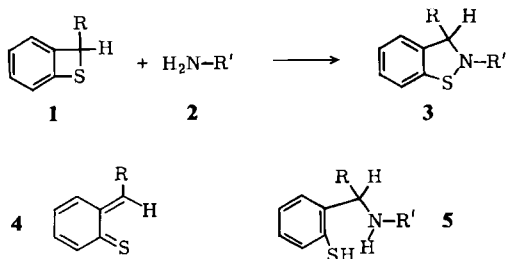


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ringerweiterung von Benzothiet zu 2,3-Dihydrobenz[d]isothiazolen**

Von Kuppasamy Kanakarajan und Herbert Meier*

Das 2,3-Dihydrobenz[d]isothiazol(2,3-Dihydro-1,2-benzisothiazol)-System hat besondere Bedeutung durch das Saccharin-Molekül^[1] und die in den letzten Jahren sehr aktuellen künstlichen Süßstoffe^[2] erlangt. Über die Stammverbindung und einfache (nicht oxidierte) Derivate ist nichts bzw. sehr wenig bekannt. Wir haben einen neuen Zugang zu dieser Substanzklasse gefunden. Er gehört zu den für Heterocyclen-Synthesen wichtigen Ringerweiterungen^[3]. Ausgangsverbindungen sind die gut zugänglichen^[4,5] Benzothiete **1**, R=H, CO₂CH₃). Mit primären Aminen **2** entstehen aus **1** in siedendem Toluol in guten Ausbeuten die 2,3-Dihydro-1,2-benzisothiazole **3** (Tabelle 1).



Nach der thermischen Öffnung des Vierrings in **1** zum *o*-chinoiden Systems **4** tritt eine 1,4- (oder 1,8-)Addition zu **5** ein. Der erneute Ringschluß im letzten Schritt erfolgt durch Autoxidation. **1** und **2** werden dabei im Molverhältnis 1:4 eingesetzt. Beim Molverhältnis 1:1 sinkt die Ausbeute an **3** zugunsten von *N*-substituierten 12,13-Dihydro-11*H*-dibenzo[*c,h*][1,2,6]dithiazoninen **7** und 6,12-Dihydro-6,12-iminodibenzo[*b,f*][1,5]dithiocinen **9**, was wir an den Beispielen **b–e** verfolgt haben (Tabelle 1).

Die Bildung von **9** über das thermisch erhaltene Dimer **10**^[5] kann ausgeschlossen werden. Während Heterocyclen vom Typ **7** bisher unbekannt waren, wurden überbrückte Systeme **9** als Produkte der Umsetzung von *o*-Mercapto-benzaldehyd mit Aminen beschrieben^[6].

Um die Anwendungsbreite der Ringerweiterungsreaktion abzustecken, wurden im Beispiel **f** das höher siedende Benzylamin und im Beispiel **g** ein substituiertes Benzothiet verwendet. Die säulenchromatographisch (Silicagel, Petrol-

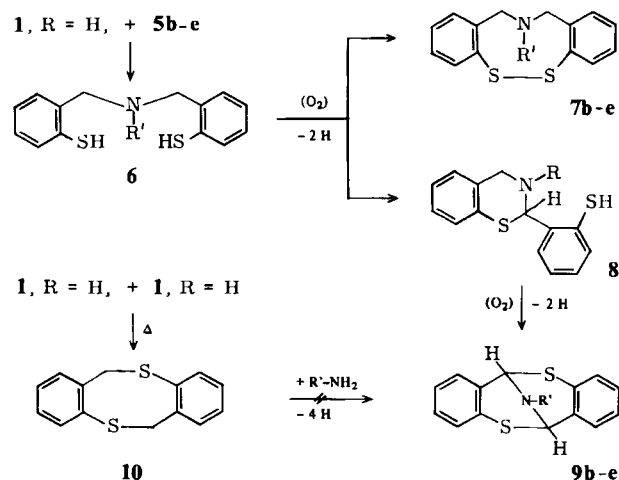


Tabelle 1. Umsetzungen von Benzothiet-Derivaten **1** mit Aminen **2** im Molverhältnis 1:4 und 1:1 [a].

R	R'	1:4		1:1		
		Pro- dukt	Ausb. [%]	Pro- dukte	Ausb. [%]	Fp [°C] [b]
a	H	C ₆ H ₅	3a	66	[c]	
b	H	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	3b	46	3b	11
					7b	Spur
					9b	31
						171
c	H	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	3c	65	3c	17
					7c	17
					9c	26
						65
d	H	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	3d	58	3d	20
					7d	21
					9d	Spur
e	H	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	3e	70	3e	20
					7e	20
					9e	25
						[d]
						203
						211
f	H	C ₆ H ₅ CH ₂	3f	45	[c]	
g	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	3g	32	[c]	

[a] Alle Produkte wurden ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

[b] Aus Petrolether 60–90. [c] Nicht geprüft. [d] Flüssigkeit (siehe Text).

ether 60–90/Toluol 2:1) isolierten 2,3-Dihydrobenz[d]isothiazole **3a–g** sind analysenreine Flüssigkeiten, die sich beim Versuch der Destillation teilweise zersetzen. Bei der ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Charakterisierung ist die Position 3 am interessantesten. Bei der Ringerweiterung zu **3** verschieben sich die NMR-Signale gegenüber denen von Benzothiet **1**, R=H ($\delta(2\text{-H})=4.27$ und $\delta(\text{C-2})=36.5$) oder Benzothiet-2-carbonsäuremethylester **1**, R=CO₂CH₃ ($\delta(2\text{-H})=5.17$ und $\delta(\text{C-2})=49.2$) um 0.1–0.2 bzw. 9–12 ppm nach tiefem Feld.

Eingegangen am 10. August 1983,
ergänzt am 9. Januar 1984 [Z 513]

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dr. K. Kanakarajan
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. K. K. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

[1] C. Fahlberg, I. Remsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12 (1879) 469.

[2] G.-W. von Rymon Lipinski in: *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 22, S. 353, Verlag Chemie, Weinheim 1982, zit. Lit.

[3] Vgl. z. B. H. C. Van der Plas: *Ring Transformations of Heterocycles*, Academic Press, London 1973.

[4] E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem.* 88 (1976) 94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 117; *Chem. Ber.* 110 (1977) 2242; W. J. M. van Tilborg, R. Plomb, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96 (1977) 282; R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 343.

[5] W. J. M. van Tilborg, R. Plomb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 130; K. Kanakarajan, H. Meier, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 881.

[6] M. F. Corrigan, B. O. West, *Aust. J. Chem.* 29 (1976) 1413.