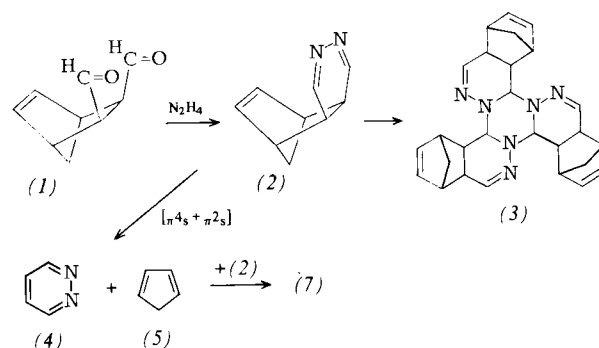


[1] Siehe z. B. K. Hasse u. A. Wieland, Chem. Ber. 93, 1686 (1960); K. H. Buechel u. F. Korte, ibid. 95, 2453 (1962); R. A. Strojny, H. C. White u. E. Strojny, J. Org. Chem. 27, 1241 (1962).

[2] D. W. Fulhage u. C. A. Van der Werf, J. Am. Chem. Soc. 80, 6249 (1958).



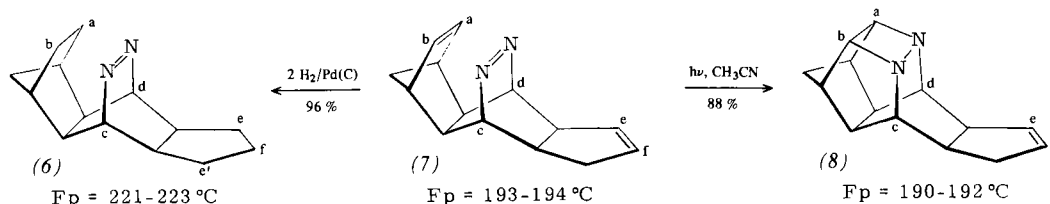
## Photochemische [2+2]-Cycloaddition zwischen parallelen CC- und NN-Doppelbindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Wilfried Berning und Siegfried Hünig<sup>[\*]</sup>

Starre Polycyclen mit zwei parallelen C=C-Bindungen sind bekannt und ihre Chemie, insbesondere die photochemische [2+2]-Cycloaddition zu Käfigverbindungen, ist gut untersucht<sup>[1]</sup>. Wir beschreiben nun das starre Molekül (7), in dem

dann noch vorhandenes (2), ein hierfür besonders aktives Dienophil<sup>[4]</sup>, zum Produkt (7). Protonierung von (2) dürfte dessen Reaktivität noch steigern. Dafür spricht, daß unter neutralen Bedingungen die Spaltung (2)→(4)+(5) unterbleibt und (2) zum Hexahydrotriazin (3) trimerisiert<sup>[5]</sup>, das sich erst im sauren Medium in (7) umwandelt.

(7) läßt sich glatt zur gesättigten Azoverbindung (6) hydrieren. Deren *cis*-fixierte Azogruppe zeigt UV-Daten, die denen



eine C=C- und eine N=N-Bindung räumlich sehr nahe zueinander parallel angeordnet sind. (7) entsteht in 91 % Ausbeute nach der Stöchiometrie  $2(1) + 2N_2H_4 \rightarrow (4) + (7)$ . Gibt man Hydrazinhydrochlorid zur Lösung des Aldehyds (1)<sup>[2]</sup> in 1proz. Essigsäure, so scheidet sich (7) fast augenblicklich in farblosen Kristallen ab. Aus der eingedampften Lösung läßt sich die erwartete Menge Pyridazin (4) isolieren. Damit wird folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich: Das zunächst entstehende Azin (2) zerfällt unter  $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Cycloreversion zu Cyclopentadien (5) und (4). Verwandte Cycloreversionen verlaufen unter ähnlich milden Bedingungen<sup>[3]</sup>. In einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf addiert (5)

des 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ens<sup>[6]</sup> ähneln, während an (7) eine Wechselwirkung zwischen den beiden ungesättigten Gruppen erkennbar ist (Tabelle 1), wie man sie für parallele CC-Doppelbindungen schon länger kennt<sup>[1]</sup>. Die starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen parallelen C=C- und N=N-Bindungen wird auch im Photoelektronenspektrum deutlich<sup>[7a]</sup>. Wie bei alicyclischen Azoverbindungen üblich<sup>[8]</sup>, entbindet (6) beim Erhitzen oder Belichten Stickstoff, wobei nicht identifizierte Folgeprodukte entstehen. Im Gegensatz dazu schließt das thermisch bis ca. 250°C stabile (7) beim Belichten in Acetonitril fast quantitativ den Ring zu (8), wobei die typische UV-Absorption der Azogruppe verschwindet. Somit ist nicht

Tabelle 1. Charakteristische Spektraldaten von (6), (7) und (8).

	(6)	(7)	(8)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$			
H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub>	0.7–2.5 [a]	5.43 [b]	4.2
H <sub>e</sub> , H <sub>f</sub>	0.7–2.5 [a]	5.41 [b]	5.57 (H <sub>e</sub> ), 5.88 (H <sub>f</sub> )
H <sub>c</sub> , H <sub>d</sub>	5.15	5.16/5.21	2.3–3.3 [a]
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), $\delta$			
C <sub>a</sub> , C <sub>b</sub>	27.9 [c]	132.2/132.3	69.9/70.1
C <sub>e</sub> , C <sub>f</sub>	30.7 (C <sub>e</sub> , C <sub>e'</sub> ) [c], 26.6 (C <sub>f</sub> )	132.0/129.6	131.7/130.3
C <sub>c</sub> , C <sub>d</sub>	69.3	67.7/69.6	59.6/61.9
UV (n-Hexan), $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )			
	384 (164)	396 (126)	—
	222 (1.26·10 <sup>3</sup> )	216 (1.73·10 <sup>3</sup> )	217 (9.4·10 <sup>2</sup> )

[a] Im Multiplett der Aliphatenprotonen.

[b] Zuordnung durch Entkopplungsexperimente.

[c] Zuordnung nicht eindeutig.

[\*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. W. Berning  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Aus der Dissertation W. Berning, Universität Würzburg 1977. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

nur eine neuartige Käfigverbindung entstanden, sondern auch erstmals die  $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Photocyclisierung zwischen nicht aktivierten C=C- und N=N-Bindungen verwirklicht, die bisher an der rascheren Stickstoffabspaltung scheiterte.

Eine detaillierte Analyse der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>[7b]</sup> bestätigt Struktur und Konfiguration von (6)–(8)<sup>[7a]</sup>.

Die Signale der Positionen a bis f in (6)–(8) sind besonders charakteristisch (Tabelle 1): Die Resonanzen von H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> bzw. C<sub>c</sub>, C<sub>d</sub> liegen bei (7) im typischen Bereich der NMR-Absorptionen von H- bzw. C-Atomen in  $\alpha$ -Stellung zu einer Azogruppe<sup>[9a]</sup>; wie für eine unsymmetrische Verbindung zu erwarten, treten dabei jeweils zwei Signale auf. Der Anisotropieeffekt der Azogruppe bewirkt eine besonders deutliche Hochfeldverschiebung für H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> (vgl. Norbornen:  $\delta = 5.95^{[9b]}$ ), während H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub> etwas weniger beeinflusst werden (vgl. Cyclopenten:  $\delta = 5.60^{[9b]}$ ). Die Signale H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub> erscheinen nach Aufhebung der intramolekularen Wechselwirkungen in der Käfigverbindung (8) bei tieferem Feld. Die hydrierte Verbindung (6) zeigt in Übereinstimmung mit der geforderten C<sub>s</sub>-Symmetrie für H<sub>c</sub>, H<sub>d</sub> bzw. C<sub>c</sub>, C<sub>d</sub> nur noch ein Signal. Ebenso ist für C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub> und C<sub>e</sub>, C<sub>f</sub> magnetische Äquivalenz zu beobachten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (8) erscheint bei  $\delta = 4.2$  ein neues Signal, das den Diazetidinprotonen H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> zuzuordnen ist (bestes vergleichbares Beispiel:  $4.35^{[10]}$ ). Gleichzeitig treten für (8) die Signale C<sub>a</sub>, C<sub>b</sub> im tieferen Feldbereich aliphatischer C-Atome auf, kennzeichnend für die jetzt unmittelbare Nachbarschaft zum Stickstoff.

Eingegangen am 29. Juli 1977 [Z 804]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63904-57-4 / (6): 63904-58-5 / (7): 63904-59-6 / (8): 63904-60-9 / Hydrazinhydrochlorid: 14011-37-1.

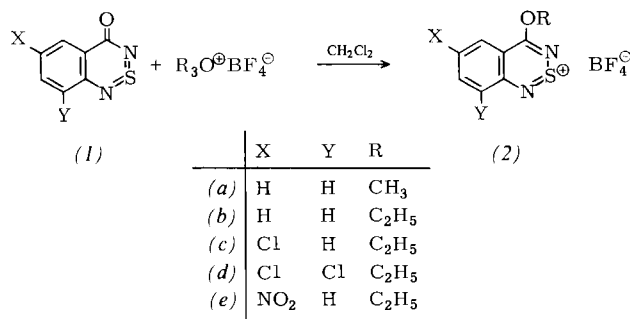
- [1] W. L. Dilling, Chem. Rev. 66, 373 (1966).  
 [2] Erzeugt aus dem Acetal: K. Alder, H. Betznig, K. Heimbach, Justus Liebigs Ann. Chem. 638, 187 (1960).  
 [3] A. R. Rye, D. Wege, Aust. J. Chem. 27, 1943 (1974); W. S. Wilson, R. N. Warren, Tetrahedron Lett. 1970, 5203; P. Baumgartner, G. Hugel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1954, 1005.  
 [4] H. Wollweber in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1c. Thieme, Stuttgart 1970, S. 1041.  
 [5] Verwandtes Beispiel: G. Maier, T. Sayrac, Chem. Ber. 101, 1354 (1968).  
 [6] R. J. Boyd, J. C. Bünzli, J. P. Snyder, M. L. Heyman, J. Am. Chem. Soc. 95, 6478 (1973); J. P. Snyder, persönliche Mitteilung, April 1977.  
 [7] a) H. D. Martin, unveröffentlicht; b) Dr. M. Christl danken wir für Interpretationshilfe; c) Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Massenspektren stimmen mit den Summenformeln überein.  
 [8] P. S. Engel, C. Steel, Acc. Chem. Res. 6, 275 (1973).  
 [9] a) A. A. R. Harper, J. Vaughan in S. Patai: The chemistry of hydrazo, azo and azoxy-groups. Wiley, New York 1975, S. 243; b) H. Günther: NMR-Spektroskopie. Thieme, Stuttgart 1973, S. 371.  
 [10] W. A. Thaler, B. Franzus, J. Org. Chem. 29, 2226 (1964).

## Ein neues heteroaromatisches System: 2,1,3-Benzothiadiazinylium-Derivate<sup>[\*\*]</sup>

Von Wolfgang Kosbahn und Helmut Schäfer<sup>[\*]</sup>

Analog zu Paaren wie Benzol/Tropylium oder Thiophen/Thiopyrylium entsteht durch formale Ringerweiterung aus dem seit langem bekannten, überaus stabilen Heterocyclus 2,1,3-Benzothiadiazol („Piazthiol“)<sup>[1]</sup> das 2,1,3-Benzothiadiazinylium-Ion (2). Uns ist nun die erstmalige Darstellung von Derivaten dieses Ringsystems aus den Benzothiadiazinonen (1) durch gezielte Alkylierung am Sauerstoff gelungen:

Wie die bereits bekannte unsubstituierte Verbindung (1a)<sup>[2]</sup> sind die Edukte (1c) bis (1e) aus den entsprechend substituierten 2-Aminobenzamiden durch Umsetzung mit N,N'-Bis(p-toluolsulfonyl)schwefeldiimid in Chloroform er-



hältlich. Die Reaktion mit Oxoniumsalzen in Dichlormethan verläuft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten [(1a)] bzw. einiger Tage [(1d)]. Die Produkte (2) lassen sich durch Lösen in Aceton und Fällen mit Diethylether reinigen [Ausbeuten zwischen 13 % (2e) und 85 % (2a)]. Ihre Struktur ergibt sich aus den IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und insbesondere aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Bemerkenswert ist der stark abschirmende Einfluß der N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>-Gruppe auf das in p-Stellung dazu befindliche Atom C-5; das Substituenteninkrement hat mit etwa +15.5 ppm fast den gleichen Wert wie die Diazoniumgruppe<sup>[3]</sup>.

Die feinkristallinen 2,1,3-Benzothiadiazinylium-Salze (2) haben Zersetzungspunkte zwischen 111 und 165°C, mit Wasser reagieren sie langsam unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung.

(2b) reagiert bei Raumtemperatur glatt mit 1,3-Dienen wie 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien oder Isopren, wobei die Doppelbindung zwischen N-1 und S als Dienophil fungiert. Die Struktur der in Ausbeuten von ca. 65 % isolierbaren Addukte geht vor allem aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren hervor. Erklären lassen sich die Leichtigkeit der Addition und ihre ausgeprägte Regioselektivität anhand der Grenzorbitale der Reaktanden: Das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) von (2), ein  $\pi$ -Orbital, ist nach PPP- und CNDO/S-Rechnungen<sup>[4]</sup> fast vollständig an den Atomen N-1 und S lokalisiert; dies, eine Knotenebene zwischen beiden Atomen und die tiefe energetische Lage des LUMOs ermöglichen eine optimale Wechselwirkung mit dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) des Diens im Sinne einer normalen Diels-Alder-Reaktion<sup>[5]</sup>.

Aussagen über die „Aromatizität“<sup>[6]</sup> des neuen heterocyclischen Systems (2) lassen sich aus seiner Resonanzenergie ableiten. Resonanzenergien auf HMO-Basis sind vor kurzem neu definiert worden<sup>[7]</sup>. Für (2) ergibt die sich diese Definition zunutze machende Rechnung<sup>[4]</sup> eine recht große Resonanzenergie von 0.313  $\beta$  (zum Vergleich: Naphthalin 0.389  $\beta$ ); das Ringsystem (2) kann daher als heteroaromatisch bezeichnet werden.

Eingegangen am 9. August 1977 [Z 813]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 33800-08-7 / (1c): 63904-41-6 / (1d): 63904-42-7 / (1e): 63904-43-8 / (2a): 63904-45-0 / (2b): 63904-47-2 / (2c): 63904-49-4 / (2d): 63904-51-8 / (2e): 63904-53-0 / 2-Amino-5-chlorbenzamid: 5202-85-7 / 2-Amino-3,5-dichlorbenzamid: 36765-01-2 / 2-Amino-5-nitrobenzamid: 16313-65-8 / N,N'-Bis(p-toluolsulfonyl)schwefeldiimid: 851-06-9 / Trimethyloxonium-tetrafluoroborat: 420-37-1 / Triethyloxonium-tetrafluoroborat: 368-39-8 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5 / 1,3-Pentadien: 504-60-9 / Isopren: 78-79-5 / 2,3-Dimethylbutadien-(2b)-Addukt: 63904-54-1.

[\*] Dr. habil. W. Kosbahn, Dr. H. Schäfer  
 Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der Technischen Universität  
 Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Leibniz-Rechenzentrum München unterstützt. Die Ergebnisse wurden zum Teil am 25. März 1977 auf der Chemiedozententagung in Marburg vorgetragen.

- [1] O. Hinsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 2895 (1889).  
 [2] H. Grill, G. Kresze, Justus Liebigs Ann. Chem. 749, 171 (1971).  
 [3] G. A. Olah, J. L. Grant, J. Am. Chem. Soc. 97, 1546 (1975).  
 [4] W. Kosbahn, unveröffentlicht.  
 [5] K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).  
 [6] G. Binsch, Naturwissenschaften 60, 369 (1973); G. Maier, Chem. Unserer Zeit 9, 131 (1975).  
 [7] J. Aihara, J. Am. Chem. Soc. 98, 2750, 6840 (1976); I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, ibid. 99, 1692 (1977).