

Thieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazol. – Synthese und physikalische Eigenschaften eines neuen kondensierten 14π-Heteroarens sowie dessen thermisches Cycloadditionsverhalten gegenüber N,N-Doppelbindungssystemen

Hans Gotthardt* und Frank-Rainer Böhm

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 6. Juni 1986

Die Darstellung der neuen kondensierten Titelverbindung **2**, die drei maskierte dipolare Systeme beinhaltet, sowie deren Cycloadditionen an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione **3a,b** und Azodicarboxester **5a,b** unter Bildung von **4** bzw. **6** werden beschrieben.

Thieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazole. – Synthesis and Physical Properties of a Novel Fused 14π Heteroarene as well as its Thermal Cycloaddition Reactions with N,N-Double Bond Systems

The synthesis of the novel condensed title compound **2**, which contains three masked dipolar systems, as well as its cycloaddition reactions with 1,2,4-triazoline-3,5-diones **3a,b** and azodicarboxylic esters **5a,b** with formation of **4** and **6**, respectively, are described.

Zu den nichtklassisch kondensierten tricyclischen 14π-Heteroarenen¹⁾ zählen beispielsweise das Hexaphenylthieno[3,4-*f*]-2-benzothiophen²⁾, 2,4,5,7,8-Pentaphenyl-2*H*-thieno[3,4-*f*]indazol³⁾ und 2,6-Diphenyl[1,2,3]triazolo[4,5-*f*]-1,2,3-benzotriazol⁴⁾, die isokonjugiert mit dem geradzahligen nicht-alternierenden *s*-Indacen-Dianion sind. Diese strukturell und synthetisch interessanten Verbindungen können formal nur mit zwitterionischen Grenzformeln oder – im Falle von Thiophen-Abkömmlingen – auch mit Grenzformeln, die tetrakovalenten Schwefel beinhalten, beschrieben werden.

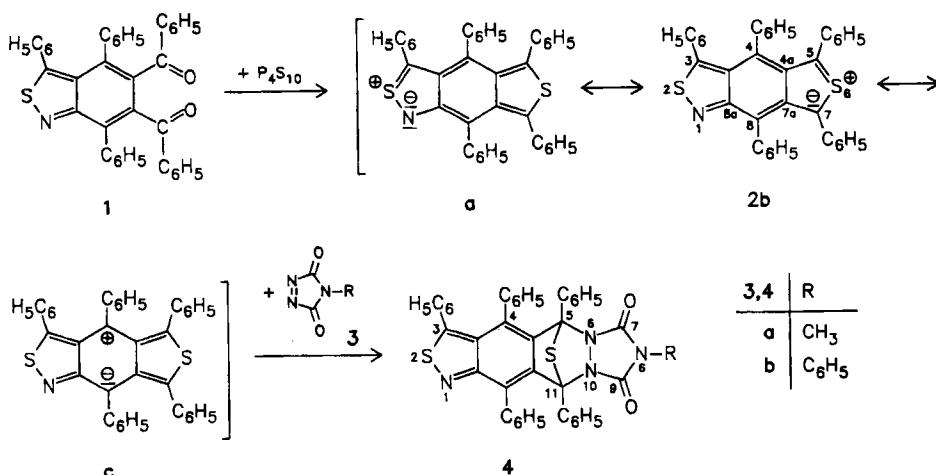
Nachstehend berichten wir über die Synthese der neuen Titelverbindung vom Typ **2** sowie über das unterschiedliche Cycloadditionsverhalten von **2** gegenüber 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen und Azodicarbonestern.

1. Darstellung und physikalische Eigenschaften von 3,4,5,7,8-Pentaphenyl-thieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazol (2)

Behandelt man 5,6-Dibenzoyl-3,4,7-triphenyl-2,1-benzisothiazol (**1**)⁵⁾ mit 0.51 Moläquiv. Phosphor(V)-sulfid 1 Stunde in siedendem Pyridin, so liefert die Aufarbeitung 97% tiefblaue Kristalle von **2** mit längstwelliger UV-Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 648 \text{ nm}$.

In Einklang mit Konstitution **2** ist die Ähnlichkeit des UV-Spektrums mit dem des bereits früher synthetisierten 3,4,6-Triphenylthieno[3,4-*c*]isothiazols⁶⁾; als markanten Unterschied zeigt **2** erwartungsgemäß den längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elek-

tronenübergang um $\Delta\lambda = 120$ nm bathochrom verschoben. Der hohe Zersetzungspunkt von 270–271°C und das im Massenspektrum als Basispeak auftretende Molekül-Ion bei $m/z = 571$ sprechen für eine relativ große thermodynamische Stabilität von 2.



2. Cycloadditionen von 2 an 1,2,4-Triazolin-3,5-dione 3

Die drei repräsentativen Grenzformeln, die zur energetischen Stabilisierung des neuen nichtklassisch kondensierten Thiophen-Abkömlings 2 beitragen, zeigen verschiedene maskierte dipolare Systeme: **2a** und **b** symbolisieren den 1,3-Dipol eines Thiocarbonyl-imins bzw. Thiocarbonyl-ylids, während **2c** einem 1,4-Dipol entspricht. Trotz seiner thermodynamischen Stabilität erwarteten wir von 2 eine gewisse Bereitschaft zur Cycloaddition mit Mehrfachbindungssystemen. Wie in einem früher untersuchten Fall⁷⁾ interessierte uns auch hier vor allem die Frage nach der Regioselektivität, d.h. welches dipolare System ist eigentlich für eine Cycloaddition energetisch bevorzugt.

Versetzt man die gerührte Suspension aus 2 und Chloroform bei Raumtemperatur mit 1.01 Moläquivv. 1,2,4-Triazolin-3,5-dion **3a**, so verschwindet rasch die tiefblaue Farbe, und durch Fällen mit Ether erhält man 90% farbloses **4a**. Vor dem Zersetzungspunkt tritt ab ca. 150°C Blaugrünfärbung der Kristalle als Ergebnis einer Rückspaltung in 2 auf, die auch bei 20°C-Lagerung nach wenigen Stunden beobachtbar ist.

Aufgrund dieser leichten Rückspaltung zeigt **4a** im Massenspektrum das Molekül-Ion bei $m/z = 684$ (0.2%) nur mit sehr kleiner Intensität, während das stabile Fragment-Ion **2⁺** bei 571 als Basispeak auftaucht. Weitere mit Konstitution **4a** in Einklang stehende Schlüsselfragment-Ionen liegen bei $m/z = 567$ ($M^+ - CH_3NCO - CO - S$), 121 ($C_6H_5CS^+$) und 57 (CH_3NCO^+).

In gleicher Weise vereinigt sich 2 mit dem 1,2,4-Triazolin-3,5-dion **3b** zu 93% **4b** mit infraroten C=O-Valenzschwingungen bei 1775 und 1725 cm^{-1} , das eben-

falls bei Raumtemperatur Rückspaltung erleidet. Wegen dieser Rückspaltungstendenz konnten von den Addukten **4a, b** keine korrekten Elementaranalysen erhalten werden.

Die Locoselektivität, d.h. welcher von den drei maskierten Dipolen von **2** an der Cycloaddition mit **3** beteiligt ist, erschlossen wir aus UV-Daten. So liegt die längstwellige Absorption von **4a, b** bei $\lambda_{\max} = 345$, während der bei einem Angriff von **3** an das Thiocarbonyl-imin-System von **2** entstehende 1,3,4,7-Tetraphenyl-2-benzothiazol-Abkömmling bei 364 – 371 nm²⁾, also langwelliger, absorbiert und bei UV-Belichtung eine intensive Fluoreszenz aufweist. Den Addukten **4a, b** liegt somit ein anderes chromophores System zu Grunde, was eine [3 + 2]-Cycloaddition von **3** an den Isothiazol-Ring von **2** ausschließt.

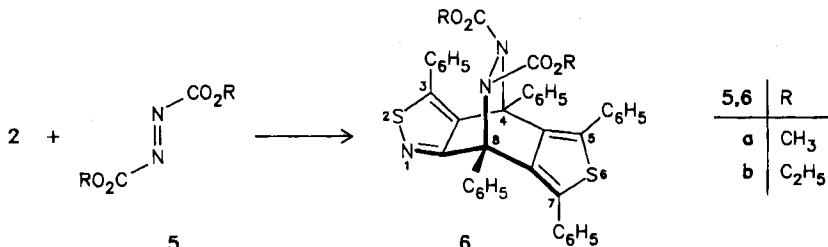
Wie weiterhin ein Vergleich des UV-Spektrums von **4b** mit den durch Superposition der molaren Extinktionen von 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion einmal mit $\alpha,\alpha',3,4,7$ -Pentaphenyl-2,1-benzisothiazol-5,6-dimethanol oder zweitens mit 2,5-Diphenylthiophen und $\alpha,\alpha',5$ -Triphenyl-3,4-isothiazoldimethanol erhaltenen Kurvenzügen lehrt, liegt in **4b** aufgrund der ähnlichen Absorptionskurven das π -Elektronensystem des 3,4,7-Triphenyl-2,1-benzisothiazols vor. Die zweite Superposition weist dagegen im Vergleich zu **4b** die längstwellige Absorption um $\Delta\lambda = 23$ nm hypsochrom verschoben auf. Dies spricht für die in Formel **4** skizzierte Locochemie als Ergebnis einer [3 + 2]-Cycloaddition von **3** an das Thiocarbonyl-ylid-System, also an die Thiophen-Einheit von **2**.

3. Cycloadditionen von **2** an Azodicarbonester **5**

Ebenfalls bei Raumtemperatur – rascher bei 80°C – setzt sich **2** mit dem Dimethylester **5a** zum farblosen 1:1-Addukt **6a** um, das erst ab ca. 130°C in die Edukte zurückspaltet und im Massenspektrum das schwerste Ion bei $m/z = 685$ ($M^+ - CH_3OH$) aufweist.

Analog reagiert **2** mit dem Diethylester **5b** glatt unter Bildung von 92% **6b**, das im erwarteten Bereich des IR-Spektrums eine C=O-Valenzschwingung bei 1720 cm⁻¹ bietet. Als Besonderheit zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **6a, b** die Multiplett-Resonanz des *o*-Wasserstoffs der 8-Phenylgruppe wegen der Nachbarschaft zum Isothiazol-Stickstoff zu niedriger magnetischer Feldstärke nach $\delta = 8.33 - 8.50$ bzw. 8.37 – 8.55 verschoben.

Auch in diesem Fall lässt sich die in **6a, b** realisierte Locochemie aus den UV-Daten ableiten. Schon die Lage des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs von **6a, b** bei $\lambda_{\max} = 265$ nm spricht für ein völlig anderes chromophores System



als in **4** und somit gegen eine Beteiligung sowohl des Isothiazol- als auch des Thiophen-Ringes bei der Adduktbildung; in beiden Fällen wäre die Absorption längerwellig, nämlich bei 364 – 371 bzw. 345 nm, zu erwarten. Es verbleibt somit nur noch die Möglichkeit einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition in 4,8-Stellung – also am Sechsring von **2** –, die unter Erhaltung der beiden Aromaten Isothiazol und Thiophen zu **6** führt.

Das für Vergleichszwecke herangezogene $\alpha,\alpha',5$ -Triphenyl-3,4-isothiazoldimethanol zeigt zwar wie **6** im UV-Spektrum die längstwellige Absorption bei $\lambda_{\max} = 265^{\text{a}}$, jedoch absorbiert 2,5-Diphenylthiophen bei 322 nm. Diese Diskrepanz geht vermutlich auf das Konto einer sterischen Mesomeriehinderung der beiden Phenylgruppen im Thiophenring von **6**. Im Zuge der 1,4-Dipolaren Cycloaddition werden beim Übergang von **2** nach **6** infolge Umhybridisierung von sp^2 -nach sp^3 -C-4, -8 die Bindungswinkel s-C – C-4 – C-4a und s-C – C-8 – C-7a von 120° auf den Tetraederwinkel verkleinert; dies führt zu einer stärkeren sterischen Wechselwirkung zwischen den benachbarten Phenylgruppen, wodurch die Phenyle im Thiophenring von **6** aus der Coplanarität gedreht werden.

Weiterhin spricht für die sterische Beeinflussung der benachbarten Phenylgruppen in **6** auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das im Aromatenbereich bei $\delta = 5.50$ –8.55 fünf Multipletts im 2:2:18:2:1-Flächenverhältnis aufweist. Insbesondere die nach hohem Feld verschobenen Resonanzen belegen, daß sich vier Aromaten-H im positiven Anisotropiekegel von Phenylgruppen befinden.

Die hier beobachtete unterschiedliche Locoselektivität bei den Cycloadditionen von **2** mit **3** oder **5** ist überraschend und bedarf einer theoretischen Erörterung.

4. FMO-Betrachtungen über die Locoselektivität der Cycloadditionen von **2**

In Tab. 1 sind einige für 3,4,5,7,8-Pentamethylthieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazol nach der MNDO-Methode⁸⁾ berechnete Daten aufgeführt, die stellvertretend für **2** herangezogen werden können, während Tab. 2 analoge Daten für **3a** und **5a** bietet.

Berücksichtigt man beide möglichen HO-LU-Grenzorbitalwechselwirkungen, so erhält man mit den Werten der Tab. 1 und 2 sowie dem Resonanzintegral $\beta_{\text{CN}} = 5.83 \text{ eV}^9$ nach dem 3. Term der Störungsgleichung⁹⁾ für die Cycloaddition von **3a** an die 5,7- oder 4,8-Stellung von **2** $\Delta E = -2.955$ bzw. -2.825 und im Falle der analogen Umsetzung von **5a** mit **2** $\Delta E = -3.257$ bzw. -3.068 eV . Daraus folgt, das sowohl für **3** als auch für **5** der Angriff in 5,7-Position von **2** energetisch bevorzugt sein sollte, was im Falle von **3** zwar tatsächlich realisiert worden ist, jedoch für **5** nicht zutrifft.

Eine Erklärung für das abweichende Reaktionsverhalten von **5** bietet die Annahme günstigerer sekundärer Grenzorbitalwechselwirkungen der Carbonylkohlenstoffe und Sauerstoffatome von **5** mit den 4a,8a- bzw. 5,1-Stellungen von **2**. Die Vorzeichen der Koeffizienten in den Eddukt-Grenzorbitalen sind in den angegebenen Wechselwirkungspositionen jeweils paarweise gleich (Tab. 1, 2), was den beobachteten Angriff von **5** in 4,8-Stellung von **2** favorisieren sollte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit der Benutzung des MNDO-Rechenprogramms, dem Rechenzentrum der Universität Wuppertal für Rechenzeit sowie Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Aufnahme einiger Massenspektren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 397. — UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 550. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz). — Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell 510 der Fa. Büchi, Aufheizrate 1°C min^{-1} , unkorrigiert. — Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff-Schutz ausgeführt.

Tab. 1. Grenzorbital-Koeffizienten c_i und -Energien (HO , LU)^{a)} sowie Nettoatomladungen q_x , Standardbildungsenthalpie ΔH_f° ^{a)} und Dipolmoment μ ^{a)} von 3,4,5,7,8-Pentamethylthieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazol

	c_i $\text{HO}(\text{LU})$	q_x		c_i $\text{HO}(\text{LU})$	q_x
N-1	-0.2656 (0.2350)	-0.2746	C-5	0.3937 (0.3367)	-0.2396
S-2	0.0166 (-0.2582)	0.2933	S-6	0.0214 (-0.3016)	0.2619
C-3	0.2653 (0.3393)	-0.2050	C-7	-0.4375 (0.3521)	-0.2450
C-3a	-0.0392 (0.0207)	-0.0704	C-7a	0.0239 (0.0710)	-0.0014
C-4	-0.3654 (-0.3615)	-0.0298	C-8	0.4277 (-0.3758)	-0.0611
C-4a	-0.0663 (0.0774)	-0.0301	C-8a	0.1158 (0.0096)	0.0213

^{a)} $E_{\text{HO}} = -7.219$, $E_{\text{LU}} = -2.322 \text{ eV}$; $\Delta H_f^\circ = 92.09 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu = 2.73 \text{ Debye}$.

Tab. 2. Grenzorbital-Koeffizienten c_i und -Energien (E_{HO} , E_{LU}) sowie Nettoatomladungen q_x und Standardbildungsenthalpien ΔH_f° von **3a** und **5a**

		c_i $\text{HO}(\text{LU})$	q_x		c_i $\text{HO}(\text{LU})$	q_x
3a ^{a)}	N-1, -2	0.4597 (± 0.5230)	-0.0235	N-4	-0.1589 (0.0004)	-0.4642
	C-3, -5	-0.2297 (∓ 0.3419)	0.3365		-0.3517 (± 0.3323)	-0.2242
5a ^{b)}	N-1, -2	0.3976 (± 0.5839)	-0.0931	C=O	-0.3598 (± 0.2756)	-0.2785
	C=O	-0.2447 (∓ 0.2635)	0.4116		-0.1804 (± 0.1127)	-0.3168

^{a)} $E_{\text{HO}} = -14.197$, $E_{\text{LU}} = -1.823 \text{ eV}$; $\Delta H_f^\circ = -31.07 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. — ^{b)} $E_{\text{HO}} = -13.933$, $E_{\text{LU}} = -1.536 \text{ eV}$; $\Delta H_f^\circ = -117.34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2,5-Diphenylthiophen¹⁰⁾: UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 229.5 (3.98), 261.5 (sh, 3.80), 322 nm (4.37).

3,4,5,7,8-Pentaphenylthieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazol (**2**): Die Suspension aus 1.00 g (1.75 mmol) 5,6-Dibenzoyl-3,4,7-triphenyl-2,1-benzisothiazol (**1**)⁵⁾, 0.400 g (0.90 mmol) Phos-

phor(V)-sulfid und 20 ml Pyridin kocht man unter Lichtausschluß 1 h unter Rückfluß, verdünnt in der Kälte mit 100 ml Eiswasser und saugt nach 0.5 h den Niederschlag ab. Aus Essigester erhält man 0.970 g (97%) tiefblaue, feine Kristalle mit Zers.-P. 270–271°C. – IR (KBr): 1595 und 1572 (C=C), 763 und 696 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 221 (sh, 4.55), 230 (4.58), 235 (sh, 4.52), 241 (4.37), 246 (4.23), 252 (4.21), 258 (4.32), 264 (4.43), 298 (sh, 4.39), 352 (sh, 3.88), 390 (sh, 3.66), 648 nm (4.07). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.48–7.54 (m; 20H, $4\text{C}_6\text{H}_5$), 6.91 (s; 5H, C_6H_5). – MS (220°C): m/z = 571 (100%, M $^+$), 494 (5, M $^+$ – C_6H_5), 460 (10), 286 (12), 230 (18), 121 (15, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$).

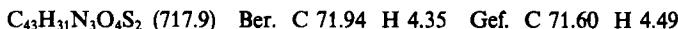
$\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{NS}_2$ (571.8) Ber. C 81.93 H 4.41 N 2.45 Gef. C 81.69 H 4.56 N 2.42

8-Methyl-3,4,5,11,12-pentaphenyl-5,11-epithio-5H,7H,11H-isothiazolo[3,4-g][1,2,4]triazolo[1,2-b]phthalazin-7,9(8H)-dion (4a): Nach Versetzen der gerührten Suspension aus 0.100 g (0.175 mmol) **2** in 2.0 ml Chloroform bei Raumtemp. mit 20.0 mg (0.177 mmol) 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**3a**)¹¹ verschwindet die tiefblaue Farbe, und durch Fällen mit Ether und Tieftemperaturkristallisation aus Chloroform/Ether gelangt man zu 0.108 g (90%) farblosen Kristallen mit Zers.-P. 252–253°C (ab ca. 150°C Blaugrünfärbung). Die tiefblaue Schmelze enthält laut DC-Vergleich **2**. Auch bei Raumtemp. färben sich die Kristalle infolge Rückspaltung in wenigen h blaugrün. – IR (KBr): 1766 und 1710 br. (C=O), 1598 und 1586 cm^{-1} (C=C). – UV (Dichlormethan): λ_{\max} (lg ϵ) = 233 (4.60), 270 (sh, 4.32), 332 (4.08), 345 nm (sh, 4.06). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.17 (s; 3H, NCH_3), 6.20 bis 7.77 (m; 25H, $5\text{C}_6\text{H}_5$). – MS (260°C): m/z = 684 (0.2%, M $^+$), 627 (0.3, M $^+$ – CH_3NCO), 571 (100, 2 $^+$), 567 (3, M $^+$ – CH_3NCO – CO – S), 461 (16), 121 (16, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$), 83 (23), 57 (16, CH_3NCO^+), 32 (5, S $^+$).

3,4,5,8,11,12-Hexaphenyl-5,11-epithio-5H,7H,11H-isothiazolo[3,4-g][1,2,4]triazolo[1,2-b]phthalazin-7,9(8H)-dion (4b): Analog liefern 0.100 g (0.175 mmol) **2**, 31.0 mg (0.177 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**3b**)¹¹ und 2.0 ml Chloroform (20°C) 0.121 g (93%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 214–217°C (ab ca. 120°C Grünblaufärbung). Nach einigen h färben sich die Kristalle bei Raumtemp. grünblau (Rückspaltung). – IR (KBr): 1775 w und 1725 (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 224 (4.64), 234 (sh, 4.51), 240 (4.30), 245 (4.10), 252 (4.06), 258 (4.19), 263 (4.27), 269 (4.26), 332 (4.03), 345 nm (sh, 4.00). – UV-Superposition von $\alpha,\alpha',3,4,7$ -Péntaphenyl-2,1-benzisothiazol-5,6-dimethanol⁵ und 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion¹¹ (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 221 (4.58), 265 (4.11), 305 (3.93), 319 (4.00), 346 nm (4.00). UV-Superposition von 2,5-Diphenylthiophen, $\alpha,\alpha',5$ -Triphenyl-3,4-isothiazoldimethanol⁵ und 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion¹¹ (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 220 (4.41), 265 (4.20), 322 nm (4.38). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.50–7.79 (m; 30H, $6\text{C}_6\text{H}_5$). – MS (220°C): m/z = 746 (0.1%, M $^+$), 627 (3, M $^+$ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 571 (100, 2 $^+$), 567 (4, M $^+$ – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ – CO – S), 180 (17), 121 (15, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$), 119 (60, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}^+$), 91 (27), 77 (5).

3,4,5,7,8-Pentaphenyl-4,8-epiduimino-4H,8H-thieno[3,4-f]-2,1-benzisothiazol-9,10-dicarbon-säure-dimethylester (6a): Nach 20 min Kochen unter Rückfluß einer Lösung aus 0.100 g (0.175 mmol) **2**, 0.270 g (1.85 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester (**5a**)¹² und 3.0 ml Benzol ist die blaue Farbe verschwunden, und man engt i. Ölpumpenvak. ein. Das zurückbleibende gelbe Öl kristallisiert beim Anreiben mit Ether und liefert aus Benzol/Methanol 0.110 g (88%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 191–192°C (ab ca. 130°C Blaufärbung, tiefblaue Schmelze). Führt man die Umsetzung bei Raumtemp. durch, so erhält man 0.112 g (89%) **6a**. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1605 und 1550 (C=C), 1285 cm^{-1} (C–O). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 265 nm (4.41). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.44 (s; 3H, OCH_3), 3.87 (s; 3H, OCH_3), 5.53–5.77 (m; 2H, Aromaten-H), 6.10–6.32 (m; 2H, Aromaten-H), 6.63–7.21 (m; 18H, Aromaten-H), 7.58–7.99 (m; 2H, Aromaten-H), 8.33–8.50 (m; 1H,

Aromaten-H). — MS (260 °C): $m/z = 685$ (10%, M⁺ — CH₃OH), 571 (100, 2⁺), 553 (61), 230 (17), 121 (18, C₆H₅CS⁺).



3,4,5,7,8-Pentaphenyl-4,8-epidüimino-4H,8H-thieno[3,4-f]-2,1-benzisothiazol-9,10-dicarbon-säure-diethylester (6b): Analog erhält man aus 0.100 g (0.175 mmol) **2**, 0.320 g (1.84 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester (**5b**)¹²⁾ und 3.0 ml Benzol (1 h, 80 °C) nach Umkristallisieren aus Benzol/Methanol 0.120 g (92%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 191–192 °C (ab ca. 120 °C Blaufärbung, tiefblaue Schmelze). — IR (KBr): 1720 (C=O), 1600 und 1548 (C=C), 1275 und 1246 cm⁻¹ (C—O). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 222 (4.56), 241 (4.30), 246 (4.16), 252 (4.10), 258 (4.26), 265 (4.41), 269 nm (sh, 4.40). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (t, J = 7.0 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.29 (t, J = 7.0 Hz; 3H, CH₂CH₃), 3.70–4.60 (m; 4H, CH₂CH₃), 5.50–5.76 (pseudo-t, ³J = 7.7 Hz; 2H, 2 m-H), 6.15–6.36 (m; 2H, Aromaten-H), 6.53–7.37 (m; 18H, Aromaten-H), 7.70–7.93 (m; 2H, Aromaten-H), 8.37–8.55 (m; 1H, Aromaten-H). — MS (260 °C): $m/z = 713$ (5%, M⁺ — CH₃OH), 571 (100, 2⁺), 553 (47), 230 (15), 121 (14, C₆H₅CS⁺).

CAS-Registry-Nummern

1: 103835-29-6 / 2: 104014-13-3 / 3a: 13274-43-6 / 3b: 4233-33-4 / 4a: 104014-14-4 / 4b: 104014-15-5 / 5a: 2446-84-6 / 5b: 1972-28-7 / 6a: 104014-16-6 / 6b: 104014-17-7 / 3,4,5,7,8-Pentamethylthieno[3,4-f]-2,1-benzisothiazol: 104014-18-8

- ¹⁾ Übersicht: *M. P. Cava* und *M. V. Lakshminikantham*, Acc. Chem. Res. **8**, 139 (1975); *W. D. Ollis, S. P. Stanforth* und *C. A. Ramsden*, Tetrahedron **41**, 2239 (1985).
- ²⁾ *K. T. Potts* und *D. McKeough*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4268 (1974).
- ³⁾ *K. T. Potts* und *D. McKeough*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4276 (1974).
- ⁴⁾ *M. P. Schmidt* und *A. Hagenböcker*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2191, 2201 (1921).
- ⁵⁾ *H. Gotthardt* und *F.-R. Böhm*, Liebigs Ann. Chem. **1986**, im Druck.
- ⁶⁾ *H. Gotthardt, F. Reiter, R. Gleiter* und *R. Bartetzko*, Chem. Ber. **112**, 260 (1979).
- ⁷⁾ *H. Gotthardt* und *F. Reiter*, Chem. Ber. **112**, 266 (1979).
- ⁸⁾ *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).
- ⁹⁾ *I. Fleming*, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, S. 32, 175, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979.
- ¹⁰⁾ *H. Gotthardt, M. C. Weissuhn* und *B. Christl*, Chem. Ber. **109**, 753 (1976).
- ¹¹⁾ *R. C. Cooksen, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens* und *C. T. Watts*, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- ¹²⁾ *J. C. Kauer, W. G. Dauben* und *R. L. Cargill*, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 411 (1963).

[113/86]