

Die Signale der Positionen a bis f in (6)–(8) sind besonders charakteristisch (Tabelle 1): Die Resonanzen von H_c, H_d bzw. C_c, C_d liegen bei (7) im typischen Bereich der NMR-Absorptionen von H- bzw. C-Atomen in α -Stellung zu einer Azogruppe^[9a]; wie für eine unsymmetrische Verbindung zu erwarten, treten dabei jeweils zwei Signale auf. Der Anisotropieeffekt der Azogruppe bewirkt eine besonders deutliche Hochfeldverschiebung für H_a, H_b (vgl. Norbornen: δ =5.95^[9b]), während H_c, H_f etwas weniger beeinflußt werden (vgl. Cyclopenten: δ =5.60^[9b]). Die Signale H_e, H_f erscheinen nach Aufhebung der intramolekularen Wechselwirkungen in der Käfigverbindung (8) bei tieferem Feld. Die hydrierte Verbindung (6) zeigt in Übereinstimmung mit der geforderten C_s-Symmetrie für H_c, H_d bzw. C_c, C_d nur noch ein Signal. Ebenso ist für C_a, C_b und C_e, C_f magnetische Äquivalenz zu beobachten. Im ¹H-NMR-Spektrum von (8) erscheint bei δ =4.2 ein neues Signal, das den Diazetidinprotonen H_a, H_b zuzuordnen ist (bestes vergleichbares Beispiel: 4.35^[10]). Gleichzeitig treten für (8) die Signale C_a, C_b im tieferen Feldbereich aliphatischer C-Atome auf, kennzeichnend für die jetzt unmittelbare Nachbarschaft zum Stickstoff.

Ein 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. Betzning, 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. Warrener, 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-Benzothiadiazinium-Derivate^[**]

Von Wolfgang Kosbahn und Helmut Schäfer^[*]

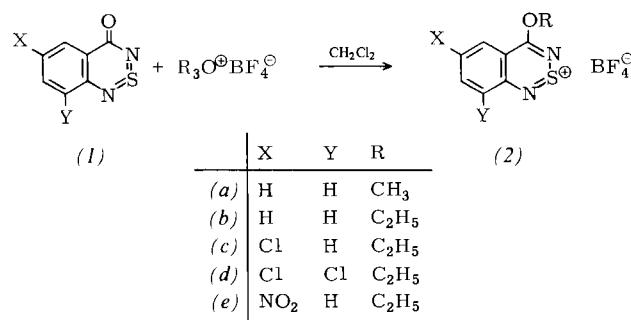
Analog zu Paaren wie Benzol/Tropylium oder Thiophen/Thiopyrylium entsteht durch formale Ringerweiterung aus dem seit langem bekannten, überaus stabilen Heterocyclus 2,1,3-Benzothiadiazol („Piazthiol“)^[1] das 2,1,3-Benzothiadiazinium-Ion (2). Uns ist nun die erstmalige Darstellung von Derivaten dieses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

Wie die bereits bekannte unsubstituierte Verbindung (1ab)^[2] sind die Edukte (1c) bis (1e) aus den entsprechend substituierten 2-Aminobenzamiden durch Umsetzung mit N,N'-Bis(*p*-toluolsulfonyl)schweifeldiimid in Chloroform er-

[*] 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 Chemiedozentagung in Marburg vorgetragen.



hältlich. Die Reaktion mit Oxoniumsalzen in Dichlormethan verläuft bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten [(1ab)] 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-, ¹H-NMR- und insbesondere aus den ¹³C-NMR-Spektren. Bemerkenswert ist der stark entschirmende Einfluß der N₂S[⊕]-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^[3].

Die feinkristallinen 2,1,3-Benzothiadiazinium-Salze (2) haben Zersetzungspunkte zwischen 111 und 165°C, mit Wasser reagieren sie langsam unter SO₂-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 ¹³C-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 π -Orbital, ist nach PPP- und CNDO/S-Rechnungen^[4] 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 Dienls im Sinne einer normalen Diels-Alder-Reaktion^[5].

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

Ein eingegangen am 9. August 1977 [Z 813]

CAS-Registry-Nummern:

- (1ab): 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)schweifeldiimid: 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.

[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).