tiefliegende d-Orbitale¹³⁾ oder antibindende σ -Orbitale¹⁴⁾ zurückzuführen ist. Das Sauerstoff- und Stickstoffatom weisen solche Orbitale nicht auf; deshalb ist das anionische cyclische 8π -System wesentlich energiereicher. Die Differenz von ca. 17 pk-Einheiten zwischen dem Pyran und dem Thiopyran ist jedoch so außergewöhnlich¹⁵⁾, daß man den beiden Systemen - wie vorgeschlagen⁴⁾ - verschiedene Elektronenkonfigurationen zuweisen muß. Für die Systeme mit Ringgliedern aus der ersten Achterperiode ist nach allen Befunden die Konjugation von acht delokalisierbaren π -Elektronen der entscheidende Gesichtspunkt¹⁶⁾.

Tab. 1: pK_{a} -Werte in THF¹⁰⁾

| Verbindung | pK_{a} |
|---|------------------------|
| <u>3a</u> | 37 \pm 2 a) |
| N-Methyl-2.4.6-triphenyl-1.2-dihydropyridin | > 40 a) |
| 2.4.6-Triphenyl-4H-thiopyran | 19,5 \pm 1 a,b) |
| 2.4.6-Triphenyl-4H-1.3-thiazin | 22,5 \pm 1 b) |

a) thermodynamische Acidität, b) kinetische Acidität

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

- 1) Heterocyclische 8π -Systeme, 1C - Teil 9, s. 1. c. 6
- 2) R.R.Schmidt, Angew. Chem. 83, 622 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 572 (1971)
- 3) R.R.Schmidt, W.J.W.Mayer und H.U.Wagner, Liebigs Ann. Chem. 1973, 2010
- 4) R.R.Schmidt und U.Burkert, Tetrahedron Lett. 1973, 4355
- 5) R.R.Schmidt und M.Dimmler, Chem. Ber. 108, 6 (1975)
- 6) R.R.Schmidt, Angew. Chem. im Druck
- 7) R.R.Schmidt, unveröffentlichte Untersuchungen
- 8) Bei Temperaturen oberhalb -20°C ist $\lambda_{\text{max}}^{\text{THF}} = 548 \text{ nm}$; Ursache dieser Hypsochromie sind temperaturabhängige Ionenpaargleichgewichte.
- 9) Alle neu synthetisierten Verbindungen haben korrekte Elementaranalysen.
- 10) Alle NMR-Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen mit Tetramethylsilan als innerem Standard; chemische Verschiebung in δ .
- 11) U.Burkert, Dissertation Universität Stuttgart 1974.
- 12) Das ^1H NMR-Spektrum von 8b wurde durch Simulation ausgewertet (R.P.)
- 13) W.G.Salmond, Quart.Rev. (Chem.Soc., London) 22, 253 (1968); R.Gleiter und R.Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968) u. dort zit. Lit.
- 14) S.Wolfe, A.Rank und I.G.Csizmadia, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1567 (1969)
- 15) D.Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 639 (1969); Synthesis 1969, 17.
- 16) Ungeklärt bleibt, weshalb das Thiazin weniger acid ist als das entsprechende Thiopyran 3a.