

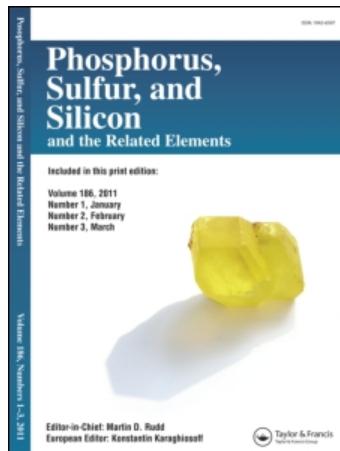
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON HYDRAZINO-1,6,6a λ ⁴-TRITHIA-3,4-DIAZAPENTALENEN

H. Graubaum^a; G. Lutze^a; M. Ramm^a

^a Zentrum für Selektive Organische Synthese, Berlin

To cite this Article Graubaum, H. , Lutze, G. and Ramm, M.(1993) 'SYNTHESE UND REAKTIONEN VON HYDRAZINO-1,6,6a λ ⁴-TRITHIA-3,4-DIAZAPENTALENEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 84: 1, 83 — 93

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034318

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034318>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE UND REAKTIONEN VON HYDRAZINO-1,6,6a λ^4 -TRITHIA-3,4-DIAZAPENTALENEN

H. GRAUBAUM, G. LUTZE und M. RAMM

Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5, 12484
Berlin-Adlershof, Bundesrepublik Deutschland

Herrn Prof. Dr. Hans Groß zum 65. Geburtstag gewidmet.

(Received August 31, 1993)

The reaction of 2,5-bis(ar oxy)trithiapentalenes **1** with hydrazines and amines to yield different heterocycles was studied. 5-Aroxy-2-hydrazino-pentalenes **3** has been found on reaction of **1** with hydrazines **2**. At room temperatures unstable, but isolable ammonium salts **4** and at higher temperatures 5-amino-2-hydrazino-thiapentalenes **5** has been isolated from **3** and amines. The reaction of **3** with two equivalent of amines furnished 2,4-diamino-6-hydrazono-1,3,5-thiadiazines **6** under ring transformation reaction. Oxidation of **3** and **5** with lead dioxide gave azo compounds **7**. The structure of the prepared compounds was inferred from their ^1H and ^{13}C n.m.r. spectra and X-ray analysis of **4c** and **6a**.

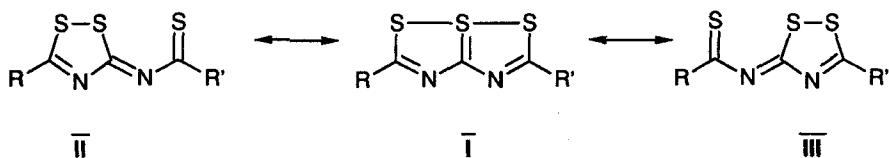
Key words: 1,6,6a λ^4 -Trithia-3,4-diazapentalenes; 1,3,5-thiadiazines; X-ray; ^1H n.m.r.; ^{13}C n.m.r.

EINLEITUNG

1,6,6a λ^4 -Trithiapentalene haben sich aufgrund des besonderen Bindungscharakters zu einer Substanzklasse mit großem theoretischen und synthetischen Interesse entwickelt.¹⁻³ Auch die heteroanalogen 1,6,6a λ^4 -Trithia-3,4-diazapentalene **I** sind delokalisierte 10 π -Elektronensysteme, die durch "single bond/no bond resonance" charakterisiert und durch die Grenzstrukturen **II** und **III** beschrieben werden können.

Die Darstellung dieses heterocyclischen Systems gelang entweder aus geeigneten Vorstufen, wobei dabei bisher Aryl(alkyl)-,⁴⁻⁶ substituierte Amino-,⁷⁻¹¹ Alkyl(aryl)thio-^{12,13} und Aryloxy-Gruppen¹⁴ in 2,5-Stellung eingeführt wurden, oder durch Substituentenaustausch in diesen Positionen. So konnten wir mit Anilinen Aryloxy-Reste stufenweise zu 2-Arylmino-5-aryloxy- bzw. 2,5-Bis(arylmino)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalenen umsetzen.¹⁴

Ziel der vorliegenden Arbeit war die weitere Variation der Substituenten, wofür sich die Hydrazinolyse der von uns auf einfacher Weise dargestellten 2,5-Bis(aryl oxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene **1** aufgrund ihrer Struktur und Reaktivität mit Nucleophilen anbieten. Dabei sollten die Untersuchungen zur weiteren Klärung



SCHEMA I

der wechselseitigen Einflüsse von Substituent und Trithia-diazapentalen-System beitragen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Reaktion von **1** mit Hydrazinen **2** bei 20°C entstehen unter Austritt des entsprechenden Phenols in Ausbeuten von 42–78% 5-Aryloxy-2-hydrazino-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene **3a–g** (Tabelle 1).

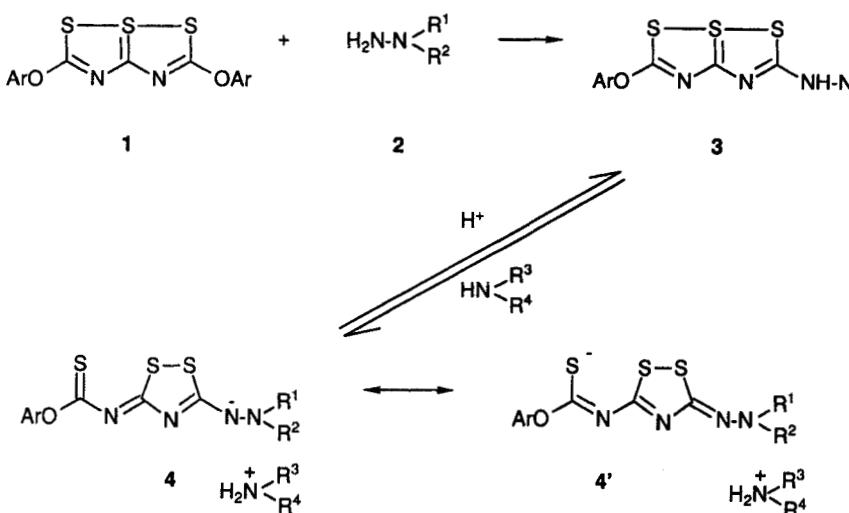
Der Erhalt der Thiapentalen-Struktur ergibt sich insbesondere aus den ^{13}C -NMR-Signalen (Tabelle III) von C_2 , C_{3a} und C_5 (ca. 188, 190, 196 ppm), die sich direkt mit 2-Arylamino-5-aryloxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalenen (ca. 181, 188, 195 ppm¹⁵) vergleichen lassen. Die Tieffeldverschiebung von etwa 6 ppm für C_2 bei den Verbindungen **3** ergibt sich durch den Wechsel eines Anilino- zum Hydrazino-Substituenten.

Ein weiterer Austausch der zweiten Aryloxy-Gruppe unter Erhalt des Pentalen-Systems gelingt mit Arylhydrazinen nicht mehr. Mit nucleophileren Reagenzien wie sekundären Aminen konnte jedoch auch die Zweitsubstitution erfolgreich durchgeführt werden, die im Vergleich zur Primärreaktion allerdings deutlich erschwert ist und für eine effektive Reaktionsführung höhere Temperaturen erfordert.

Die resultierenden Produkte **5** besitzen ebenfalls Thiapentalen-Struktur, was aus den ^{13}C -NMR-Spektren zweifelsfrei ableitbar ist. So werden die C_5 -Signale erwartungsgemäß im Vergleich mit den Verbindungen **3** deutlich um ca. 14 ppm auf etwa 182 ppm hochfeldverschoben und liegen damit im Bereich der Werte für das entsprechende 2,5-Bis(piperidino)-Derivat.¹⁶ Ähnlich ist der Einfluß auf C_{3a} , der mit ca. 5 ppm (190 → 185) jedoch schon geringer ausfällt. Die C_2 -Signale bleiben fast unverändert.

Beim o.g. Umsatz von **3** mit sekundären Aminen bei Raumtemperatur ist ein sofort auftretender Farbumschlag der hellgelben Lösungen nach orange bis rot zu beobachten, ein Produkt chromatographisch jedoch noch nicht nachzuweisen. Es lassen sich unter diesen Bedingungen alsbald kristalline 1:1-Addukte abscheiden, was durch die Elementaranalysen bestätigt wird. Die Charakterisierung der Addukte gestaltete sich als schwierig, da keine vollständigen Sätze der ^{13}C -Signale in Lösung zu erhalten waren. Das gilt insbesondere für die 3 Pentalen-Signale, von denen nur 1–2 eindeutig nachzuweisen waren. Des Weiteren sind bei den relativ langen Meßzeiten zusätzliche Signale auszumachen, die wir im wesentlichen den Verbindungen **5** und dem entsprechenden Phenol zuordnen konnten. Um Löslichkeitsprobleme zu umgehen, setzten wir auch einen Aza-Kronenether ein, womit jedoch auch keine Verbesserung der ^{13}C -NMR-Spektren erreicht werden konnte.

Wir nahmen eine Deprotonierung der Verbindungen **3** durch das sekundäre Amin an. Arylhydrazine haben am α -N-Atom schwach saure Eigenschaften. Auch sollte ein aktivierender Einfluß des Pentalen-Systems in Betracht gezogen werden. So sind Deprotonierungen von Methyl-Gruppen in 2,5-Position am 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalen-Grundkörper bekannt,^{17,18} wobei Umlagerungen unter Aufhebung der Pentalen-Anordnung auftreten. Allerdings sind dafür starke Basen (tBuONa,



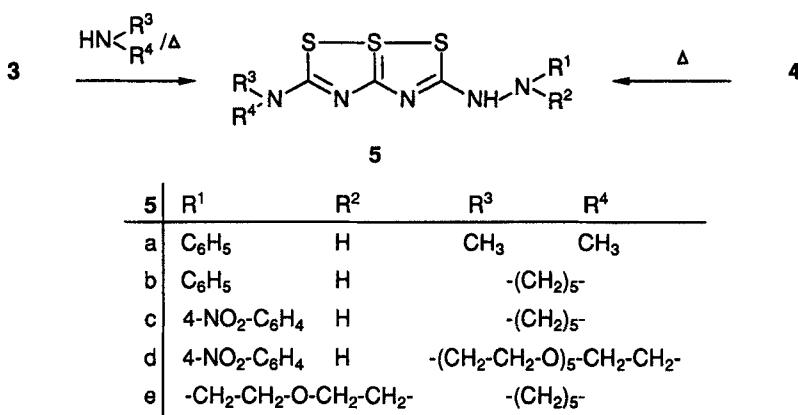
3	Ar	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H
c	C ₆ H ₅	3-Cl-C ₆ H ₄	H
d	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	H
e	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H
f	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-NH ₂ -C ₆ H ₄ -CO	H
g	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -	

4/4'	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	-	-(CH ₂) ₅ -
b	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	-	-(CH ₂) ₅ -
c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	-	-(CH ₂) ₅ -
d	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -		-	-(CH ₂) ₅ -
e	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
f	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	-	-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₅ -CH ₂ -CH ₂ -

SCHEMA II

NaH) erforderlich. Auch Amino-Gruppen in diesen Positionen sind ziemlich acid.¹⁹ Aus der durch Morpholin blockierten Verbindung **3g** entstehen analoge 1:1-Addukte. Das schließt die Deprotonierung an dem entsprechenden N-Atom bei den anderen Produkten aus.

Die ermittelbaren spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit einer durch Deprotonierung erzeugten Salzstruktur **4**. Im ¹H-NMR z.B. von **4c** in DMSO-d₆ sind 2 austauschbare Singulets (7,7, 1H, 8,2 ppm, 2H) für die NH-Protonen zu beobachten. Im entsprechenden ¹³C-NMR-Spektrum sind die Aromaten-Signale



SCHEMA III

nur geringfügig verändert, vom Pentalen kann nur ein Signal bei 177,2 ppm gefunden werden. Ein vollständiger Signalsatz konnte durch Festkörper-NMR ermittelt werden. Obwohl nur bedingt vergleichbar, nimmt die Hochfeldverschiebung von C₅ über C_{3a} nach C₂ deutlich zu. (3e: 196,5, 189,7, 187,8 → 4c: 193,3, 180,8, 170,2 ppm) Die 3 Piperidin-Signale sind durch die Protonierung der Base auf die Erwartungswerte²⁰ (45,2, 22,2, 22,2 ppm) verschoben. Diese Signalverschiebung ist auch bei allen anderen Anionen in den Lösungsspektren zu beobachten. Die Verbindung 4d lieferte als einzige Ausnahme in DMSO-d₆ vollständige ¹³C-Signale, womit ein direkter Vergleich mit 3g möglich wurde. Auch hier sind alle Pentalen-Signale deutlich hochfeldverschoben mit der entsprechenden Abstufung wie bei 4c. (3g: 196,5, 189,8, 184,0 → 4d: 192,6, 183,0, 176,9 ppm).

Die tatsächliche Molekülstruktur von 4c im Kristall ermittelten wir durch Röntgenstrukturanalyse. Gefunden wurden 2 symmetrieeunabhängige Moleküle A und B (Abbildung 1).

Das delokalisierte System zeigt nur eine ausgeprägte Bindung zwischen den Schwefel-Atomen S1-S2. Dafür spricht der Bindungsabstand von ca. 2,1 Å, wobei der Abstand S2-S3 mit ca. 2,7 Å für eine S-S-Bindung zu lang ist. Andererseits bleibt er deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien (3,7 Å), was auf eine bleibende starke Wechselwirkung zwischen den beiden S-Atomen hindeutet. Die beiden Pentalenebenen sind geringfügig verdreht. Der Winkel zwischen S2-C2 und S3-C3 beträgt ca. 3°. Im Kristall bilden sich mehrere schwache intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Experimentellen Teil).

Ergebnisse von Strukturanalysen sind bisher nur an Neutralmolekülen der 1,6,6a⁴-Trithia-3,4-diazapentalene beschrieben worden.²¹⁻²³ Bei den symmetrischen Vertretern sind die S-S-Abstände identisch oder nur geringfügig verschieden und liegen mit ca. 2,2–2,4 Å etwa zwischen den von uns gefundenen Werten, wohingegen bei 3,5-Bis(dimethylamino-thiocarbonylimino)-1,2,4-dithiazolidinen²⁴ mit ca. 2,8 Å ähnliche Bindungsabstände wie bei 4c ermittelt wurden. Die durch Deprotonierung von 3 erhaltenen Salze können demnach durch die beiden mesomeren Grenzformeln 4 und 4' beschrieben werden, welche auch die größtmögliche Ladungsverteilung unterstreichen.

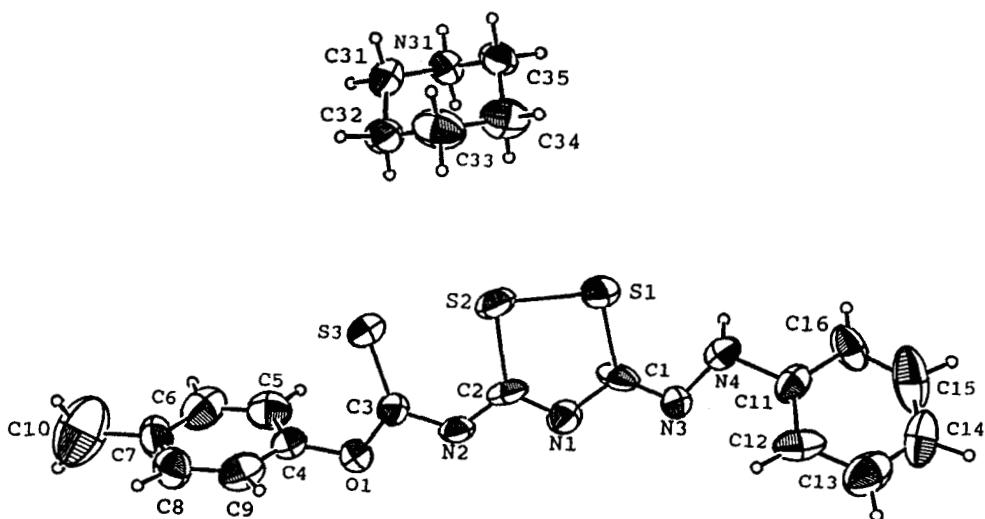
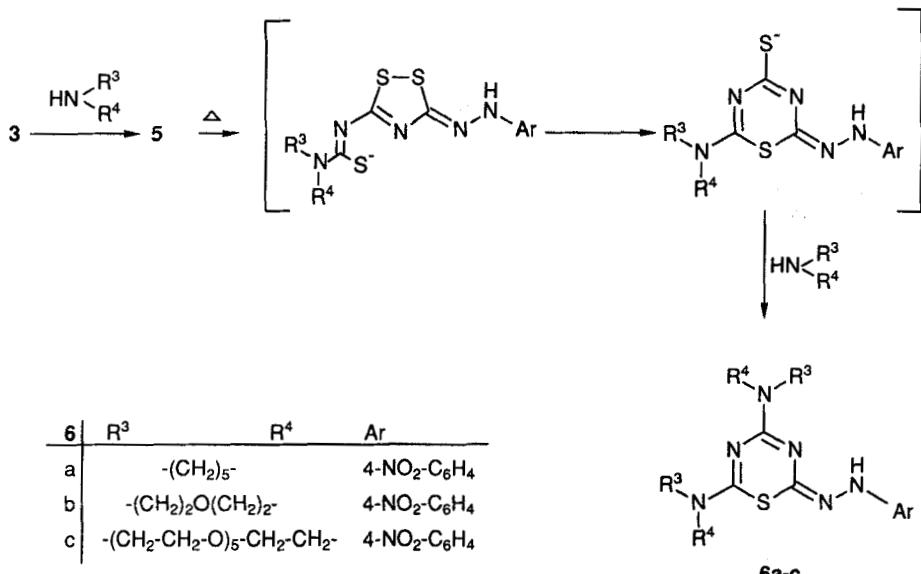
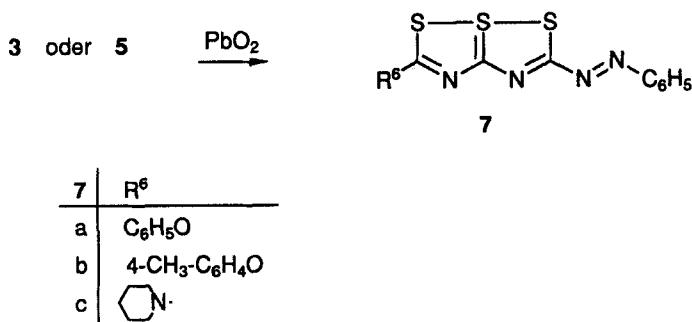


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur (ORTEP²⁵) von **4e**²⁶; Bindungslängen (A/B): O1-C3, 1.300(6)/1.431(6); C3-N2, 1.354(6)/1.270(8); N2-C2, 1.315(6)/1.372(6); C2-N1, 1.260(7)/1.351(7); N1-C1, 1.437(6)/1.310(6); C1-N3, 1.260(7)/1.328(7); N3-N4, 1.413(6)/1.419(6); C1-S1, 1.762(6)/1.745(7); C2-S2, 1.726(6)/1.844(6); C3-S3, 1.701(6)/1.646(7); S1-S2, 2.133(1)/2.125(2); S2-S3, 2.735(2)/2.699(2) Å; Bindungswinkel: S1-S2-S3, 173.8(1)/174.6(1)°; Winkel zwischen S2-C2 und S3-C3, 3.0/3.2°



SCHEMA IV

Die Stabilität der kristallinen Salze **4** ist besonders bei Säurespuren oder Temperaturerhöhung gering. Es erfolgt z.T. schon vor dem Schmelzen teilweiser Zerfall in die Komponenten bzw. Phenol-Substitution unter Bildung der Pentalene **5**. Die



SCHEMA V

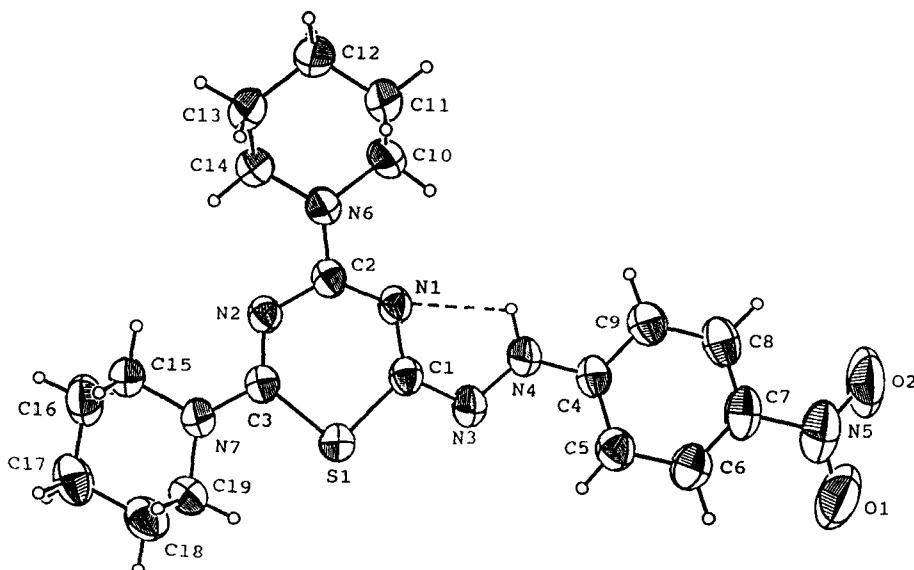


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur (ORTEP²⁵) von **6a**; Bindungslängen: S1-C1, 1.767(2); S1-C3, 1.759(2); C3-N2, 1.301(2); N2-C2, 1.364(2); C2-N1, 1.329(2); N1-C1, 1.342(2) Å; Bindungswinkel: C1-S1-C3, 98.86(8); C1-N1-C2, 121.1(1); C2-N2-C3, 126.6(2); S1-C1-N1, 124.5(2); N1-C2-N2, 128.4(2); S1-C3-N2, 125.4(1)°.

Darstellung der Verbindungen **5** ist aus **3** mit einem Überschuß der Aminkomponente effektiver als die Thermolyse der Salze **4**.

Im Falle des 4-Nitrophenylhydrazino-substituierten Pentalens **3d** führt die längere Einwirkung eines Überschusses eines sec. Amins allerdings zu weiteren Folgereaktionen unter Aufhebung des Pentalen-Systems. Entsprechend verläuft der Umsatz von **5c** mit äquimolaren Mengen eines sec. Amins unter S- und H₂S-Austritt und Ringtransformation zu 1,3,5-Thiadiazinen **6**.

Wir nehmen eine Cyclisierung über ein durch Ringöffnung gebildetes Thioureido-1,2,4-dithiazol mit sich anschließendem Thiolat-Austausch an. Die Struktur von **6a** konnte ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Abbildung 2).

TABELLE I
Hergestellte Verbindungen 3, 4, 5, 6 und 7

Nr.	Fp. [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Gew. / MS gef.)	Analyse C ber. / gef.	H	N
3a	222-3 (Dioxan)	42	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ OS ₃ (360,5/360)	49,97 49,93	3,35 3,44	15,54 15,26
3b	233-4 (MeCN)	43	C ₁₆ H ₂₄ N ₄ OS ₃ (374,5)	51,31 51,24	3,77 3,72	14,96 14,67
3c	245-6 (DMF/Dioxan)	78	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₄ OS ₃ (394,9)	45,62 45,70	2,81 2,68	14,19 13,84
3d	230-1 (Aceton)	70	C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₃ S ₃ (405,5)	44,44 43,99	2,72 2,62	17,26 17,18
3e	235-6 (Dioxan)	64	C ₁₆ H ₂₄ N ₄ OS ₃ (374,5/374)	51,31 51,08	3,77 3,80	14,96 14,92
3f	195, Z. (DMF/Dioxan)	53	C ₁₇ H ₂₅ N ₅ O ₂ S ₃ (417,5)	48,90 49,15	3,62 4,08	16,77 16,65
3g	250-4, Z.	32	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₃ (368,4)	45,63 45,32	4,37 4,33	15,20 15,24
4a	a)	87	C ₂₀ H ₂₃ N ₅ OS ₃ (445,6)	53,91 53,95	5,20 5,20	15,72 15,76
4b	a)	85	C ₂₀ H ₂₂ N ₆ O ₃ S ₃ (490,6)	48,96 49,04	4,53 4,49	17,12 17,01
4c	a)	68	C ₂₁ H ₂₅ N ₅ OS ₃ *0,5 Aceton (459,6)	55,49 55,76	5,75 5,95	14,27 13,93
4d	a)	58	C ₁₉ H ₂₇ N ₇ O ₂ S ₃ (453,6)	50,31 50,44	6,00 6,05	15,43 15,28
4e	a)	56	C ₁₈ H ₂₁ N ₅ OS ₃ (419,6)	51,53 51,65	5,05 4,98	16,68 16,62
4f	117-20	49	C ₂₈ H ₃₈ N ₅ O ₆ S ₃ *H ₂ O (636,8)	51,36 51,29	6,15 6,31	10,69 10,77
5a	210-2 (Toluol)	54 ^{b)}	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ S ₃ (311,4)	42,42 42,16	4,21 4,18	22,48 22,04
5b	207-9 (Toluol)	69 ^{b)}	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ S ₃ (351,4)	47,84 47,96	4,87 4,97	19,92 19,91
5c	251-3, Z. (DMF)	51 ^{c)}	C ₁₄ H ₁₆ N ₆ O ₂ S ₃ (396,4/396)	42,41 42,39	4,06 3,86	21,19 20,46
5d	146-8 (Toluol)	69 ^{b)}	C ₂₁ H ₃₀ N ₆ O ₇ S ₃ *0,3 Tol. (574,7)	46,06 46,26	5,43 5,45	13,95 14,05
5e	220-2 (Dioxan)	62 ^{b)}	C ₁₂ H ₁₉ N ₅ OS ₃ *0,5 Dioxan (345,4)	43,16 42,92	5,96 5,92	17,97 17,69
6a	228-30 (Toluol)	71	C ₁₉ H ₂₅ N ₇ O ₂ S (415,5/415)	54,92 55,18	6,06 6,10	23,59 23,60
6b	261-3 (MeNO ₂)	67	C ₁₇ H ₂₁ N ₇ O ₄ S (419,5/419)	48,68 48,12	5,05 5,08	23,36 23,45
6c	Öl	43	C ₃₃ H ₅₃ N ₇ O ₁₂ S (771,8)	-	-	-
7a	177-9 (Dioxan)	61	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ OS ₃ (358,4)	50,25 50,11	2,82 2,83	15,63 15,15
7b	186-8 (Dioxan)	40	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ OS ₃ (372,5)	51,60 51,49	3,25 3,33	15,03 14,52
7c	127-9 (MeOH)	78	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ S ₃ (349,4)	48,11 48,04	4,32 4,42	20,03 19,77

a) Umwandlung vor dem Schmelzen, b) aus 3, c) aus 4

Arylhydrazino-pentalene 3 oder 5 können problemlos in die entsprechenden Azo-Verbindungen 7 überführt werden, womit die bemerkenswerte Oxidationsstabilität des Trithia-pentalen-Systems unterstrichen wird. Durch Vergleich der bisher ermittelten ¹³C-Daten konnte eine Zuordnung der Signale getroffen werden. Demnach ergibt sich für 7 ebenfalls eindeutig die Pentalen-Struktur. So findet man z.B.

TABELLE II
¹H-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen 3, 4, 5, 6 und 7

Nr.	δ -Werte in ppm
3a ^{a)}	6.6-7.4(m,10H,Ar), 8.8(s,1H,NH), 11.6(s,1H,NH)
3d ^{a)}	6.8/8.1(m,4H,R ¹), 7.1-7.5(m,5H,Ar), 9.8(s,1H,NH), 11.9(br s,1H,NH)
3e ^{a)}	2.3(s,3H,Me), 6.7-7.4(m,9H,Ar), 8.8(s,1H,NH), 11.7(s,1H,NH)
3g ^{a)}	2.2(s,3H,Me), 2.4(s,4H,Morph.), 3.8(s,4H,Morph.), 6.9/7.2(m,4H,Ar), 11.5(s,1H,NH)
4a ^{a)}	1.5(m,6H,Pip.), 2.9(m,4H,Pip.), 6.5-7.4(m,10H,Ar), 7.8(s,1H,NH), 8.3(s,2H,H ₂ N)
4b ^{a)}	1.5(m,6H,Pip.), 2.9(m,4H,Pip.), 6.9-8.0(m,9H,Ar), 8.2(s,2H,H ₂ N), 10.2(s,1H,NH)
4c ^{a)}	1.6(m,6H,Pip.), 2.3(s,3H,Me), 2.9(m,4H,Pip.), 6.5-7.1(m,9H,Ar), 7.7(s,1H,NH), 8.2(s,2H,H ₂ N)
4d ^{a)}	1.5(m,6H,Pip.), 2.2(s,3H,Me), 2.6(m,4H,Morph.), 2.9(m,4H,Pip.) 3.6(m,4H,Morph.), 6.8/7.1(m,4H,Ar), 8.2(s,2H,H ₂ N)
4e ^{a)}	2.2(s,3H,Me), 2.5(s,6H,Me ₂ N), 6.5-7.2(m,9H,Ar), 7.9(s,1H,NH), 8.3(s,2H,H ₂ N)
4f ^{a)}	2.2(s,3H,Me), 3.0(m,4H,Krone), 3.5(m,16H,Krone), 3.6(m,4H,Krone), 6.5-7.2(m,9H,Ar), 7.7-8.4(br s,3H,NH+H ₂ N)
5a ^{a)}	3.2(s,3H,Me), 3.3(s,3H,Me), 6.7(m,3H,Ar), 7.2(m,2H,Ar), 8.5(s,1H,NH), 11.0(s,1H,NH)
5b ^{a)}	1.6(m,6H,Pip.), 3.8(m,2H,Pip.), 4.0(m,2H,Pip.), 6.7(m,3H,Ar), 7.2(m,2H,Ar), 8.5(s,1H,NH), 11.0(s,1H,NH)
5c ^{a)}	1.6(m,6H,Pip.), 3.7(m,2H,Pip.), 4.0(m,2H,Pip.), 6.8/8.1(m,4H,Ar), 9.6(s,1H,NH), 11.1(s,1H,NH)
5d ^{a)}	3.5(m,16H,Krone), 3.6(m,4H,Krone), 3.8(t,2H,Krone), 3.9(t,2H,Krone) 6.8/8.1(m,4H,Ar), 9.6(s,1H,NH), 11.2(br s,1H,NH)
5e ^{b)}	1.6(m,6H,Pip.), 2.8(m,4H,Morph.), 3.7(m,6H,Pip.+Morph.), 4.0(m,2H,Pip.), 7.3(s,1H,NH)
6a ^{b)}	1.6(m,12H,Pip.), 3.7(m,8H,Pip.), 6.8/8.0(m,4H,Ar), 9.1(s,1H,NH)
6b ^{b)}	3.7(br s,16H,Morph.), 6.8/8.0(m,4H,Ar), 8.9(s,1H,NH)
6c ^{b)}	3.6(m,40H,Krone), 3.7(m,4H,Krone), 3.8(m,4H,Krone), 6.8/8.0(m,4H,Ar), 9.2(s,1H,NH)
7a ^{b)}	7.1-7.6(m,8H,Ar), 8.1(m,2H,Ar)
7b ^{b)}	2.3(s,3H,Me), 7.0/7.2(m,4H,Ar), 7.6(m,3H,Ar), 8.1(m,2H,Ar)
7c ^{b)}	1.6(m,6H,Pip.), 3.7(m,2H,Pip.), 4.1(m,2H,Pip.), 7.5(m,3H,Ar), 8.0(m,2H,Ar)

^{a)} DMSO-d₆, ^{b)} CDCl₃

für C₂ bei 7a im Vergleich mit 3a eine deutliche Tieffeldverschiebung (187,4 → 197,9 ppm), hervorgerufen durch die Oxidation der Hydrazino-zu einer Azo-Funktion in dieser Position.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Heiztischmikroskop Rapido PHMK 05 - CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elementaranalyzer 1106 - ¹H-NMR (interner Standard HMDS): Tesla BS-587 A (80 MHz) - ¹³C-NMR (interner Standard HMDS): Varian Gemini 300 (75 MHz) - Festkörper-¹³C-NMR: Bruker MSL 400 (Rotationsgeschwindigkeit 10 kHz) - MS: Hewlett Packard 5985 B - Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Graphit-monochromatisierte CuK α -Strahlung - Schmelzpunkte, Ausbeuten, analytische Daten vgl. Tabelle I - ¹H- und ¹³C-NMR-Daten vgl. Tabellen II und III.

TABELLE III
¹³C-NMR-Daten ausgewählter Verbindungen 3, 4, 5 und 7²⁷

Nr.	δ-Werte in ppm			
	C ₂	C _{3a}	C ₅	Sonstige
3a ^{a)}	187.4	189.3	195.9	Ar: 121.9, 126.0, 129.5, 153.5 R ¹ : 112.9, 120.8, 129.2, 145.9
3b ^{a)}	187.2	189.3	195.9	Ar: 121.9, 126.0, 129.5, 153.5 R ¹ : 20.1, 113.1, 127.7, 129.6, 143.5
3d ^{a)}	187.3	189.1	195.5	Ar: 121.8, 126.3, 129.7, 153.5 R ¹ : 111.7, 125.9, 139.9, 152.0
3e ^{a)}	187.8	189.7	196.5	Ar: 20.4, 121.8, 130.1, 135.5, 151.7 R ¹ : 113.1, 121.0, 129.4, 146.2
3f ^{a)}	187.6	189.0	195.8	Ar: 20.4, 121.5, 130.0, 135.6, 151.4 R ¹ : 112.6, 117.3, 129.3, 152.9, 165.4
3g ^{a)}	184.0	189.5	196.5	Ar: 20.3, 121.5, 129.8, 135.2, 151.9 R ¹ /R ² : 54.5, 65.8
4c ^{b)}	170.2	180.8	193.3	Ar: 20.0, 120.8, 129.2, 134.3, 150.5 R ¹ : 114.5, 123.1, 129.2, 148.2 R ³ /R ⁴ : 22.2, 22.2, 45.2
4d ^{a)}	176.9	183.0	192.6	Ar: 20.3, 122.1, 129.3, 133.5, 151.9 R ¹ /R ² : 54.6, 65.8, R ³ /R ⁴ : 21.6, 22.2, 43.7
5a ^{a)}	187.5	185.1	182.5	R ¹ : 112.3, 119.7, 128.9, 147.0 R ³ /R ⁴ : 40.2, 41.0
5b ^{a)}	187.7	185.8	181.7	R ¹ : 112.3, 119.7, 128.9, 147.0 R ³ /R ⁴ : 23.7, 25.3, 25.5, 47.7, 50.3
5d ^{a)}	188.2	185.3	181.6	R ¹ : 110.9, 126.0, 138.8, 153.0 R ³ /R ⁴ : 51.1, 53.1, 66.9, 67.8, 69.7-70.0
5e ^{c)}	187.0	185.3	181.6	R ¹ /R ² : 55.0, 66.7 R ³ /R ⁴ : 24.2, 25.7, 25.9, 48.5, 51.2
7a ^{c)}	197.9	191.9	195.4	R ⁶ : 121.7, 126.8, 129.7, 154.0 Ph: 125.2, 129.8, 134.5, 151.8
7b ^{c)}	198.3	191.8	195.4	R ⁶ : 21.0, 121.3, 130.3, 136.6, 151.8 Ph: 125.2, 129.7, 135.5, 151.8
7c ^{c)}	196.9	188.9	182.3	R ⁶ : 24.2, 25.7, 25.9, 41.5, 49.1 Ph: 124.5, 129.4, 134.0, 151.9

^{a)} DMSO-d₆, ^{b)} Festkörper-NMR, ^{c)} CDCl₃

2-Arylhydrazino-5-aryloxy-*u*-2-Morpholinoamino-5-(4-tolyloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene 3a-g (Allgemeine Vorschrift). Zum 2,5-Bis(aryloxy)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 1 (1 mmol) in 10 ml Chloroform werden bei 20°C 1 mmol des entsprechenden Hydrazins 2 gegeben. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Chloroform, Merck DC-Alufolie, Kieselgel 60 F₂₅₄, R_f ca. 0,7). Nach 24 h wird der Niederschlag abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert.

Ammoniumsalze 4a-f (Allgemeine Vorschrift). 1 mmol 2-Arylhydrazino-5-aryloxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene 3a-f bzw. des 2-Morpholinoamino-Derivats 3g werden in 10 ml Aceton suspendiert und mit 1,2 mmol des entsprechenden sec. Amins versetzt. Man röhrt 10 Min. bei Raumtemperatur nach und verdünnt mit Petrolether. Die Abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit Petrolether gewaschen.

Kristalldaten und Datensammlung von 4e²⁸: ($C_{16}H_{13}N_4OS_3^+C_8H_{12}N^+0.5C_3H_6O$, M = 484,7); triklin; Raumgruppe P1; a = 10.1701(4), b = 12.2024(5), c = 12.3950(9) Å, α = 75.760(6), β = 69.472(5), γ = 73.746(3)°; Z = 2; D_x = 1.195 g cm⁻³; Kristallgröße 0.22 × 0.23 × 0.28 mm³; Scan-Modus: ω -2Θ; Θ-Bereich: 1.5, 65°; h_{\min} , h_{\max} : -11, 11; k_{\min} , k_{\max} : -14, 14; l_{\min} , l_{\max} : 0, 14; Gesamtanzahl der Reflexe: 4754; symmetrieeunabhängige Reflexe: 4002 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; μ = 26.489 cm⁻¹; Absorptionskorrektor: Empir. (Psi Scan), T_{\min} = 86.32%, T_{\max} = 99.95%; Lösung: MULTAN11/82²⁹; Verfeinerung: full-matrix, H-Atome berechnet; Anzahl der verfeinerten Parameter: 575; w = 1/σ(F)²; R(R_w): 0.058(0.081); Restelektronendichte: 0.748 eÅ⁻³; Programmsystem: Enraf-Nonius MOLEN³⁰; Parameter der H-Brückenbindungen: N2. . . N31(x + 1, y, z) = 2.887(6), N3. . . N31B(x + 1, y, z) = 2.856(6), N31. . . N3B = 2.896(7), N2B. . . N31B = 2.965(7).

5-Dimethylamino-2-phenylhydrazino-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 5a. 361 mg (1 mmol) 5-Phenoxy-2-phenylhydrazino-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 3a werden in 20 ml Dioxan mit 3 ml einer 25%-igen aq. Dimethylamin-Lösung versetzt und 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eisswasserfällung wird das Produkt abgesaugt.

2-Phenylhydrazino-*u.* 2-Morpholinoamino-5-piperidino-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalene 5b *u.* 5e aus 3. 361 mg (1 mmol) 3a bzw. 368 mg (1 mmol) 2-Morpholinoamino-5-(4-tolyloxy)-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 3g werden in 10 ml Toluol mit 170 mg (2 mmol) Piperidin versetzt und 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

2-(4-Nitrophenylhydrazino)-5-(4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecyl)-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 5d. 406 mg (1 mmol) 2-(4-Nitrophenylhydrazino)-5-phenoxy-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 3d werden mit 263 mg (1 mmol) 1-Aza-18-krone-6 in 10 ml Toluol 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man lässt 1 h bei Raumtemperatur stehen, verreibt den Rückstand bis zur vollständigen Verfestigung und kristallisiert aus Toluol um.

2-Arylhydrazino-*u.* 2-Morpholinoamino-5-piperidino-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalene 5b,c,e aus 4 (Allgemeine Vorschrift). 1 mmol der Ammoniumsalze 4a, b, d werden in 10 ml Toluol 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und danach die ausgefallenen Produkte wie oben weiter behandelt.

4,6-Bis(piperidino)-2-(4-nitrophenylhydrazono)-2H-1,3,5-thiadiazin 6a. 396 mg (1 mmol) 2-(4-Nitrophenylhydrazino)-5-piperidino-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 5c werden mit 85 mg (1 mmol) Piperidin in 10 ml Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt im Vakuum auf etwa 2 ml ein und trennt die Kristalle nach 2 h Eiskühlung ab.

¹³C-NMR (CDCl₃): 145.6, 158.5, 163.3 (Thiadiazin); 110.1, 126.4, 137.5, 149.6 (Ar); 24.5, 24.7, 25.5, 25.8, 26.1, 45.1, 45.6, 46.8 (Pip.)

Kristalldaten und Datensammlung von 6a²⁸: ($C_{19}H_{25}N_7O_2S$, M = 415,5); monoklin; Raumgruppe P2₁/c; a = 9.1389(3), b = 23.0198(18), c = 9.8289(7) Å, α = 90.0°, β = 93.273(4), γ = 90.0°; Z = 4; D_x = 1.337 g cm⁻³; Kristallgröße 0.16 × 0.18 × 0.21 mm³; Scan-Modus: ω -2Θ; Θ-Bereich: 1.5, 70; h_{\min} , h_{\max} : -10, 10; k_{\min} , k_{\max} : 0, 28; l_{\min} , l_{\max} : 0, 11; Gesamtzahl der Reflexe: 4076; symmetrieeunabhängige Reflexe: 2776 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; μ = 16.094 cm⁻¹; Lösung: MULTAN11/82²⁹; Verfeinerung: full-matrix, H-Atome: isotrope Verfeinerung; Anzahl der verfeinerten Parameter: 363; w = 1/σ(F)²; R(R_w): 0.039(0.056); Restelektronendichte: 0.171 eÅ⁻³; Programmsystem: Enraf-Nonius MOLEN³⁰; Parameter der H-Brückenbindung: N1. . . N4 = 2.586(2), N1. . . HN4 = 2.18(2) Å, Winkel N1. . . HN4-N4 = 105.3(15)°.

4,6-Bis(morpholino)-2-(4-nitrophenylhydrazono)-2H-1,3,5-thiadiazin 6b. 406 mg (1 mmol) 2-(4-Nitrophenylhydrazino)-5-phenoxy-1,6,6aλ⁴-trithia-3,4-diazapentalen 3d und 261 mg (3 mmol) Morpholin werden in 10 ml Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das schon in der Siedehitze abgeschiedene Rohprodukt wird aus Nitromethan umkristallisiert.

¹³C-NMR (CDCl₃): 143.5, 158.5, 165.1 (Thiadiazin); 110.3, 126.4, 138.1, 149.5 (Ar); 44.5–45.8, 66.2–66.6 (Morph.)

4,6-Bis(4,7,10,13,16-pentaoxa-1-azacyclooctadecyl)-2-(4-nitrophenylhydrazono)-2H-1,3,5-thiadiazin 6c. 396 mg (1 mmol) 5d werden mit 263 mg (1 mmol) 1-Aza-18-krone-6 in 10 ml Toluol 7 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt im Vakuum ein und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie (Merck Kieselgel 60, 0,063 – 0,2 mm, 40 × 2 cm Säule, Aceton/Essigester 1:1).

¹³C-NMR (CDCl₃): 144.7, 158.5, 164.5 (Thiadiazin); 110.0, 126.5, 137.7, 149.7 (Ar); 48.0–50.2, 68.6–70.7 (Krone)

2-Phenylazo-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene 7a-c (Allgemeine Vorschrift). 1 mmol der 2-Phenylhydrazino-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalene 3a, 3e bzw. 5b werden in 20 ml Chloroform mit 1 g PbO₂ 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, zieht das Lösungsmittel vollständig im Vakuum ab und kristallisiert den festen Rückstand um.

DANK

Wir danken dem "Fonds der Chemischen Industrie" für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. B. Costisella danken wir für die Festkörper-NMR-Messung.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1. N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 161 (1971).
2. C. T. Pedersen, *Sulfur Reports*, **1**, 1 (1980).
3. A. R. Katritzky und C. W. Rees, *Compr. Het. Chem.* (Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt (1984)), Vol. 6, S. 1049.
4. J.-L. Derocque und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3079 (1967).
5. J.-L. Derocque, M. Perrier und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2062 (1968).
6. G. L'abbe, G. Verhelst und G. Vermeulen, *Angew. Chem.*, **89**, 420 (1977).
7. H. Behringer und D. Weber, *Chem. Ber.*, **97**, 2567 (1964).
8. J. E. Oliver und R. T. Brown, *J. Org. Chem.*, **39**, 2228 (1974).
9. T. Tsuchiya, M. Yasumoto und I. Shibuja, *Chem. Lett.*, 1357 (1989).
10. B. Stelander, H. G. Viehe, M. van Murosche, G. Germain und J. P. Declercq, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **86**, 291 (1977).
11. C. P. Joshua, E. Prajannan und S. K. Thomas, *Austr. J. Chem.*, **34**, 917 (1981).
12. D. Herrmann und W. Lohre, *Liebigs Ann. Chem.*, 729 (1988).
13. J. Goerdeler, H. Hohage und I. Zaid, *Chem. Ber.*, **109**, 3108 (1976).
14. H. Graubaum, H. Seeboth und P. Zalupsky, *Monatsh. Chem.*, **120**, 997 (1989).
15. 2-Anilino-5-phenoxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen: ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 181.1 (C₂), 187.8 (C_{3a}), 195.4 (C₅), H. Graubaum, unveröffentlicht.
16. 2,5-Bis(piperidino)-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen: ¹³C-NMR (DMSO-d₆): 181.4 (C_{2,5}), 186.8 (C_{3a}), H. Graubaum, unveröffentlicht.
17. M. Stravaux und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3557 (1967).
18. M. Stavaux und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4419, 4423 (1971).
19. s. Lit. 3., S. 1062.
20. H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, (G. Thieme Verlag Stuttgart-New York (1984)), S. 323.
21. A. Hordvik und P. Oftedal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 543 (1972).
22. A. Hordvik und P. Oftedal, *Acta Chem. Scand.*, **A35**, 663 (1981).
23. K. T. Wei und I. C. Paul, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 264 (1975).
24. J. L. Flippin, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6073 (1973).
25. C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1971.
26. Von den gefundenen Molekülen A und B ist nur A abgebildet.
27. C-Nummerierungen bezogen auf 2-Arylhydrazino-5-aryloxy-1,6,6a λ^4 -trithia-3,4-diazapentalen 3 werden bei den Folgeprodukten nomenklaturunabhängig beibehalten.
28. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Ges. f. wiss.-tech. Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400383 for 4c and 400385 for 6a, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
29. P. Main, S. J. Friske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, MULTAN11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Univ. of York, England, and Louvian, Belgium, 1982.
30. C. K. Fair, MOLEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.