

Ringverengung von 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazin-1-oxiden zu Derivaten des Δ^3 -1,2,3-Thiadiazolins; Röntgenstrukturanalyse von 2,4-Dimethyl-5-tosylimino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolin

Sven Sommer*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2, und

Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

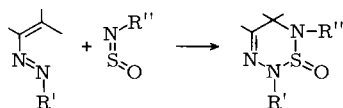
Eingegangen am 20. September 1977

Die 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazin-1-oxide **1a–d** lagern in Gegenwart von Trifluoressigsäure in die 2,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1,2,3-benzothiadiazol-1-oxide **2a, b** bzw. in die Δ^3 -1,2,3-Thiadiazolin-1-oxide **2c, d** um. Die an C-5 unsubstituierten 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazin-1-oxide **1e** und **f** führen mit Trifluoressigsäure dagegen unter Abspaltung von H₂O zu den Δ^3 -1,2,3-Thiadiazolinen **4e** bzw. **f**. Für die Bildung der Ringverengungsprodukte werden zwei Reaktionswege vorgeschlagen. Die Struktur von **4e** wurde durch Röntgenanalyse bestätigt.

Ring Contraction of 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazine 1-Oxides into Δ^3 -1,2,3-Thiadiazoline Derivatives; X-Ray Analysis of 2,4-Dimethyl-5-tosylimino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazoline

5,6-Dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazine 1-oxides **1a–d** rearrange in the presence of trifluoroacetic acid to give 2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1,2,3-benzothiadiazole 1-oxides **2a, b** and Δ^3 -1,2,3-thiadiazoline 1-oxides **2c, d**, respectively. On treatment with trifluoroacetic acid, at C-5 unsubstituted 5,6-dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazine 1-oxides **1e** and **f**, however, yield Δ^3 -1,2,3-thiadiazolines **4e** and **f**, respectively, by loss of H₂O. Two reaction pathways are suggested for the formation of the ring contraction products. The structure of **4e** was confirmed by X-ray analysis.

Die kürzlich von uns beschriebenen [4 + 2]-Cycloadditionen von 1-Methylazo- und 1-Arylazo-alkenen an *N*-Sulfinylverbindungen¹⁾ öffnet den Weg zu den bis dahin unbekanntenen 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,3,6-thiatriazin-1-oxiden.



R' = Me, Ar

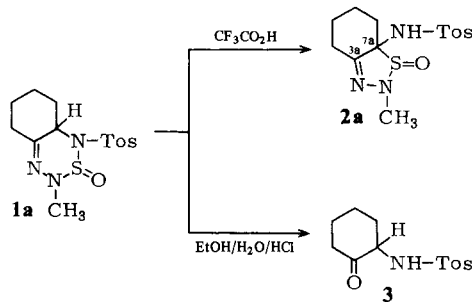
R'' = Tos, SO₂Me, COPh, CO₂R, Ph

¹⁾ S. Sommer, *Synthesis* **1977**, 305.

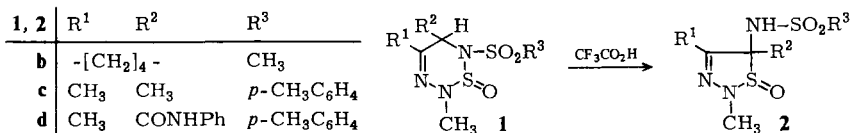
Im Rahmen der Untersuchung der Eigenschaften dieser Heterocyklen fanden wir jetzt, daß die [4 + 2]-Cycloaddukte aus 1-Methylazo-alkenen und *N*-Sulfinylsulfonamiden beim Umsetzen mit Trifluoressigsäure Ringverengungsprodukte ergeben, über die wir im folgenden berichten.

Darstellung und Konstitution der Ringverengungsprodukte

Versetzt man das Thiatriazin **1a** in Benzol bei Raumtemperatur mit überschüssiger Trifluoressigsäure, so erhält man mit 76% Ausbeute das kristalline Umlagerungsprodukt **2a**. Im Gegensatz dazu entsteht beim Erwärmen von **1a** mit ethanolisch-wäßriger Salzsäure das Toluolsulfonamid **3**¹⁾, das nicht über **2a** gebildet wird.



Auf die gleiche Art wie **1a** lagern sich auch **1b** und **c** in Gegenwart von Trifluoressigsäure in das 1,2,3-Benzothiadiazol-Derivat **2b** bzw. Δ^3 -1,2,3-Thiadiazolin-1-oxid **2c** um.



Die ¹H-NMR-Spektren der rohen noch öligen Umlagerungsprodukte zeigen, daß aus den stereochemisch einheitlichen Thiatriazinen **1a–c** im Rahmen der Nachweisgrenze jeweils nur eines der beiden möglichen Diastereomeren entsteht. Dagegen wurden bei der Umsetzung des isomerenreinen Thiatriazins **1d** mit Trifluoressigsäure zwei Verbindungen erhalten, von denen die einheitliche kristalline Verbindung **2ad** Kristallmethanol enthält. Sie ist mit Ausnahme von Dimethylsulfoxid in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und lagert sich in Dimethylsulfoxid bei 35°C mit einer Halbwertszeit von ungefähr 15 Minuten in die stabile Verbindung **2bd** um. Sie läßt sich unter den Bildungsbedingungen von **2ad** nicht wieder in dieses zurückverwandeln. Als zweite kristalline Fraktion wurde ein Gemisch aus **2ad** und **2bd** erhalten. Während **2bd** in reiner Form isoliert werden konnte, gelang dies aus den oben genannten Gründen bei **2ad** nicht.

Nach der Elementaranalyse kommt der Verbindung **2bd** die gleiche Summenformel wie **1d** zu. Daraus und aus den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Daten ergibt sich für **2bd** die Konstitution **2d**. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt drei Singulets für die drei CH₃-Gruppen bei $\delta = 2.16$ (CH₃C=N), 2.38 (CH₃Ar) und 3.12 (CH₃N) sowie zwei breite Signale bei

$\delta = 9.50$ und 9.72 für zwei NH-Protonen, die sich gegen Deuterium austauschen lassen. Im Bereich des im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1d** bei $\delta = 4.83$ auftretenden 5-H-Signals ist in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag bei **2βd** kein Signal vorhanden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2βd** sind besonders die die Fünfringstruktur sichernden Signale der quartären C-Atome hervorzuheben. So ist das Signal bei $\delta = 101.77$ ein guter Beleg für das Ringatom C-5, während die im off-resonance-Spektrum auftretenden weiteren vier Singulets bei $\delta = 137.26, 138.04, 143.56$ und 144.60 den drei substituierten Aromaten-C-Atomen und der C=N-Gruppierung (s. Lit.²⁾) zugeordnet werden können. Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist es wahrscheinlich, daß **2αd** die zu **2βd** diastereomere Verbindung ist. Wie diese weist sie drei Singulets bei $\delta = 1.83$ ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.40 (CH_3Ar) und 3.23 (CH_3N) sowie zwei breite Signale bei $\delta = 9.40$ und 9.96 für zwei gegen Deuterium austauschbare NH-Protonen auf. Ferner fehlt auch in diesem Spektrum ein dem 5-H-Signal von **1d** entsprechendes Signal. Die Strukturen von **2a-c** ergeben sich wie bei **2βd** aus den im experimentellen Teil aufgeführten $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und Analysendaten.

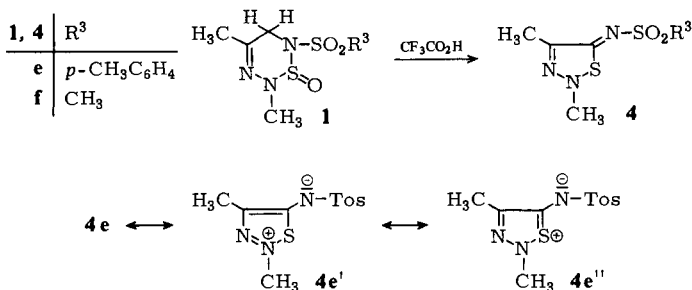
Die in 5-Stellung unsubstituierten Thiatriazine **1e** und **f** führen in Benzol mit überschüssiger Trifluoressigsäure zu je einem einheitlichen kristallinen Produkt **4e** und **f**, die sich jedoch beide in folgenden Punkten von den bisher beschriebenen Umlagerungsprodukten unterscheiden:

1. Die Elementaranalyse zeigt eine gegenüber dem Ausgangsprodukt um ein Molekül H_2O verkleinerte Summenformel an. Dies wird durch die bei **4e** massenspektrometrisch bestimmte Molmasse bestätigt.

2. Im IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt kein NH-Signal auf.

3. Das in den $^{13}\text{C-NMR}$ -off-resonance-Spektren von **2a, c** und **βd** im Bereich zwischen 93 und 102 ppm auftretende Singulett für das Ringatom C-5 fehlt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4e**. Stattdessen enthält es ein zusätzliches Signal bei tiefem Feld ($\delta = 168.71$), das auf ein doppelt gebundenes C-Atom hinweist, das zumindest einen Heterosubstituenten trägt.

Daß mit großer Wahrscheinlichkeit die C=N-Gruppierung von **1e** in **4e** erhalten geblieben ist, läßt sich aus den drei Singulets bei $\delta = 138.75, 142.91$ und 143.30 entnehmen, von denen zwei den substituierten Aromaten-C-Atomen zugeordnet werden müssen. Aus den bisher aufgeführten und im experimentellen Teil zusätzlich genannten Daten folgerten wir, daß **4e** und **f** die im Formelbild angegebene 5-Sulfonylimino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolin-Konstitution besitzen muß.



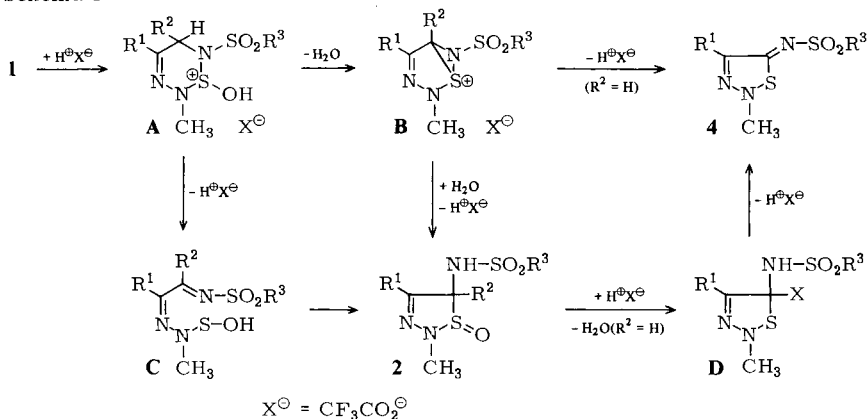
²⁾ N. Naulet, M. L. Filleux und G. J. Martin, Org. Magn. Reson. 7, 326 (1975).

Der Beweis dafür wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von **4e** erbracht (s. u.). Sie zeigt außerdem, daß die Verbindung besser durch zwei zusätzliche zwitterionische Resonanzformen **4e'** und **4e''** beschrieben wird. Goerdeler und Gnad³⁾ schlossen bereits früher aus IR-Daten, daß bei 5-Carbonylimino- Δ^3 -1,2,3-thiadiazolinen die **4e'** entsprechende Resonanzform einen erheblichen Anteil besitzt.

Diskussion des Bildungsmechanismus der Ringverengungsprodukte

Für die Bildung von **2** bzw. **4** aus **1** lassen sich zwei Reaktionswege diskutieren, die zwar über bis jetzt noch nicht isolierte Zwischenstufen verlaufen, deren Existenz jedoch durch Analogiebeispiele aus der Literatur als möglich angesehen werden kann (Schema 1).

Schema 1



Der erste Reaktionsweg führt über das Protonierungsprodukt **A**, das unter Ringöffnung in das *N*-Sulfensäure-Derivat **C** übergeht. Dieser Teil des Reaktionsweges erinnert an die Umlagerungen cyclischer Sulfoxide, die in α -Stellung kein und in β -Stellung zumindest ein Proton besitzen, unter dem Einfluß von Acetanhydrid oder Säuren. Als Zwischenprodukte treten hier ebenfalls Sulfensäure-Derivate auf. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind die Umlagerungen der Penicillinsulfoxide⁴⁾ und des 2,2-Dimethylthiochroman-4-on-1-oxids⁵⁾. Die Weiterreaktion von **C** zu **2**, die durch die intramolekulare Addition der Sulfensäure an die elektrophile C=N-Bindung erklärt werden kann, findet eine Parallele in den bekannten Additionen von Sulfensäuren an elektronenarme Alkene⁶⁾, die gleichfalls zu Sulfoxiden führen. Auch die Epimerisierung von **2ad** zu **2bd** könnte über die offenkettige Zwischenstufe **C** verlaufen, jedoch bieten sich hierfür aus der Literatur⁷⁾ noch andere, hier nicht diskutierte Erklärungsmöglichkeiten an. Wenn $\text{R}^2 = \text{H}$, könnte **2** unter dem Einfluß der Säure analog zu den β -Ketosulfoxiden eine Pummerer-Reaktion⁸⁾ eingehen und die Verbindung **D** bilden, die dann unter HX-Eliminierung in **4** übergeht.

³⁾ J. Goerdeler und G. Gnad, Chem. Ber. **99**, 1618 (1966).

⁴⁾ Zusammenfassung: D. N. McGregor, Fortschr. Chem. Org. Naturst. **31**, 1 (1974).

⁵⁾ R. B. Morin, D. O. Spry und R. A. Mueller, Tetrahedron Lett. **1969**, 849; R. B. Morin und D. O. Spry, J. Chem. Soc. D **1970**, 335; R. A. Archer und B. S. Kitchell, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3462 (1966).

⁶⁾ J. R. Shelton und K. E. Davis, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 205 (1973); E. Block und J. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3929 (1974); D. N. Jones, D. R. Hill, D. A. Lewton und C. Sheppard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1574.

⁷⁾ S. Oae, Organic Chemistry of Sulfur, S. 395, Plenum Press, New York 1977.

⁸⁾ H.-D. Becker und G. A. Russell, J. Org. Chem. **28**, 1896 (1963); H.-D. Becker, G. J. Mikol und G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3410 (1963); G. A. Russell und G. J. Mikol, ebenda **88**, 5498 (1966).

Eine Alternative zu der soeben geschilderten Reaktionsfolge wäre der Weg über **A** zunächst zum Sulfoniumsalz **B**. Dieser Reaktionsschritt ähnelt einem Teilschritt des Mechanismus, den *Ege et al.*⁹⁾ kürzlich für die Ringverengung von 5-Aryl-6H-1,3,4-thiadiazin-2(3H)-onen vorgeschlagen hat. Falls **B** entsteht, sollte **2** durch hydrolytische Öffnung des Dreirings leicht gebildet werden. **4** könnte dann entweder wie oben beschrieben über **2** oder auch direkt aus **B** durch Deprotonierung und Ringöffnung entstehen.

Kristall- und Röntgenstruktur von **4e**

Kristall- und Strukturdaten

4e kristallisiert aus CHCl_3 in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 701$ (1), $b = 1324$ (1), $c = 1444$ (1) pm, $\beta = 112.90$ (8)°, $V = 1358 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.386$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.41$ g/cm³.

Von einem Kristall der ungefähren Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm wurden auf einem computer-gesteuerten Vierkreisdiffraktometer (Syntex $P2_1$) unter Verwendung von Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) 1157 unabhängige Beugungsintensitäten im Bereich $2 \leq 2\theta \leq 38^\circ$ gesammelt, von denen 888 zur Lösung der Struktur verwendet wurden ($I \geq 3.1\sigma$). Die Lagen aller Nicht-Wasserstoffatome wurden durch direkte Methoden (MULTAN, Syntex

Tab. 1. Atomparameter von **4e**. In Klammern Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c			
C1	0.5071 (11)	0.1598 (5)	0.0890 (6)			
C2	0.339 (1)	0.101 (1)	0.049 (1)			
N1	0.2698 (9)	0.0853 (4)	-0.0497 (5)			
N2	0.3777 (9)	0.1297 (5)	-0.0909 (4)			
S1	0.5699 (3)	0.1918 (1)	-0.0108 (1)			
C4	0.323 (1)	0.130 (1)	-0.200 (1)			
C3	0.232 (1)	0.061 (1)	0.111 (1)			
N3	0.5894 (9)	0.1820 (4)	0.1863 (4)			
S2	0.7787 (3)	0.2518 (2)	0.2232 (1)			
O1	0.7407 (8)	0.3453 (4)	0.2649 (3)			
O2	0.8524 (7)	0.2594 (4)	0.1437 (3)			
C21	0.9405 (9)	0.1798 (5)	0.3224 (4)			3.6 (1)
C22	0.9909 (10)	0.2118 (5)	0.4234 (4)			4.1 (2)
C23	1.1163 (10)	0.1536 (5)	0.5002 (5)			4.1 (2)
C24	1.1970 (10)	0.0643 (4)	0.4801 (5)			4.1 (2)
C25	1.1388 (10)	0.0336 (5)	0.3798 (5)			4.1 (2)
C26	1.0162 (10)	0.0911 (5)	0.3019 (4)			4.0 (1)
C27	1.3315 (11)	0.0000 (5)	0.5679 (5)			5.2 (2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C1	3.1 (4)	3.3 (3)	4.7 (4)	-0.4 (3)	1.6 (4)	1.0 (3)
C2	4.0 (5)	4.4 (4)	4.1 (4)	0.6 (4)	2.0 (4)	0.7 (3)
N1	4.1 (4)	5.0 (3)	5.5 (4)	0.5 (3)	2.0 (3)	0.5 (3)
N2	4.9 (4)	6.9 (4)	3.5 (3)	-0.9 (3)	0.9 (3)	-0.8 (3)
S1	4.5 (1)	5.5 (1)	4.3 (1)	-0.6 (1)	2.1 (1)	0.2 (1)
C4	5.5 (6)	10.1 (6)	4.1 (4)	0.1 (4)	1.9 (4)	-0.6 (4)
C3	4.1 (5)	6.5 (5)	5.5 (4)	-0.3 (4)	1.6 (4)	1.2 (3)
N3	3.5 (3)	6.1 (3)	3.8 (3)	-1.0 (3)	1.4 (3)	0.3 (3)
S2	4.6 (1)	4.2 (1)	4.4 (1)	-0.8 (1)	1.5 (1)	0.2 (1)
O1	6.7 (4)	4.1 (3)	6.2 (3)	0.2 (3)	1.4 (3)	-0.4 (2)
O2	5.2 (3)	7.3 (3)	4.5 (2)	-1.9 (3)	2.4 (2)	1.2 (2)

⁹⁾ G. Ege, P. Arnold, G. Jooss und R. Noronha, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 791.

XTL), die der Wasserstoffatome teilweise durch anschließende Differenz-Fourier-Synthese, teilweise durch Berechnung erhalten. Durch isotrope Verfeinerung der Phenyl-C-Atome und anisotrope Verfeinerung aller übrigen Nicht-Wasserstoffatome nach der vollen-Matrix-Methode wurde $R_1 = 0.054$ erreicht. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. In Tab. 1 sind die Atomparameter wiedergegeben.

Diskussion der Molekülstruktur von 4e

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 4e; Tab. 2 enthält die wichtigsten intramolekularen Abstände und Winkel.

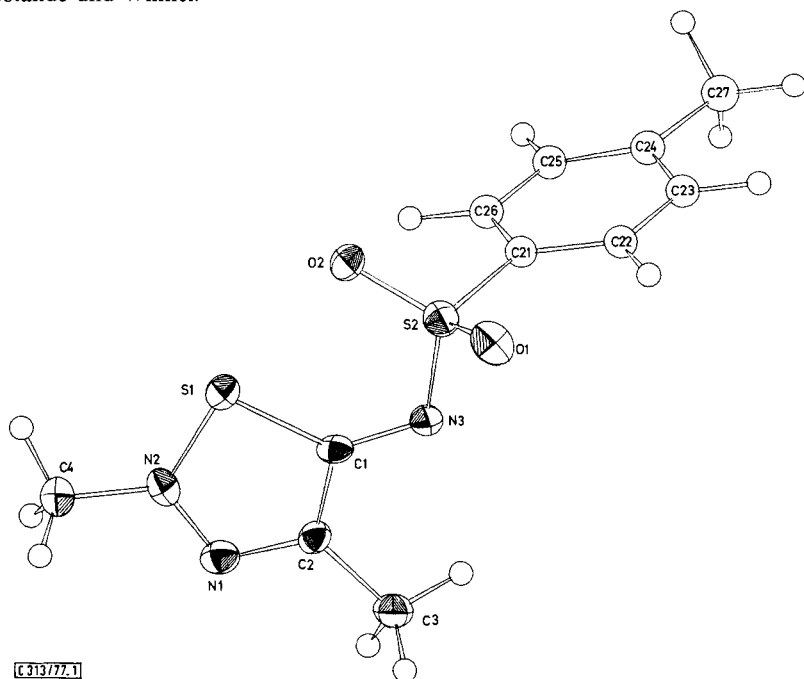


Abb. 1. Molekülstruktur von 4e

Alle Bindungslängen im heterocyclischen Fünfring sowie C1–N3 sind deutlich, wenn auch in verschieden starkem Ausmaß, kürzer als für entsprechende Einfachbindungen, jedoch länger als für entsprechende Doppelbindungen zu erwarten. Mit einheitlich 133(1) pm besitzen die beiden C–N-Bindungen und die N1–N2-Bindung den stärksten Doppelbindungscharakter, der etwa dem in anderen konjugierten heterocyclischen Ringsystemen entspricht (vgl. Pyridin C–N 134.0 pm¹⁰, Pyrazin C–N 133.0 pm¹⁰, *s*-Tetrazin C–N 133.8 pm, N–N 132.1 pm¹¹, Pyrazin N–N 133.0 pm¹²). Zum Vergleich: Eine reine C=N-Doppelbindung sollte 130 pm lang sein¹⁰, wie etwa bei der C3–N2-Bindung der zu 4e sehr ähnlichen Verbindung 4-Benzyl-3-phenyl-5-tosylimino-1,2,4-thiadiazolin¹³.

¹⁰ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 3, The Kynoch Press, Birmingham 1968.

¹¹ F. Bertinotti, G. Giacumello und A. M. Liquori, *Acta Crystallogr.* **9**, 510 (1956).

¹² W. Werner, H. Dreizler und H. D. Rudolph, *Z. Naturforsch., Teil A* **22**, 531 (1967).

¹³ G. Labbe, G. Verhelst, S. Toppet, G. S. D. King und J. Briers, *J. Org. Chem.* **41**, 3403 (1976).

Als kürzeste N=N-Bindungslänge in einem heterocyclischen Fünfring wurden 129.0 pm in 1,2,3-Thiadiazol beobachtet ¹⁴⁾.

Tab. 2. Intramolekulare Abstände und Winkel in **4e**

C1–C2	142.7 (12) pm	C2–C1–S1	107.4 (6)°
C2–N1	132.9 (11)	C2–C1–N3	122.2 (7)
N1–N2	133.2 (10)	S1–C1–N3	130.4 (6)
N2–S1	169.6 (7)	C1–C2–N1	116.2 (7)
S1–C1	174.1 (8)	C1–C2–C3	124.4 (7)
C2–C3	152.5 (12)	N1–C2–C3	119.3 (7)
N2–C4	145.6 (9)	C2–N1–N2	110.5 (7)
C1–N3	132.9 (9)	N1–N2–S1	116.1 (5)
N3–S2	163.1 (7)	N1–N2–C4	120.7 (7)
S2–O1	145.5 (5)	S1–N2–C4	123.1 (6)
S2–O2	146.9 (5)	N2–S1–C1	89.8 (4)
S2–C21	176.7 (6)	C1–N3–S2	118.0 (5)
C–C(Phenyl)	138.2 (9) – 142.0 (8)	N3–S2–O1	108.6 (3)
C24–C27	154.4 (9)	N3–S2–O2	110.6 (3)
		N3–S2–C21	102.6 (3)
		O1–S2–O2	117.7 (3)
		O1–S2–C21	108.5 (3)
		O2–S2–C21	107.8 (3)

Für N–S-Bindungen werden theoretische Abstände von 176 (N–S)¹⁵⁾ bzw. 154 pm (N=S)¹⁶⁾, für C–S-Bindungen von 181 (C–S) bzw. 161 pm (C=S)¹⁷⁾ angegeben. Ein Vergleich dieser Werte mit den in **4e** gefundenen (C1–S1 174.1 pm, N2–S1 169.6 pm) zeigt, daß auch die N2–S1–C1-Gruppierung an der Mesomerie des Gesamtsystems beteiligt ist. Der Doppelbindungscharakter der beiden Bindungen zum Schwefelatom ist jedoch geringer als in anderen schwefelhaltigen Heterocyclen wie z. B. Thiophen (C–S 171.4 pm¹⁸⁾). Der Abstand C1–C2 in **4e** ist ebenfalls länger als in aromatischen Ringssystemen. Die mesomere Grenzform **4e''** sollte daher zu einem geringeren Ausmaß beteiligt sein als **4e** und **4e'**.

Die aus den Bindungslängen zu ziehende Folgerung, daß in **4e** Elektronendelokalisation über den gesamten Fünfring hinweg stattfindet, wird durch die Tatsache bestätigt, daß der Heterocyclus einschließlich N3 planar ist. Die Substituentenatome S2, C3 und C4 liegen nur wenig über der durch die Ringatome definierten besten Ebene (s. Tab. 3); die atomaren Konfigurationen von N2 und C2 sind daher annähernd planar.

Die Flächennormalen des Fünfrings und der Phenylgruppe stehen senkrecht aufeinander.

Das Schwefelatom S1 des Heterocyclus und das Sauerstoffatom O2 der Sulfonylgruppe sind 259.4 pm voneinander entfernt, was beträchtlich kürzer ist als die Summe der van-der-Waals Radien (330 pm)¹⁷⁾. Die etwas verlängerte Bindung S2–O2 (146.9 pm gegenüber S2–O1 145.5 pm) könnte eine Folge dieser intramolekularen Wechselwirkung sein. Der

¹⁴⁾ O. L. Stiefvater, Chem. Phys. **13**, 73 (1976).

¹⁵⁾ A. Kutoglu und H. Jespen, Chem. Ber. **105**, 125 (1972).

¹⁶⁾ O. Glemser, Angew. Chem. **75**, 697 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 530 (1963).

¹⁷⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1970.

¹⁸⁾ B. Bak, D. Christensen, L. Hanson-Nygaard und J. Rastrup-Anderson, J. Mol. Spectrosc. **7**, 58 (1961).

aus den Atomen S1, C1, N3, S2 und O2 gebildete Fünfring ist nicht planar; O2 liegt ca. 25 pm unter der durch die vier übrigen Atome gebildeten Ebene (s. Tab. 3). Analoge N–S...O-Wechselwirkungen wurden in 5-Acetylimino- bzw. -amino-1,2,4-thiadiazol-Derivaten beobachtet¹⁹⁾.

Tab. 3. Abweichungen ausgewählter Atome von der durch C1, C2, N1, N2, S1 und N3 definierten besten Ebene ($0.5296 x - 0.8354 y + 0.1471 z = 0.2077$)

Abweichung in pm		Abweichung in pm	
C1	-0.27	C3	5.34
C2	-0.56	C4	12.47
N1	0.0	S2	4.3
N2	0.84	O1	127.5
S1	-0.65	O2	-25.39
N3	0.64	C21	-131.23

Den Herren Professoren Dr. Ing. G. Kresze und Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Fräulein S. Siegel gilt unser Dank für die experimentelle Mitarbeit, Herrn K. Aicher für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren und Herrn A. Richter für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 257. – ¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian A-60 (TMS als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HFX-90-15 (TMS als innerer Standard). – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert, Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi).

Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der 5,6-Dihydro-2H-1,2,3,6-thiatriazin-1-oxide **1a–e** ist beschrieben¹⁾. Analog wurde **1f** hergestellt:

5,6-Dihydro-2,4-dimethyl-6-methylsulfonyl-2H-1,2,3,6-thiatriazin-1-oxid (**1f**): Schmp. 126 bis 127 °C (Zers.) (aus Methanol), Ausb. 73%. – IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.12 (s; 3H, CH₃C=N), 3.07 (s; 3H, SO₂CH₃), 3.24 (s; 3H, NCH₃), 3.96 (s; 2H, CH₂).

C₅H₁₁N₃O₃S₂ (225.3) Ber. C 26.66 H 4.92 N 18.65 Gef. C 26.43 H 4.90 N 18.53

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ringverengungsprodukte **2a–c**, **4e,f**: 10 mmol des 5,6-Dihydro-2H-1,2,3,6-thiatriazins **1** in 20 ml absol. Benzol werden bei Raumtemp. mit 5 ml Trifluoressigsäure versetzt. Unter leichter Erwärmung färbt sich dabei die Reaktionslösung schwach hellbraun. Nach 1 h werden das Lösungsmittel und die Säure i. Vak. weitgehend entfernt. Bei Zugabe von Methanol kristallisiert aus dem öligen Rückstand das farblose Ringverengungsprodukt **2** bzw. **4**.

2,4,5,6,7,7a-Hexahydro-2-methyl-7a-tosylamino-1,2,3-benzothiadiazol-1-oxid (**2a**): Aus 3.41 g **1a**, Ausb. 2.59 g (76%), Schmp. 186–187 °C (Zers.) (aus Methanol). – IR (KBr): 1630 schwach (C=N), 3100 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0–2.9 (m; 8H, –[CH₂]₄–), 2.43 (s; 3H, CH₃Ar), 3.18 (s; 3H, NCH₃), 6.40 (s; 1H, NH), 7.33, 7.79 (AA'BB'-System; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.02 (q; CH₃Ar), 21.64, 24.96, 25.41, 26.19 (4 d; –[CH₂]₄–), 35.55 (q; NCH₃), 94.11 (s; C-7a), 127.58, 129.85 (2 d; 4 Aromaten-C), 137.97, 144.40 (2 s; 2 Aromaten-C), 151.36 (s; C-3a).

C₁₄H₁₉N₃O₃S₂ (341.5) Ber. C 49.25 H 5.61 N 12.31

Gef. C 49.22 H 5.55 N 12.20 Molmasse 341 (MS)

¹⁹⁾ S. Sato, T. Hinoshita, T. Hata und C. Tamura, Acta Crystallogr., Sect. A **28**, 525 (1972).

2,4,5,6,7,7a-Hexahydro-2-methyl-7a-(methylsulfonylamino)-1,2,3-benzothiadiazol-1-oxid (**2b**): Aus 2.65 g **1b**, Ausb. 1.64 g (62%), Schmp. 173–174°C (Zers.) (aus Methanol). – IR (KBr): 1628 schwach (C=N), 3125 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): 1.2–3.1 (m; 8H, –[CH₂]₄–), 3.10 (s; 3H, SO₂CH₃), 3.20 (s; 3H, NCH₃), 8.40 (s breit; 1H, NH).

C₈H₁₅N₃O₃S₂ (265.4) Ber. C 36.21 H 5.70 N 15.84 Gef. C 36.18 H 5.59 N 15.71

2,4,5-Trimethyl-5-tosylamino-Δ³-1,2,3-thiadiazolin-1-oxid (**2c**): Aus 3.15 g **1c**, Ausb. 2.36 g (75%), Schmp. 172–173°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3165, 3135 (NH), 1630 schwach cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.37 (s; 3H, 5-CH₃), 1.99 (s; 3H, 4-CH₃), 2.44 (s; 3H, CH₃Ar), 3.17 (s; 3H, NCH₃), 7.50, 7.90 (AA'BB'-System; 4H, Aromaten-H), 9.47 (s breit; 1H, NH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.76 (q; 5-CH₃), 14.30 (q; 4-CH₃), 20.99 (q; CH₃Ar), 36.00 (q; NCH₃), 93.00 (s; C-5), 126.60, 129.78 (2d; 4 Aromaten-C), 139.40, 143.30 (2s; 2 Aromaten-C), 152.60 (s; C-4).

C₁₂H₁₇N₃O₃S₂ (315.4) Ber. C 45.69 H 5.43 N 13.32 Gef. C 45.51 H 5.22 N 13.10

2,4-Dimethyl-5-tosylimino-Δ³-1,2,3-thiadiazolin (**4e**): Aus 3.01 g **1e**, Ausb. 1.67 g (59%), Schmp. 148–149°C (Zers.) (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.32, 2.38 (2s; 6H, 4-CH₃, CH₃Ar), 3.90 (s; 3H, NCH₃), 7.27, 7.80 (AA'BB'-System, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.28 (q; 4-CH₃), 21.51 (q; CH₃Ar), 41.98 (q; NCH₃), 138.75, 142.91, 143.30 (3s; 2 Aromaten-C, C-4) 168.71 (s; C-5).

C₁₁H₁₃N₃O₂S₂ (283.4) Ber. C 46.62 H 4.62 N 14.83

Gef. C 46.60 H 4.58 N 14.77 Molmasse 283 (MS)

2,4-Dimethyl-5-(methylsulfonylimino)-Δ³-1,2,3-thiadiazolin (**4f**): Aus 2.25 g **1f**, Ausb. 1.26 g (61%), Schmp. 139–141°C (Zers.) (aus Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.39 (s; 3H, 4-CH₃), 3.08 (s; 3H, SO₂CH₃), 3.98 (s; 3H, NCH₃).

C₈H₉N₃O₂S₂ (207.3) Ber. C 28.98 H 4.38 N 20.27 Gef. C 28.83 H 4.29 N 20.23

2,4-Dimethyl-5-tosylamino-Δ³-1,2,3-thiadiazolin-5-carboxanilid-1-oxid (**2d**): 4.21 g (10 mmol) **1d** wurden in 20 ml absol. Benzol suspendiert und mit 5 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die nach Zugabe der Säure sofort entstehende klare Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Säure i. Vak. wurden nach Zugabe von Methanol zunächst 1.28 g der kristallinen Verbindung **2ad** erhalten, die Kristallmethanol enthält. Aus dem im allgemeinen Teil geschilderten Gründen konnte **2ad** nicht rein erhalten werden. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.83 (s; 3H, CH₃C=N), 2.40 (s; 3H, CH₃Ar), 3.23 (s; 3H, CH₃N), 7.1–8.0 (m; 9H, Aromaten-H), 9.40 (s; 1H, NH), 9.96 (s; 1H, NH).

Aus der Mutterlauge von **2ad** wurden durch Einengen 1.34 g eines kristallinen Gemisches aus 40% **2ad** und 60% **2bd** isoliert. Das isomerenreine **2ad** (s. oben) und das Gemisch aus **2ad** und **2bd** wurden vereinigt, in 10 ml DMSO gelöst und 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform/Essigester (1:2) versetzt, worauf sich 1.97 g (47%, bezogen auf **1d**) **2bd** abschieden. Farblose Kristalle mit Schmp. 180–183°C (Zers.) (aus Chloroform/Essigester). – IR (KBr): 1620 schwach (C=N), 1690 (C=O); 3090, 3395 cm⁻¹ (NH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.16 (s; 3H, CH₃C=N), 2.38 (s; 3H, CH₃Ar), 3.12 (s; 3H, CH₃N), 7.1–7.9 (m; 9H, Aromaten-H), 9.50 (s; 1H, NH), 9.72 (s; 1H, NH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 13.58 (q; CH₃C=N), 20.99 (q; CH₃Ar), 36.26 (q; CH₃N), 101.77 (s; C-5), 121.08, 124.52, 127.38, 128.36, 129.33 (5d; 9 Aromaten-C), 137.26, 138.04, 143.56, 144.60 (4s; 3 Aromaten-C, C=N), 160.40 (s; C=O).

C₁₈H₂₀N₄O₄S₂ (420.5) Ber. C 51.41 H 4.79 N 13.32 Gef. C 51.18 H 4.67 N 13.25