

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Überraschende Umlagerungen eines 1,2,5,7-Benzothiatriazonins*

Marlise Schläpfer-Dähler**, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner***

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

Abstract

Sodium borohydride reduction of 1,2,5,7-benzothiatriazone 3 yields two isomeric products 4 and 5 (Scheme 1) whereas a third isomer 7 has been obtained after heating 3 in methanol and subsequent reduction of the intermediate 6 with sodium borohydride. The structure of 7 has been confirmed by X-ray crystallography. Tentative reaction mechanisms for the unexpected rearrangements to 5 and 6 are given in Schemes 3 and 4.

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 13. Juli 1984.

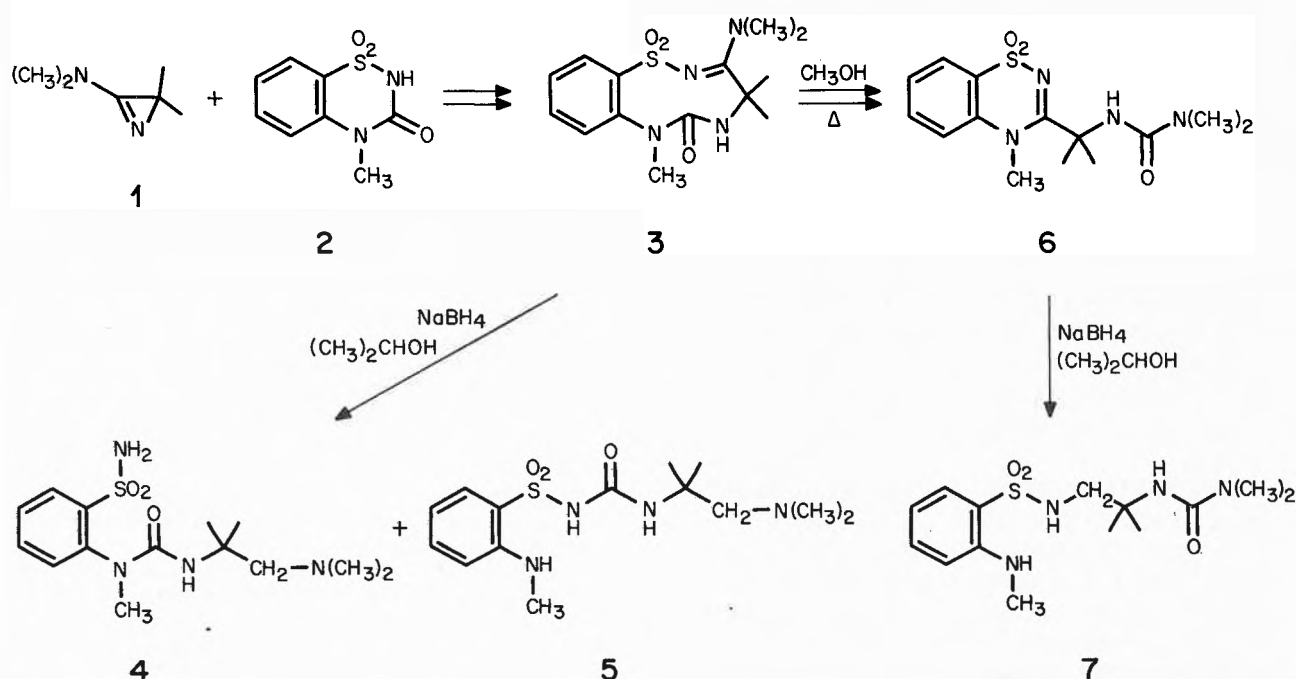
** Teil der geplanten Dissertation von M.S.-D.

***Korrespondenz-Adressat: PD Dr. H. Heimgartner

3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-dimethyl-2H-azirin (1) reagiert mit einer Reihe von NH-aciden Verbindungen zu neuen Heterocyclen [1]. So wird z.B. bei der Reaktion von 1 mit Malonimiden und Saccharin via eine Ringerweiterung ein 7-gliedriges Diazepin-[2] bzw. ein 8-gliedriges 1,2,5-Benzothiadiazocin-Derivat [3] gebildet. Vor kurzem ist es uns auch gelungen, durch eine analoge Reaktion einige der bisher nicht bekannten 1,2,5,7-Thiatriazone vom Typ 3 herzustellen [4] (Schema 1).

Die Reduktion des N-Methylderivates 3 mit Natriumborhydrid in 2-Propanol bei Raumtemperatur lieferte

Schema 1:



ein Gemisch (55% bzw. 37%) von zwei isomeren Verbindungen der Summenformel $C_{14}H_{24}N_4O_3S$ (MS, Elementaranalyse), denen wir aufgrund der 1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Schema 2) sowie der Massenspektren die Strukturen 4 (Smp. $165^\circ C$) und 5 (Zers. bei $114^\circ C$) zuschreiben. Eine dritte isomere Verbindung 7 (Zers. bei $145,5^\circ C$) wurde in 77% Ausbeute erhalten, wenn 3 in Methanol 24 Std. unter Rückfluss erhitzt und das dabei in 78% Ausbeute gebildete Produkt 6 (Smp. $227-230^\circ C$) mit Natriumborhydrid in 2-Propanol reduziert wurde. Bemerkenswert ist der Befund, wonach die thermische Isomerisierung $3 \rightarrow 6$ beim Erhitzen in Acetonitril nicht beobachtet wird. Da die spektroskopischen Daten weder die Struktur des Umlagerungsproduktes 6 noch diejenige des Reduktionsproduktes 7 zweifelsfrei beweisen, wurden aus Chloroform erhaltene Einkristalle von 7 einer Röntgen-Kristallstrukturbestimmung unterworfen.

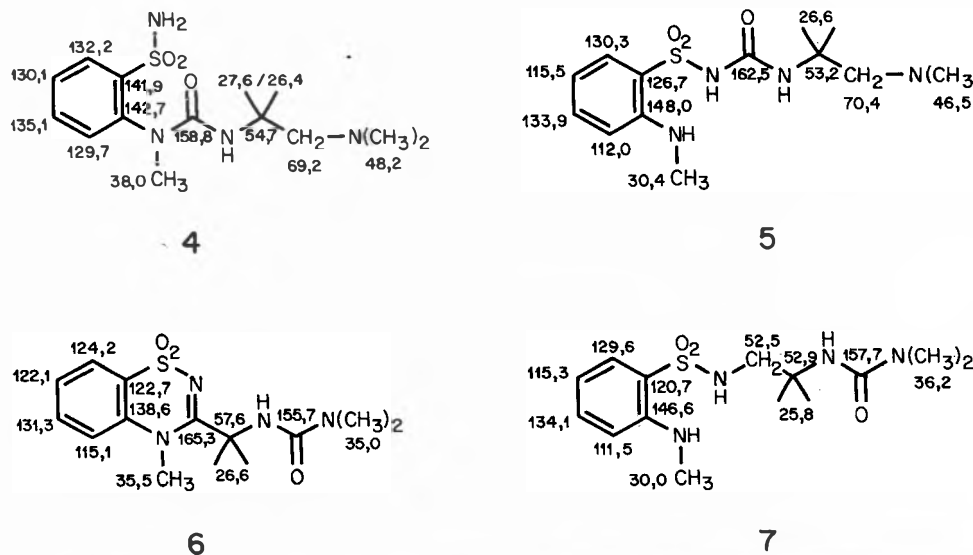
Kristallstrukturbestimmung von 7 (bei ca. $18^\circ C$)

Kristalldaten. Farblose Kristalle vom Smp. $145,5^\circ C$ (Zers.); monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterparameter: $a = 11,703(3)$, $b = 11,781(3)$, $c = 13,186(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105,90(1)^\circ$; $V = 1748,4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

Intensitätsmessung und Strukturbestimmung*. Die Intensitäten der Reflexe wurden mit einem Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer mit $MoK\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) im « ω -scan»-Modus gemessen; Messbereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Von insgesamt 3079 symmetrieunabhängigen Reflexen, die den üblichen Korrekturen unterworfen wurden (keine Absorptionskorrektur), wurden 2340 als beobachtet angenommen ($I \geq 2,5\sigma(I)$). Die Strukturaufklärung mit

* Die Ortskoordinaten der Atome sind dem Cambridge Crystallographic Data Center eingereicht worden. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können bei J.H.B. eingeholt werden.

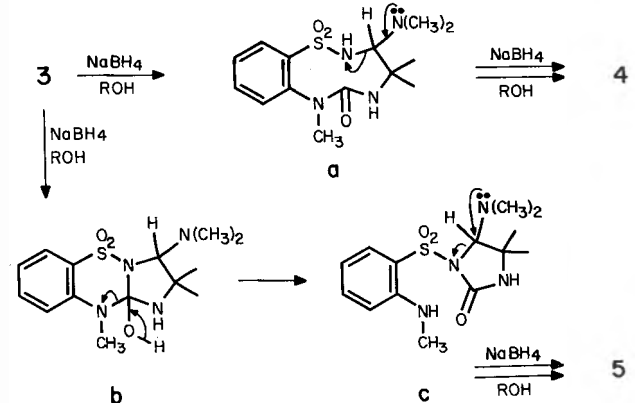
Schema 2:



direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem MULTAN80 [5]. In der «kleinste Quadrate-Verfeinerung» mit dem Programmsystem SHELX76 [6] wurden die schwereren Atome anisotrop verfeinert bis zu einem R-Wert von 0,048 ($w = k/(\sigma^2(F) + 0,00118F^2)$), während die H-Atome, für die ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor verfeinert wurde, in ihren berechneten Lagen mitgeführt wurden.

Eine Stereoprojektion der Molekelstruktur von 7 mit der für die Strukturbestimmung verwendeten, willkürlichen Atomnumerierung ist in Abb. 1, diejenige der Elementarzelle in Abb. 2 wiedergegeben. Während die Reduktion der Amidgruppe von 3 unter Bildung von 4, die vermutlich über das Zwischenprodukt a verläuft, den Erwartungen entspricht (vgl. z.B. [3]), ist das Auftreten von 5 überraschend. Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktion ist in Schema 3 formuliert. Dabei führt die Reduktion der Amidgruppe unter transannularem Ringschluss zu b, welches eine Ringöffnung zu c eingeht. Die in c formulierte Spaltung der C,N-Bindung, die wie in a durch die Sulfonylgruppe erleichtert wird, führt zur of-

Schema 3:



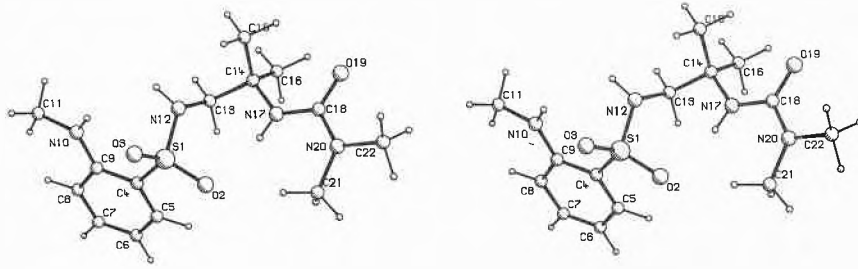


Abb. 1: Stereoprojektion der Molekülstruktur von 7 (gezeichnet mit dem Programmsystem PLUTO [7]).

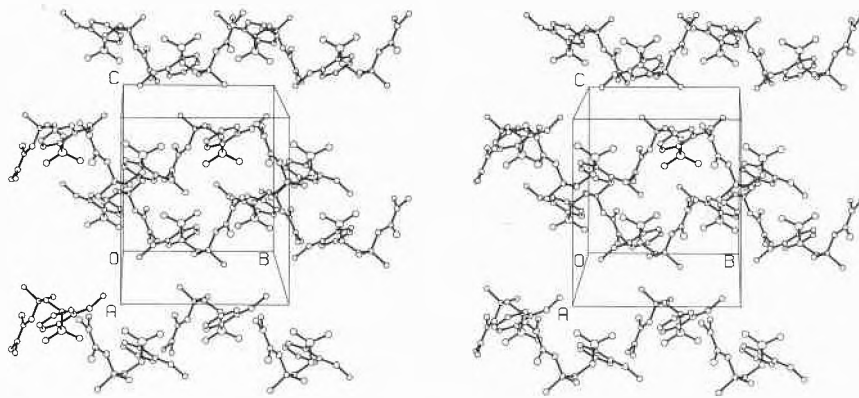
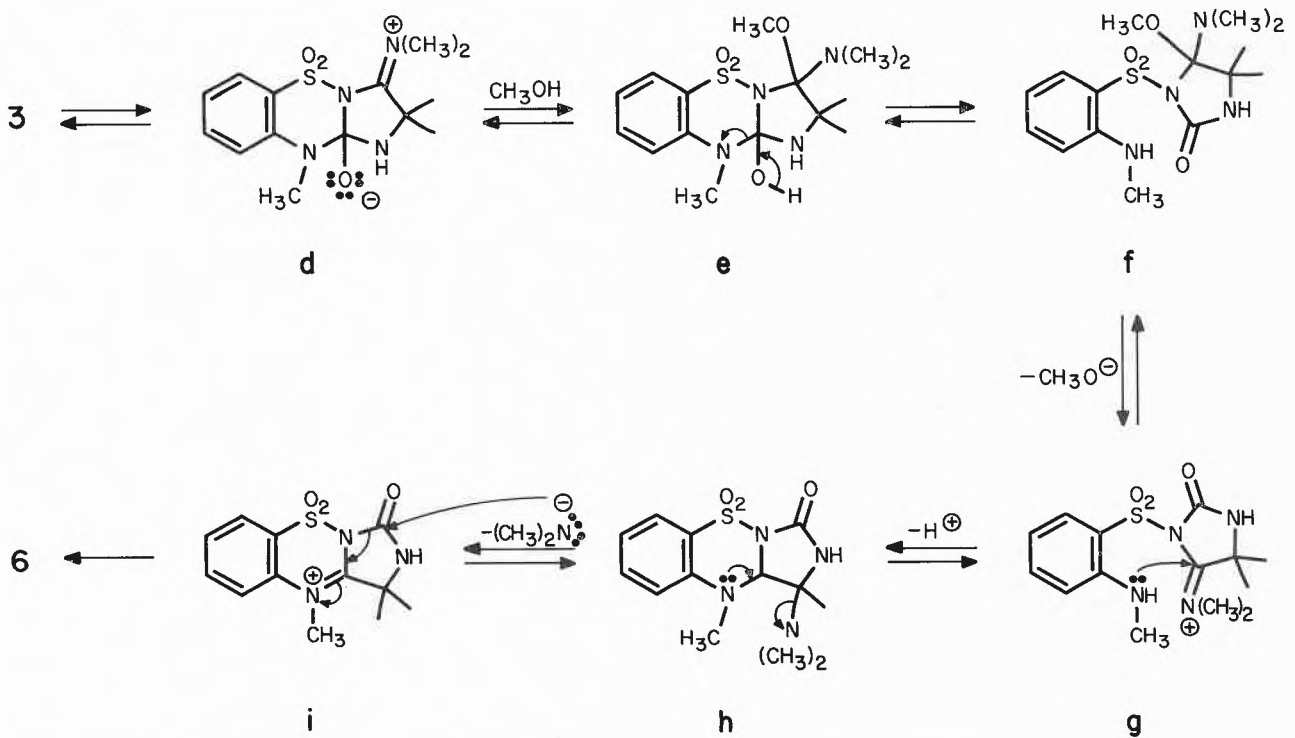


Abb. 2: Stereoprojektion der Packungsdichte von 7.

Schema 4:



fenkettigen Dimethyliminiumverbindung, die anschliessend zu **5** reduziert wird.

Schwieriger ist die Bildung von **7** zu erklären. Als direkter Vorläufer kommt — in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten — das zu **3** isomere **6** in Frage. Die Reduktion der Amidgruppe von **6** führt dann problemlos zu **7**. Für die vorangehende thermische Isomerisierung **3** → **6** ist in Schema 4 ein Reaktionsweg vorgeschlagen. Dabei ist berücksichtigt, dass offenbar Methanol an der Reaktion direkt beteiligt ist, da diese z.B. in Acetonitril unterbleibt.

Das durch einen nucleophilen Angriff von Methanol an der Iminiumgruppe von **d** gebildete **e** entspricht dem in Schema 3 skizzierten Zwischenprodukt **b**, das durch Reaktion eines Hydridions mit **d** gebildet wird. Die anschliessende Ringöffnung zum Imidazolidin-2-on **f** erfolgt analog zum Reaktionsschritt **b** → **c** (Schema 3). Erneuter Ringschluss unter Abspaltung von Methanol könnte dann zu **h** führen und dieses z.B. via **i** zum isolierten Produkt **6** abreagieren. Eine zur Reaktionsfolge **3** → **h** analoge Umlagerung ist schon früher zur Erklärung für die Bildung eines Produktes herangezogen worden, welches bei der Umsetzung von **1** mit 1,3-Benzoxazin-2,4-dion entsteht [8].

Der Befund, dass in Acetonitril die Isomerisierung zu **6** nicht eintritt, kann möglicherweise wie folgt erklärt werden: Bedingt durch die starke Aktivierung durch die Dimethyliminiumgruppe im Zwitterion **d**, wird bevorzugt die zentrale C,N-Bindung gebrochen, was

zum Ausgangsmaterial **3** führt. Nach der Addition von Methanol (**e**) ist dagegen die zentrale C,N-Bindung viel weniger aktiviert, was den Bruch der in **e** angegebenen C,N-Bindung begünstigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. G. Germain, Laboratoire de chimie quantique, Université de Louvain, Louvain-la-Neuve, sei für seine Hilfe bei der Ermittlung der Röntgen-Kristallstruktur bestens gedankt.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Heimgartner: Israel J. Chem. 21, 151 (1981); siehe auch H. Heimgartner: Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math.-Naturwiss. R. 32, 365 (1983).
- 2 B. Scholl, J.H. Bieri und H. Heimgartner: Helv. Chim. Acta 61, 3050 (1978).
- 3 S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer und W.E. Oberhänsli: Helv. Chim. Acta 60, 2476 (1977).
- 4 M. Schläpfer-Dähler, R. Prewo, J.H. Bieri und H. Heimgartner: Heterocycles, 22, 1667 (1984).
P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson: MULTAN80, Univ. of York, England, 1980.
- 6 G.M. Sheldrick: SHELX76, Univ. of Cambridge, England, 1976.
- 7 W.D.S. Motherwell und W. Clegg: PLUTO78, Univ. of Cambridge, England, 1978.
- 8 B.P. Chandrasekhar, J.H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain und J.-P. Declercq: Heterocycles 19, 2079 (1982).