

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: $\delta = 5.95^{[9b]}$), während H_e, H_f etwas weniger beeinflusst werden (vgl. Cyclopenten: $\delta = 5.60^{[9b]}$). 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 $\delta = 4.2$ 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.

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.

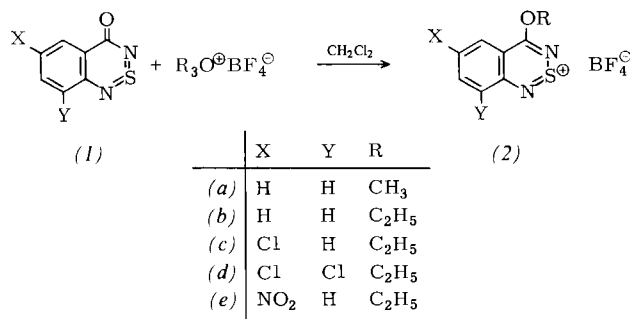
- [1] W. L. Dilling, Chem. Rev. 66, 373 (1966).
 [2] Erzeugt aus dem Acetal: K. Alder, H. Betznig, K. Heimbach, Justus Liebigs Ann. Chem. 638, 187 (1960).
 [3] A. R. Rye, D. Wege, Aust. J. Chem. 27, 1943 (1974); W. S. Wilson, R. N. Warren, Tetrahedron Lett. 1970, 5203; P. Baumgartner, G. Hugel, Bull. 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^[**]

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 Heterocycus 2,1,3-Benzothiadiazol („Piazthiol“)^[1] 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)^[2] 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 [(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 abschirmende 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-Benzothiadiazinylium-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 Diens 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.

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)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).