

Thieno[3,4-*c*]isothiazol. Synthese und Eigenschaften eines neuen nichtklassisch kondensierten Thiophens¹⁾

Hans Gotthardt*, Friedemann Reiter²⁾, Rolf Gleiter*³⁾ und Richard Bartetzko*⁴⁾

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1, und Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt*⁵⁾

Eingegangen am 16. März 1978

Das Triphenylthieno[3,4-*c*]isothiazol **3** ist ein neuer 10 π -Heteroaromat, der zwei verschiedene maskierte 1,3-dipolare Systeme beinhaltet. Seine Synthese aus 4-Phenyl-1,3,2-oxathiazolylium-5-olat (**1**) und Dibenzoylacetylen über die direkte Vorstufe **2** sowie sein Photoelektronen- und Elektronenspektrum werden beschrieben. Die an **3** beobachteten Elektronenübergänge werden mit den Ergebnissen einer PPP-CI-Rechnung verglichen.

Thieno[3,4-*c*]isothiazole. Synthesis and Properties of a New Nonclassical Condensed Thiophene¹⁾

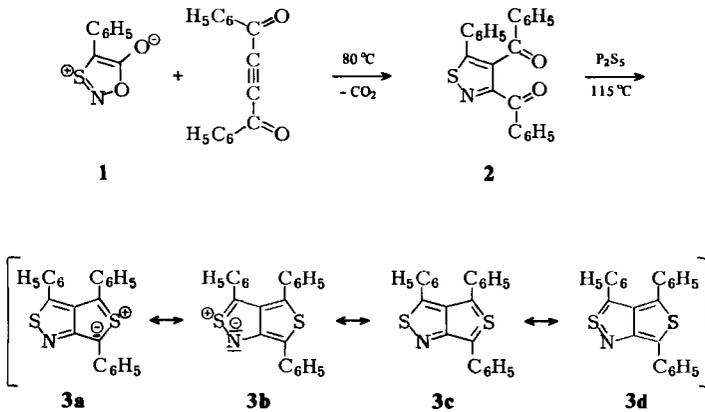
The triphenylthieno[3,4-*c*]isothiazole **3** is a new 10 π heteroarene containing two different masked 1,3-dipolar systems. Its synthesis from 4-phenyl-1,3,2-oxathiazolylium-5-olate (**1**) and dibenzoylacetylene *via* the direct precursor **2** as well as its photoelectronic and electronic spectra are described. The observed electronic transitions of **3** are compared with the results of a PPP-CI calculation.

1967 berichteten *Cava* und *Pollack*³⁾ über den ersten Hinweis auf die Existenz eines Thieno[3,4-*c*]thiophens. Seit dieser Zeit ist die neue Klasse der nichtklassisch kondensierten Thiophen-Abkömmlinge, die 10 π - bzw. 14 π -Elektronen sowie zwei maskierte 1,3-dipolare Systeme enthalten, Gegenstand intensiver Studien⁴⁾. Beispielsweise wurden folgende Vertreter mit 10 π -Elektronen dargestellt und ihre Bereitschaft zur Cycloaddition studiert: Thieno[3,4-*c*]thiophene^{5–7)}, Thieno[3,4-*c*]furan⁸⁾, Thieno[3,4-*c*]pyrrole^{7,8)}, Thieno[3,4-*c*]pyrazole⁹⁾, Thieno[3,4-*c*]-1,2,5-thiadiazol¹⁰⁾, Thieno[3,4-*c*]-1,2,5-oxadiazol¹¹⁾ und Selenolo[3,4-*c*]thiophen¹²⁾. Unser steigendes Interesse an der Erschließung neuer Zugänge zu heterocyclischen Verbindungen veranlaßte uns, das zu Beginn unserer Arbeiten noch unbekannte Thieno[3,4-*c*]isothiazol zu synthetisieren und seine physikalischen Eigenschaften sowie Reaktionen¹³⁾ näher zu untersuchen.

A. Darstellung von 3,4,6-Triphenylthieno[3,4-*c*]isothiazol (**3**)

Die Synthese der Vorstufe von **3** basiert auf der bekannten [3 + 2]-Cycloaddition des 4-Phenyl-1,3,2-oxathiazolylium-5-olats (**1**)^{14,15)}. Erwärmte man **1** mit 1.10 Moläquiv. Dibenzoylacetylen in Toluol unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluß bis zur Beendigung der Kohlendioxid-Entwicklung auf 80°C, so lieferte die schichtchromatographische Trennung 16–18% des Isothiazols **2**. Die gegenüber anderen beschriebenen Cycloadditionen¹⁵⁾ von **1** vergleichsweise bescheidene Addukt-Ausbeute geht auf das Konto des mit der langsameren Alkin-Addition bereits konkurrierenden Eigenzerfalls

der mesoionischen Verbindung. Behandlung von **2** mit Phosphor(V)-sulfid in siedendem Pyridin ergab schließlich 80–93% 3,4,6-Triphenylthieno[3,4-*c*]isothiazol (**3**).



Die purpurfarbenen bis braunvioletten, metallisch glänzenden Nadeln von **3** sind in festem Zustand und im Dunkeln lagerfähig, während Lösungen in Gegenwart von Luft und Licht rasch ausbleichen. Im Massenspektrum zeigt **3** neben dem Basispeak des Molekül-Ions bei $m/e = 369$ noch das in heterocyclischen Systemen häufig zu beobachtende zweifach geladene Molekül-Ion bei 184.5 (7%).

B. Photoelektronenspektrum von **3**

Das Photoelektronenspektrum (PE) von **3** (Abb. 1) zeigt, analog zu dem PE-Spektrum von **4**¹⁶⁾, ebenfalls ein relativ niedriges Ionisationspotential und stark überlappende Banden im Bereich um 9 eV.

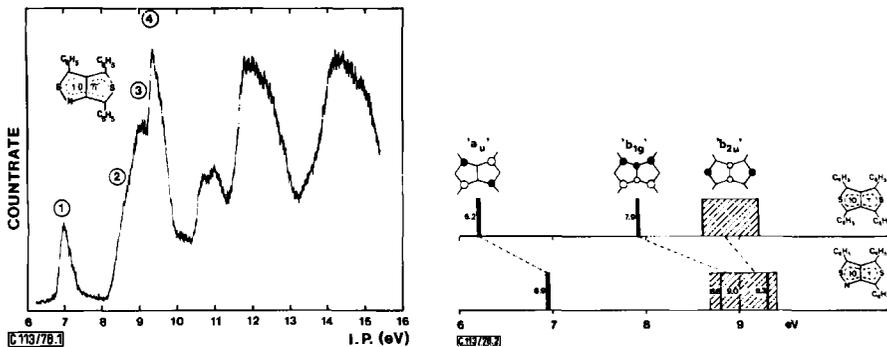
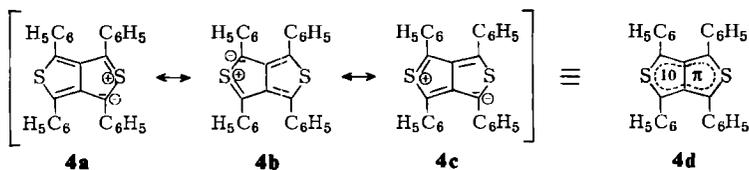


Abb. 1. Photoelektronenspektrum des Thieno[3,4-*c*]isothiazols **3**

Abb. 2. Vergleich zwischen den ersten Banden der Photoelektronenspektren von **3** und **4**

In Abb. 2 sind die ersten Banden der PE-Spektren von **3** und dem Thieno[3,4-*c*]thiophen **4** miteinander verglichen. Die in der Figur getroffene Zuordnung basiert auf der Annahme

der Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem¹⁷⁾ ($-\epsilon_j = I_{V,j}$). Bei dieser Näherung wird der negative Wert der berechneten Orbitalenergie, $-\epsilon_j$, dem gemessenen vertikalen Ionisationspotential, $I_{V,j}$, gleichgesetzt¹⁸⁾. Nach unseren Extended *Hückel*-Rechnungen an **4**¹⁹⁾ können die ersten drei Banden durch Ionisation aus dem „a_u“- , „b_{1g}“- und „b_{2u}“-Orbital²⁰⁾ des Thienothiophensystems und aus den π -Orbitalen der Phenylringe erklärt werden.



Beim Übergang von **4** nach **3** erwarten wir, daß die ersten Banden im PE-Spektrum zu höherem Ionisationspotential verschoben werden. Diese Erwartung basiert auf der Störungstheorie²¹⁾ und der höheren Elektronegativität von N gegenüber C²²⁾. Nach der Störungstheorie sollten ferner die Banden, die durch Ionisation aus dem „a_u“- und „b_{1g}“-Orbital zustande kommen, stärker zu höherem Ionisationspotential verschoben werden als die, die durch Ionisation aus dem „b_{1u}“- und den π -Orbitalen der Phenylringe entstehen. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, wird diese Erwartung tatsächlich bestätigt: Gegenüber **4** sind in **3** die beiden ersten Banden um 0,7–1,0 eV nach höherer Ionisationsenergie verschoben, während die breite Bande bei 9 eV nur eine geringfügige Verschiebung aufweist. Eine weitere Zuordnung der beobachteten Banden kann aufgrund des vorliegenden Spektrums allerdings nicht eindeutig getroffen werden.

C. Elektronenspektrum von **3**

Das Absorptionsspektrum des tiefgefärbigen **3** weist im Bereich zwischen 18000 und 42000 cm^{-1} fünf Banden auf (Abb. 3, Tab.).

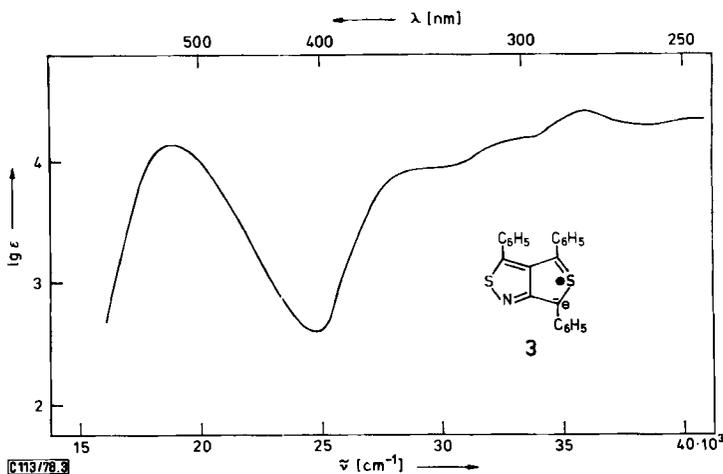
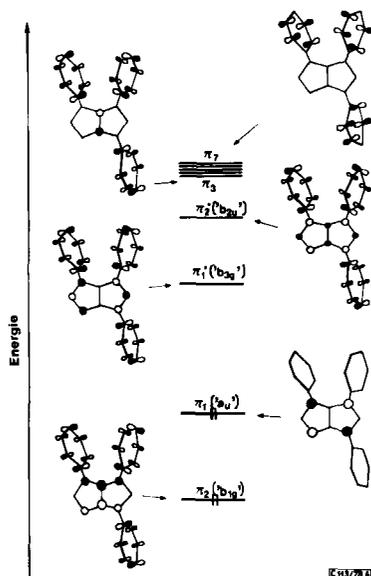


Abb. 3. Elektronenspektrum des Thieno[3,4-c]isothiazols **3** in Methylenechlorid

Tab.: Vergleich zwischen den gemessenen Absorptionsbanden und berechneten Elektronenübergängen von 3

Bande	Experiment		Rechnung (PPP-CI)		
	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	f	Konfiguration
A	18939	4.12	19279	1.35	$\pi_1^* \leftarrow \pi_1$ (97%)
B	28901	3.91	25016	0.15	$\pi_2^* \leftarrow \pi_1$ (93%)
			29456	0.15	$\pi_1^* \leftarrow \pi_2$ (83%)
			30659	0.01	$\pi_4^* \leftarrow \pi_1$ (85%)
			31079	0.00	$\pi_3^* \leftarrow \pi_1$ (86%)
			31306	0.01	$\pi_5^* \leftarrow \pi_1$ (75%)
			32655	0.05	$\pi_6^* \leftarrow \pi_1$ (79%)
C	33333	4.17	36508	0.08	$\pi_7^* \leftarrow \pi_1$ (60%), $\pi_1^* \leftarrow \pi_4$ (20%)
D	35714	4.41	36528	0.04	$\pi_1^* \leftarrow \pi_6$ (56%), $\pi_7^* \leftarrow \pi_1$ (11%)
			36770	0.01	$\pi_1^* \leftarrow \pi_3$ (34%), $\pi_1^* \leftarrow \pi_4$ (25%)
			36913	0.05	$\pi_1^* \leftarrow \pi_5$ (58%), $\pi_1^* \leftarrow \pi_3$ (17%)
			37093	0.22	$\pi_1^* \leftarrow \pi_4$ (44%), $\pi_1^* \leftarrow \pi_3$ (23%)
E	41152	4.31	41346	0.37	$\pi_1^* \leftarrow \pi_7$ (76%), $\pi_2^* \leftarrow \pi_2$ (14%)

Abb. 4. Höchste besetzte und tiefste unbesetzte π -Molekülorbitale von 3

Eine Zuordnung dieser Absorptionsbanden zu einzelnen Elektronenübergängen ist schwierig, da eine *Pariser-Parr-Pople*-Rechnung (PPP)^{23, 24} zwischen 18000 und 42000 cm^{-1} wesentlich mehr Banden voraussagt als beobachtet werden (Tab.). Hinzu kommt, daß die Richtungen der Übergangsmomente der Banden unbekannt sind, so daß nur die Intensität und die Energie der Banden zum Vergleich zwischen Experiment und Rechnung herangezogen werden können. Die unbekannte Geometrie von 3 und die

Heteroatome vergrößern noch die Unsicherheit der Rechenergebnisse. Aus diesen Gründen kann die in der Tabelle vorgeschlagene Zuordnung nur vorläufigen Charakter besitzen. Aus dem Zuordnungsvorschlag lassen sich die ersten Banden näherungsweise als Elektronenübergänge zwischen den höchsten besetzten und den tiefsten unbesetzten π -MO's beschreiben. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist die Wechselwirkung zwischen den π -Systemen der Phenylringe und dem Heteropentalensystem beträchtlich. Trotzdem lassen sich die ersten Banden als Übergänge deuten, deren Übergangsmoment vorwiegend innerhalb des Heterobicyclus lokalisiert ist.

Bemerkungen: Die PE- und Elektronenspektren von **3** können, analog zu denen von **4**^{16,19}, durch ein MO-Modell *ohne* Einbeziehung von 3d-Basisfunktionen am Schwefel erklärt werden. Übertragen in die Sprache der VB-Methode bedeutet dies, daß die Beteiligung von Grenzformeln mit tetravalentem Schwefel vom Typ **3c, d**, wie sie in der Literatur häufig für nichtklassisch kondensierte Thiophene bevorzugt werden, bei der Resonanzstabilisierung des Grundzustands von **3** nur eine untergeordnete Rolle spielt. Wir schlagen deshalb vor, zur Beschreibung solcher Systeme entweder eine Mesomerie zwischen polaren Grenzstrukturen vom Typ **3a, b** bzw. **4a – c** zu benutzen, oder, wie in **4d** formuliert, die 10 π -Elektronen des heterocyclischen Systems zu delocalisieren. Mit Hilfe der Valenzstrukturschreibweise läßt sich verstehen, daß eine induktive oder mesomere Störung in den Positionen 1, 3, 4 und 6 eine Stabilisierung bewirken kann. Eine analoge Aussage läßt sich gewinnen beim Betrachten des höchsten besetzten Molekülorbitals von **3** (Abb. 4). Hier bewirkt eine Störung in 1,3,4,6-Stellung eine Stabilisierung dieses nichtbindenden Molekülorbitals und damit eine Stabilisierung des Systems. Bei **3** und **4** kommt noch hinzu, daß die Reaktivität gegenüber Elektrophilen in den Positionen 1, 3, 4 und 6 durch die Raumerfüllung der Phenylgruppen vermindert wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahmen der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Durchführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber, R. Seidl, H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A; PE-Spektrum (162°C): Perkin-Elmer-Photoelektronenspektrometer PS 18 (Eichung mit Ar, Auflösung 20 meV bei der 2p_{3/2}-Ar-Linie); Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät.

Für die Berechnung des Elektronenspektrums nahm man eine analoge Geometrie wie bei **4**²⁰ an. In die PPP-CI-Rechnung wurden alle einfach angeregten Elektronenkonfigurationen mit einbezogen. Als Parameter wurden die in Lit.^{24, 25} angegebenen Werte benutzt.

Präp. DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF_{254 + 366}, Merck; Schmp.: unkorrigiert.

3,4-Dibenzoyl-5-phenylisothiazol (2): Nach 17stdg. Erwärmen einer Mischung aus 2.86 g (16.0 mmol) 4-Phenyl-1,3,2-oxathiazolylum-5-olat (**1**)¹⁴, 4.12 g (17.6 mmol) Dibenzoylacetylen und 11 ml Toluol unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluß auf 80°C war die Kohlendioxid-Entwicklung beendet. Man engte i. Vak. ein und unterwarf den Rückstand einer präp. DC-Trennung (17–20 Platten/Ansatz) mit Benzol. Aus Acetonitril kristallisierten farblose, glänzende Tafeln mit Schmp. 140–141.5°C; Ausb. 16–18%.

IR (KBr): 3050 (CH), 1680, 1650 (C=O), 1594, 1577 (C=C), 747, 700, 692, 685 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Methylenchlorid): λ_{\max} (lg ϵ) = 258 nm (4.57). – MS (70 eV): m/e = 369 (55%, M⁺), 292 (39), 105 (100), 77 (42).

C₂₃H₁₅NO₂S (369.4) Ber. C 74.78 H 4.09 N 3.79 S 8.68
Gef. C 74.65 H 3.88 N 3.60 S 8.89

3.4.6-Triphenylthieno[3,4-c]isothiazol (3): Eine magnetisch gerührte Mischung aus 1.99 g (5.39 mmol) **2**, 1.21 g (2.72 mmol) Phosphor(V)-sulfid und 20 ml absol. Pyridin kochte man unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluß 2.5 h am Rückflußkühler, goß die erkaltete Lösung in Eiswasser, saugte ab und kristallisierte den Niederschlag aus 250 ml Acetonitril um. Nach Eiskühlung erhielt man purpurfarbene bis braunviolette, metallisch glänzende Nadeln, die keinen scharfen Schmp. zeigten, sondern sich je nach Aufheizgeschwindigkeit zwischen 120 und 150°C zersetzten. Ausb. 80–93%. Zur Analyse kristallisierte man aus wenig Eisessig um und trocknete bei 80°C/0.001 Torr.

IR (KBr): 3040(CH), 1593, 1495(C=C), 759, 750, 695, 684 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1483, 1447, 1123, 1031 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 369 (100%, M⁺), 184.5 (7, M²⁺), 121 (6), 77 (4).

C₂₃H₁₅NS₂ (369.5) Ber. C 74.76 H 4.09 N 3.79 S 17.36
Gef. C 74.68 H 4.07 N 3.75 S 17.46

Literatur

- ¹) Teilweise vorveröffentlicht: *H. Gotthardt und F. Reiter, Tetrahedron Lett.* **1976**, 2163.
- ²) Auszug aus der Dissertation *F. Reiter*, Univ. München 1977.
- ³) *M. P. Cava und N. M. Pollack, J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3639 (1967).
- ⁴) *M. P. Cava und M. V. Lakshminantham, Acc. Chem. Res.* **8**, 139 (1975), und dort zitierte Literatur.
- ⁵) *M. P. Cava und G. E. M. Husbands, J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3952 (1969).
- ⁶) *M. P. Cava, M. Behforouz, G. E. Husbands und M. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2561 (1973).
- ⁷) *K. T. Potts und D. McKeough, J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2750 (1973); **96**, 4268 (1974).
- ⁸) *M. P. Cava, M. A. Sprecker und W. R. Hall, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1817 (1974).
- ⁹) *K. T. Potts und D. McKeough, J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4276 (1974).
- ¹⁰) *J. D. Bower und R. H. Schlessinger, J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6891 (1969).
- ¹¹) *O. Tsuge, T. Takata und M. Noguchi, Heterocycles* **6**, 1173 (1977).
- ¹²) *L. E. Saris und M. P. Cava, Heterocycles* **6**, 1349 (1977).
- ¹³) *H. Gotthardt und F. Reiter, Chem. Ber.* **112**, 266 (1979), nachstehend.
- ¹⁴) *H. Gotthardt, Chem. Ber.* **105**, 188 (1972).
- ¹⁵) *H. Gotthardt, Chem. Ber.* **105**, 196 (1972).
- ¹⁶) *C. Müller, A. Schweig, M. P. Cava und M. V. Lakshminantham, J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7187 (1976).
- ¹⁷) *T. Koopmans, Physica* **1**, 104 (1934).
- ¹⁸) *H. Bock, Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977).
- ¹⁹) *R. Gleiter, R. Bartetzko, G. Brähler und H. Bock*, Manuskript in Vorbereitung.
- ²⁰) Zur Bezeichnung der Orbitale benutzen wir die irreduziblen Repräsentationen der Gruppe *D*_{2h}, da Strukturuntersuchungen an **4** für den Thieno[3,4-c]thiophen-Teil näherungsweise *D*_{2h}-Symmetrie ergaben; *M. D. Glick und R. E. Cook, Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 1336 (1972).
- ²¹) *E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- ²²) *L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- ²³) *R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953); *J. A. Pople, Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
- ²⁴) Für die PPP-Rechnungen wurde der Parametersatz von *Zahradnik et al.*²⁵⁾ verwandt, mit Ausnahme der Parameter für den Schwefel. Hierfür wurden folgende Werte angenommen: *I*_S = -25.22 eV, *β*_{C-S} = *β*_{N-S} = -2.31 eV, *γ*_{S,S} = 10.80 eV.
- ²⁵) *J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik, Theor. Chim. Acta* **12**, 247 (1968).