

Bromierung methylsubstituierter 2,1,3-Benzothiadiazole und 2,1,3-Benzoselenadiazole

Richard Neidlein* und Dagmar Knecht¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

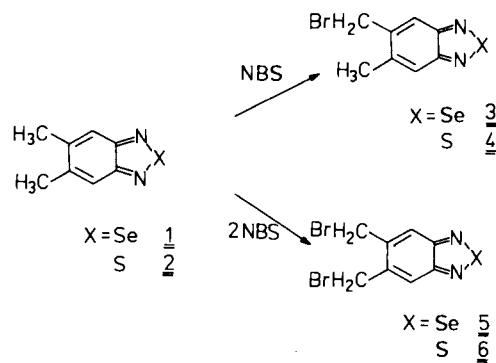
Eingegangen am 9. April 1987

Bromination of Methyl-Substituted 2,1,3-Benzothiadiazoles and 2,1,3-Benzoselenadiazoles

The mono- and bis(bromomethyl)benzothia- and -selenadiazoles **3–6** are obtained by the reaction of 5,6-dimethyl-2,1,3-benzoselenadiazole (**1**) and 5,6-dimethyl-2,1,3-benzothiadiazole (**2**) with *N*-bromosuccinimide. The reactions of **3–6** and **7** with *N*- and O-nucleophiles are investigated.

Im Rahmen von Reaktivitätsuntersuchungen methylsubstituierter 2,1,3-Benzothiadiazole und 2,1,3-Benzoselenadiazole¹⁾ wurden 5,6-Dimethyl-2,1,3-benzoselenadiazol (**1**) und 5,6-Dimethyl-2,1,3-benzothiadiazol (**2**)²⁾ mit *N*-Bromsuccinimid umgesetzt. Die Reaktionen wurden in CCl_4 oder $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ -Mischungen in Gegenwart von Dibenzoylperoxid als Radikalstarter durchgeführt.

Die Dimethylverbindungen **1** und **2** reagieren mit einem mol *N*-Bromsuccinimid zu den 5-(Brommethyl)-6-methyl-Verbindungen **3** und **4**. Als Nebenprodukte entstehen, wie die säulenchromatographische Aufarbeitung zeigt, die 5,6-Bis(brommethyl)-Verbindungen **5** und **6**. Mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid erhält man ausschließlich **5** und **6**³⁾.



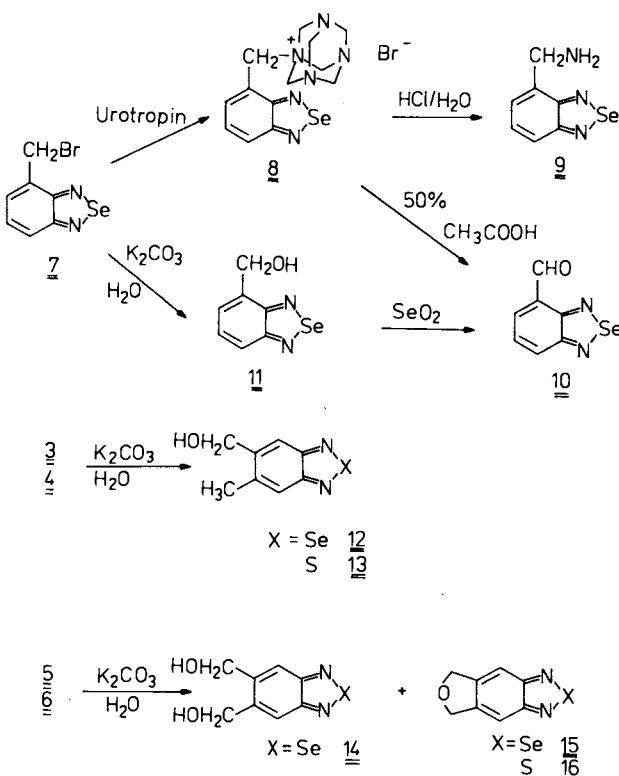
Die ^1H -NMR-Spektren von **3** und **4** zeigen je ein Singulett für die Methyl- und Brommethylgruppe sowie für 4- und 7-H. Das Signal der CH_2Br -Gruppe ist unter dem Einfluß des elektronenziehenden Heterocyclus stark tieffeldverschoben und liegt bei 4.52 ppm für **3** und 4.63 ppm für **4**. Die Bis(brommethyl)-Derivate **5** und **6** ergeben infolge der symmetrischen Struktur nur zwei Singulette für die Brommethyl-Gruppe und die aromatischen Protonen 4- und 7-H.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **3** und **4** sind durch das Quartett der CH_3 -Gruppe und das Triplet der CH_2Br -Gruppe charakterisiert. Die Spektren von **5** und **6** lassen vier Signale, ein Triplet für die CH_2Br -Gruppe, ein Dublett für C-4,7 und zwei Singulette für C-5,6 und C-3a/7a erkennen. In den Massenspektren von **3–6** treten Molekülpeaks geringer Intensität auf, die die typischen Isotopenmuster eines Bromatoms bzw. zweier Bromatome aufweisen. Die Fragmentierung beginnt mit einer schrittweisen Eliminierung der

Bromatome unter Bildung von Massenteilchen hoher Intensität. Anschließend wird der Heterocyclus unter HCN - ($m/z = 27$) und Selen- ($m/z = 80$) bzw. Schwefel-Eliminierung ($m/z = 32$) gespalten.

Weiterhin wurde das chemische Reaktionsverhalten von **3–6** sowie von 4-(Brommethyl)-2,1,3-benzoselenadiazol (**7**)⁴⁾ gegenüber den Nucleophilen Urotropin und Kaliumcarbonat/Wasser untersucht.

7 reagierte mit Urotropin zum Urotropiniumbromid **8**, das einerseits mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ in einer Delepine-Reaktion^{5–7)} 4-(Aminomethyl)-2,1,3-benzoselenadiazol (**9**) ergab, andererseits mit 50proz. Essigsäure in einer Sommelet-Reaktion^{8–10)} in 2,1,3-Benzoselenadiazol-4-carbaldehyd (**10**)¹¹⁾ übergeführt werden konnte. Durch Umsetzung von **7** mit Kaliumcarbonat/Wasser entstand 2,1,3-Benzoselenadiazol-4-methanol (**11**), das durch Oxidation mit Selendioxid in 85proz. Ausbeute erneut **10** zugänglich machte.



Hydrolysiert man **3** und **4** analog mit Kaliumcarbonat/Wasser, so entstehen die Hydroxymethylverbindungen **12** und **13** in guten Ausbeuten. Bei den Reaktionen der 5,6-Bis(brommethyl)-Verbindungen **5** und **6** ließ sich bei **5** als Reaktionsprodukt neben der erwarteten 5,6-Bis(hydroxymethyl)-Verbindung **14** der cyclische Ether, das Furobenzoselenadiazol **15** – ein neues tricyclisches System mit 1,2,5-Selenadiazol-Struktur – isolieren. Die Schwefelverbindung **6** lieferte ausschließlich den cyclischen Ether **16**.

In den IR-Spektren von **11–14** ist eine scharfe OH-Valenzbande zwischen 3350 und 3395 cm^{-1} zu erkennen; die Spektren der cyclischen Ether **15** und **16** sind durch C–O-Valenzbanden bei 1040 bzw. 1050 cm^{-1} charakterisiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11–14** zeigen deutlich ein Triplet für die OH-Gruppe sowie ein Dublett für die CH_2 -Gruppe; für **15** und **16** sind zwei Singulets für die aromatischen Protonen und CH_2 -Gruppen zu erkennen.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie*, der *Volkswagenstiftung* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer, G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren *H. Rudy, P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunkt mikroskop der Fa. Reichert, Wien. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. — UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. — ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: HX-90 E (90 MHz, $^1\text{H-NMR}$) und WM 250 (250 MHz für ^1H und 62.89 MHz für ^{13}C) der Fa. Bruker, Karlsruhe. — Massenspektren: MAT 311 A und MAT 44 der Fa. Varian, Bremen. — Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. — Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

5-(Brommethyl)-6-methyl-2,1,3-benzoselenadiazol (3): Zu einer Lösung von 2.0 g (9.4 mmol) **1** in 30 ml CCl_4 und 10 ml CHCl_3 gibt man 1.73 g (9.7 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid. Man erhitzt 5–6 h unter Rückfluß, filtriert die noch heiße Lösung ab und engt das Filtrat auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Beim Abkühlen fallen gelbe Nadeln aus. Umkristallisation aus 99proz. Ethanol liefert **3** in Form blaßgelber Nadeln. Ausb. 820 mg (30%), Schmp. 133–134°C. — IR (KBr): 765 cm^{-1} , 755. — UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ϵ) = 340 nm (4.27), 248 (4.01). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.50 (s, 3H, CH_3), 4.52 (s, 2H, CH_2Br), 7.57 (s, 1H, 7-H), 7.73 (s, 1H, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 19.41 (q, CH_3), 31.59 (t, CH_2Br), 123.22 (d, C-7), 123.46 (d, C-4), 139.03 (s, C-6), 139.40 (s, C-5), 159.61 (s, C-7a), 160.66 (s, C-3a). — MS (100 eV, 60°C): m/z (%) = 290 (M^+ , 20), 211 (100).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrN}_2\text{Se}$ (290.0) Ber. C 33.13 H 2.43 N 9.66
Gef. C 33.06 H 2.46 N 9.54

5-(Brommethyl)-6-methyl-2,1,3-benzothiadiazol (4): Zu einer Lösung von 2.0 g (12.2 mmol) **2** in 36 ml CCl_4 gibt man 2.16 g (12.2 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid. Man erhitzt 7 h unter Rückfluß, filtriert die noch heiße Lösung ab und engt das Filtrat auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Beim Abkühlen fallen gelblichweiße Nadeln aus. Umkristallisation aus 99proz. Ethanol liefert **4** in Form weißer Kristalle. Ausb. 700 mg (24%), Schmp. 90–91°C. — IR (KBr): 870 cm^{-1} , 860. — UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ϵ) = 314 nm (4.18), 234 (4.32). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 2.61 (s, 3H, CH_3), 4.63 (s, 2H, CH_2Br), 7.79 (s, 1H, 7-H), 7.96 (s, 1H, 4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 19.62 (q, CH_3), 31.62 (t, CH_2Br), 121.78 (d, C-4,7), 139.16 (s, C-5,6), 153.75, 155.1 (s, C-3a,7a). — MS (100 eV, 50°C): m/z (%) = 242 (M^+ , 10), 163 (100).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}$ (243.1) Ber. C 39.52 H 2.90 N 11.52
Gef. C 39.16 H 2.82 N 11.77

5,6-Bis(brommethyl)-2,1,3-benzoselenadiazol (5): Zu einer Lösung von 1.5 g (7.08 mmol) **1** in 15 ml CCl_4 und 7 ml CHCl_3 gibt man 2.5 g (14.2 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid. Man erhitzt 5 h unter Rückfluß und filtriert anschließend die noch heiße Lösung ab. Beim Abkühlen über Nacht bei Raumtemp. kristallisieren gelbe, feine Nadeln aus. Umkristallisation aus 99proz. Ethanol liefert **5** als blaßgelbe Nadeln. Ausb. 1.80 g (69%), Schmp. 153°C. — IR (KBr): 720 cm^{-1} , 710. — UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ϵ) = 340 nm (4.53), 248 (4.41). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 4.81 (s, 4H, CH_2Br), 7.90 (s, 2H, 4,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 30.19 (t, CH_2Br), 125.23 (d, C-4,7), 138.07 (s, C-5,6), 160.0 (s, C-3a,7a). — MS (100 eV, 100°C): m/z (%) = 368 (M^+ , 4), 289 (41).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{Se}$ (368.9) Ber. C 26.05 H 1.64 N 7.59
Gef. C 26.23 H 1.77 N 7.47

5,6-Bis(brommethyl)-2,1,3-benzothiadiazol (6): Zu einer Lösung von 2.0 g (12.2 mmol) **2** in 25 ml CCl_4 gibt man 4.32 g (24.4 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie eine Spatelspitze Dibenzoylperoxid und erhitzt 5 h unter Rückfluß. Die noch heiße Lösung wird filtriert. Beim Abkühlen kristallisieren weiße Kristalle aus. Umkristallisation aus 99proz. Ethanol liefert **6** als feine weiße Nadeln. Ausb. 1.75 g (45%), Schmp. 107°C. — IR (KBr): 885 cm^{-1} , 860. — UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ϵ) = 318 nm (4.12), 245 (4.43). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 4.84 (s, 4H, CH_2Br), 8.04 (s, 2H, 4,7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 30.09 (t, CH_2Br), 123.44 (d, C-4,7), 138.07 (s, C-5,6), 154.40 (s, C-3a/7a). — MS (100 eV, 65°C): m/z (%) = 320 (M^+ , 8), 243 (100).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}$ (322.0) Ber. C 29.84 H 1.88 N 8.70
Gef. C 29.75 H 1.63 N 8.91

(2,1,3-Benzoselenadiazol-4-ylmethyl)urotropiniumbromid (8): Zu einer Lösung von 700 mg (5.0 mmol) Urotropin in 64 ml CHCl_3 tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 1.3 g (4.7 mmol) **7** in 25 ml CHCl_3 . Nach ca. 30 min fällt ein beiger, feiner Niederschlag aus. Die abgetrennten und gut mit CHCl_3 gewaschenen Kristalle sind analysenrein und können direkt für die weiteren Umsetzungen eingesetzt werden. Ausb. 1.79 g (92%), Schmp. 173°C. — IR (KBr): 1270 cm^{-1} , 1005. — UV/VIS (H_2O): λ_{\max} (lg ϵ) = 330 nm (4.05), 258 (3.83), 236 (3.86). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.43–4.62 (m, 8H, CH_2), 5.23 (s, 6H, CH_2), 7.64–7.81 (m, 2H, 5,6-H), 8.01–8.07 (m, 1H, 7-H). — MS: unzersetzt nicht möglich.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_6\text{Se} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (452.2) Ber. C 34.53 H 4.68 N 18.58
Gef. C 34.43 H 4.17 N 18.65

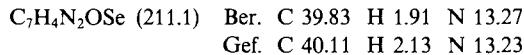
4-(Aminomethyl)-2,1,3-benzoselenadiazol-hydrochlorid (9): Eine Mischung aus 1.0 g (2.4 mmol) **8**, 3.6 ml konz. HCl und 14 ml H_2O wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert anschließend heiß. Beim Abkühlen kristallisiert **9** in Form von hellgelben, feinen Nadeln aus, die aus 99proz. Ethanol umkristallisiert werden. Ausb. 420 mg (71%), Schmp. 265°C (Zers.). — IR (KBr): 2880 cm^{-1} , 2640 (NH). — UV/VIS (H_2O): λ_{\max} (lg ϵ) = 331 nm (4.13), 235 (3.71). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_3OD): δ = 4.57 (s, 2H, CH_2), 7.54–7.61 (m, 2H, 5,6-H), 7.86–7.92 (m, 1H, 7-H). — MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 213 (M^+ , 95), 212 (100).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{Se}$ (212.114) Ber. 212.9805 Gef. 212.9805 (MS)

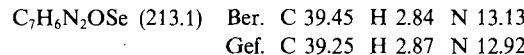
2,1,3-Benzoselenadiazol-4-carbaldehyd (10)

Methode A: Eine Mischung aus 300 mg (0.72 mmol) **8** und 8.84 mg (0.06 mmol) Urotropin wird in 2 ml 50proz. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ca. 20 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert aus der Reaktionslösung ein bräunlicher Niederschlag. Präparative DC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/Essigester 8:2) liefert **10**. Umkristallisation aus Hexan/Essigester (8:2). Ausb. 47.5 mg (31%).

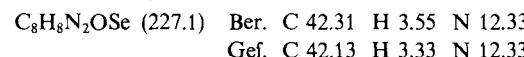
Methode B: Zu einer Lösung von 300 mg (1.4 mmol) **11** in 10 ml Xylo gibt man 224 mg (2.0 mmol) SeO_2 und erhitzt 5 h unter Rückfluß. Die heiße Lösung wird abfiltriert, beim Abkühlen im Eisfach fällt **10** in hellgelben Kristalle aus. Ausb. 252 mg (85%), Schmp. 147–148°C. – IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O). – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ϵ) = 334 nm (4.22), 252 (3.70). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.67–7.73 (m, 1H, 6-H), 8.10–8.18 (m, 2H, 5,7-H), 10.81 (s, 1H, $\text{CH}=\text{O}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 128.72, 129.39, 132.96 (d, C-5,6,7), 128.99 (s, C-4), 158.22 (s, C-7a), 160.98 (s, C-3a), 189.43 (d, $\text{CH}=\text{O}$). – MS (100 eV, 50°C): m/z (%) = 212 (M^+ , 19), 76 (100).



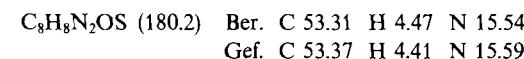
2,1,3-Benzoselenadiazol-4-methanol (11): Eine Suspension von 1.5 g (5.4 mmol) **7** in einer Lösung von 1.5 g (10.9 mmol) K_2CO_3 in 30 ml H_2O wird bis zur Bildung einer klaren Lösung unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt **11** in analysenreinen gelblichen Nadeln aus. Ausb. 490 mg (43%), Schmp. 144°C. – IR (KBr): 3360 cm^{-1} (OH). – UV/VIS (CH_3OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 325 nm (4.16). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.98 (d, 3J = 5.6 Hz, 2H, CH_2), 5.43 (t, 3J = 5.6 Hz, OH), 7.54–7.61 (m, 2H, 5,6-H), 7.86–7.92 (m, 1H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 59.23 (t, CH_2), 121.14, 124.25, 129.43 (d, C-5,6,7), 136.66 (s, C-4), 157.93 (s, C-3a), 159.88 (s, C-7a). – MS (100 eV, 70°C): m/z (%) = 214 (M^+ , 18), 185 (100).



6-Methyl-2,1,3-benzoselenadiazol-5-methanol (12): Eine Mischung aus 500 mg (1.7 mmol) **3**, 500 mg (3.6 mmol) K_2CO_3 und 100 ml H_2O wird unter Rückfluß erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Beim Abkühlen fallen weiße Nadeln aus, die nach Abfiltrieren und Trocknen analysenreines **12** liefern. Ausb. 350 mg (90%), Schmp. 125–126°C. – IR (KBr): 3350 cm^{-1} (OH). – UV/VIS (CH_3OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 333 nm (4.24), 218 (3.90). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.35 (s, 3H, CH_3), 4.60 (d, $^3J_{\text{CH}_2\text{OH}}$ = 5 Hz, 2H, CH_2), 5.42 (t, $^3J_{\text{OH},\text{CH}}$ = 5 Hz, 1H, OH), 7.59 (s, 1H, 7-H), 7.73 (s, 1H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 18.38 (q, CH_3), 60.65 (t, CH_2), 118.17 (d, C-4), 121.37 (d, C-7), 138.83 (s, C-6), 144.14 (s, C-5), 159.18 (s, C-7a), 159.43 (s, C-3a). – MS (100 eV, 60°C): m/z (%) = 228 (M^+ , 40), 65 (100).

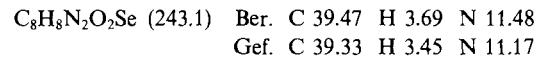


6-Methyl-2,1,3-benzothiadiazol-5-methanol (13): Eine Suspension von 500 mg (2.07 mmol) **4** in einer Lösung von 850 mg (6.16 mmol) K_2CO_3 in 75 ml H_2O wird bis zur Bildung einer klaren Lösung unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen analysenreine weiße Nadeln von **13** aus. Ausb. 270 mg (72%), Schmp. 98°C. – IR (KBr): 3395 cm^{-1} (OH). – UV/VIS (CH_3OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 308 nm (4.16), 221 (4.21). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 1.93 (t, $^3J_{\text{OH},\text{CH}}$ = 4.85 Hz, 1H, OH), 2.49 (s, 3H, CH_3), 4.83 (d, $^3J_{\text{CH}_2\text{OH}}$ = 4.85 Hz, 2H, CH_2), 7.26 (s, 1H, 7-H), 7.77 (s, 1H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 18.59 (q, CH_3), 60.74 (t, CH_2), 116.31 (d, C-7), 119.67 (d, C-4), 139.23 (s, C-6), 144.76 (s, C-5), 153.51 (s, C-7a), 153.76 (s, C-3a). – MS (70 eV, 54°C): m/z (%) = 180 (M^+ , 38), 162 (100).

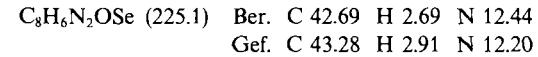


2,1,3-Benzoselenadiazol-5,6-bis(methanol) (14) und 5,7-Dihydro-isobenzofuro[5,6-c]/[1,2,5]selenadiazol (15): Eine Suspension von 1.00 g (2.72 mmol) **5** in einer Lösung von 2.0 g (14.5 mmol) K_2CO_3 in 50 ml H_2O wird unter Rückfluß erhitzt. Nach ca. 30 min tritt eine klare Lösung auf. Beim Abkühlen fällt ein beigefarbenes Pulver aus, das ein Gemisch aus **14** und **15** ist. SC-Reinigung (Kieselgel, Hexan/Essigester 8:2) liefert als erste Fraktion **15** in Form eines gelben kristallinen Pulvers. Nachdem **15** vollständig eluiert war (DC-Kontrolle), wurde die Elution mit CH_3OH fortgesetzt, wobei man **14** als blaßgelbe Nadeln erhielt. Umkristallisation aus 99proz. Ethanol.

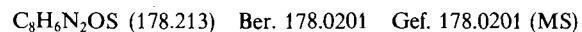
14: Ausb. 230 mg (35%), Schmp. 172°C. – IR (KBr): 3380 cm^{-1} (OH). – UV/VIS (CH_3OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 352 nm (4.19). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 4.62 (d, $^3J_{\text{CH}_2\text{OH}}$ = 3.73 Hz, 4H, CH_2), 5.43 (t, $^3J_{\text{OH},\text{CH}}$ = 3.73 Hz, 2H, OH), 7.77 (s, 2H, 4,7-H). – MS (100 eV, 140°C): m/z (%) = 244 (M^+ , 14), 226 (100).



15: Ausb. 210 mg (39%), Schmp. 204°C. – IR (KBr): 1040 cm^{-1} . – UV/VIS (CH_3OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 338 nm (4.22). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 5.01 (s, 4H, CH_2), 7.71 (s, 2H, 4,8-H). – MS (100 eV, 90°C): m/z (%) = 226 (M^+ , 100).



5,7-Dihydroisobenzofuro[5,6-c]/[1,2,5]thiadiazol (16): Eine Suspension von 500 mg (1.56 mmol) **6** in einer Lösung von 1.0 g (7.25 mmol) K_2CO_3 in 15 ml H_2O wird bis zur Bildung einer klaren Lösung unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen langsam weiße Nadeln von **16** aus. Nach Umkristallisation aus 99proz. Ethanol Ausb. 49 mg (32%), Schmp. 127°C. – IR (KBr): 1050 cm^{-1} . – UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{\max} (lg ϵ) = 308 nm (3.98). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 5.12 (s, 4H, CH_2), 7.99 (s, 2H, 4,8-H). – MS (100 eV, 105°C): m/z (%) = 178 (M^+ , 100).



CAS-Registry-Nummern

1: 2626-34-8 / 2: 1887-60-1 / 3: 109123-52-6 / 4: 109123-53-7 / 5: 109123-54-8 / 6: 24793-63-3 / 7: 82183-54-8 / 8: 109123-55-9 / 9: 109123-56-0 / 10: 109123-57-1 / 11: 109123-58-2 / 12: 109123-59-3 / 13: 109123-60-6 / 14: 109123-61-7 / 15: 109123-62-8 / 16: 109123-63-9

- ¹⁾ ^{1a)} D. Knecht, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1987. – ^{1b)} R. Neidlein, D. Knecht, *Helv. Chim. Acta* **1987**, im Druck.
- ²⁾ V. G. Pesin, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **34** (1964), 1261.
- ³⁾ J. D. Bower, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969), 6891.
- ⁴⁾ V. G. Pesin, M. P. Papirnik, N. V. Ostashkova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* **24** (1981), 1050 [*Chem. Abstr.* **95** (1981), 219853a].
- ⁵⁾ M. Delepine, *Chem. Rev.* **124** (1897), 292.
- ⁶⁾ M. Delepine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **17** (1897), 290.
- ⁷⁾ M. Delepine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **13** (1895), 358.
- ⁸⁾ M. Sommelet, *C. R. Acad. Sci.* **157** (1913), 852.
- ⁹⁾ M. Sommelet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **13** (1913), 1085.
- ¹⁰⁾ S. J. Angyal, *Org. React.* **8** (1954), 197.

[118/87]