

# Pyrrolo[1,2-*b*]-1,3,4-thiadiazol-Derivate aus mesomeren Heteropentalenen und Azodicarbonestern

Hans Gotthardt<sup>a\*</sup>, Frank-Rainer Böhm<sup>a</sup>, David J. Brauer<sup>b</sup>, C. Michael Weisshuhn<sup>a</sup> und C. Jochen Wilke<sup>b</sup>

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie<sup>a</sup> und Anorganische Chemie<sup>b</sup>,  
Bergische Universität Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 25. Juni 1987

Die mesomeren Heteropentalen-Betaine vom Typ 4, 7 und 18 reagieren mit den Azodicarbonestern **8a–c** ungewöhnlich. So liefert **4** mit **8a, b** überraschend **17a, b**, während die Umsetzung von **4** mit **8c** zu **11** und dem neuen Azomethin-imin **15** führt. Auch die Reaktionen von **18** mit **8a–c** ergeben neben dem Azomethin-imin **19** noch in zwei Fällen **20** oder **25**. Weiterhin reagiert **7** mit **8a** zu **26**, wogegen die Umsetzung von **7** mit **8c** überraschend zu **29** führt. Spektroskopische Daten sowie die Ergebnisse der an **17a** und **19** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse belegen die Konstitutionen.

Mesomere Heteropentalen-Betaine vom Typ A<sup>1)</sup> sind aromatische 10 $\pi$ -Systeme, die isoelektronisch mit dem Pentalen-Dianion sind und darüber hinaus im gleichen Molekül die Strukturelemente von zwei maskierten 1,3-Dipolen enthalten. Sie können deshalb nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschrieben werden und beinhalten somit ein großes synthetisches Potential für weiterführende Heterocyclen-Synthesen durch Cycloadditionen an geeignete Mehrfachbindungssysteme<sup>1–4)</sup>.

Jüngst beschrieben wir die Reaktionen des Thieno[3,4-*c*]isothiazols<sup>4)</sup> **18** sowie eines Thieno[3,4-*f*]-2,1-benzisothiazols<sup>5)</sup> mit 1,2,4-Triazol-3,5-dionen, die zu isolierbaren Primäraddukten als Ergebnis einer [3 + 2]-Cycloaddition an das maskierte Thiocarbonylid-System führten. Demgegenüber reagierte das letztere 14 $\pi$ -Heteroaren mit Azodicarbonestern am mittleren Ring im Sinne einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition<sup>5)</sup>.

In Fortführung unserer Studien über das Cycloadditionsverhalten von mesomeren Heteropentalen-Betainen vom Typ A beobachteten wir dagegen bei den Umsetzungen einiger 10 $\pi$ -Heteroarene mit Azodicarbonestern völlig andersartige und überraschende Reaktionsabläufe, über die wir hier berichten.

## 1. Darstellung der mesomeren Heteropentalen-Betaine 4 und 7

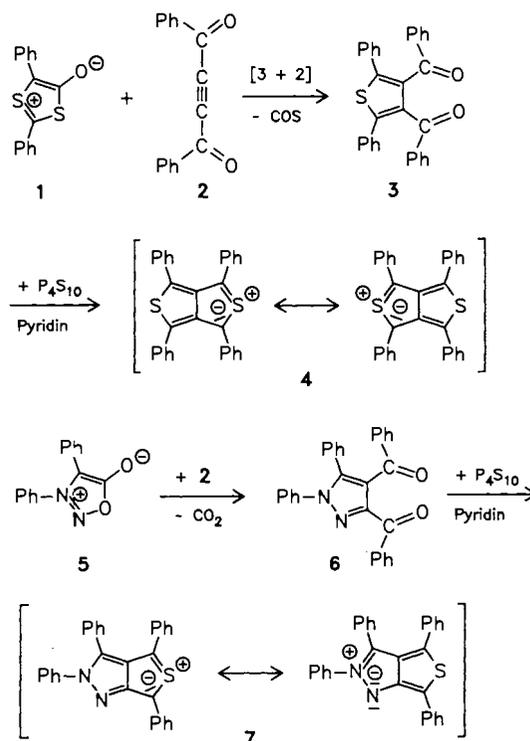
Die Synthese des Thieno[3,4-*c*]thiophens **4** ist zwar bereits bekannt<sup>6,7)</sup>, jedoch wird hier bezüglich der Darstellung der Vorstufe **3** eine abweichende, optimierte Vorschrift angegeben. Durch Umsetzung des gut zugänglichen 1,3-Dithiolylium-4-olats<sup>8,9)</sup> **1** mit Dibenzoylithin (**2**) ist die Vorstufe **3** in 93% Ausbeute bequem erhältlich. Die Überführung von **3** in **4** mit Phosphor(V)-sulfid in siedendem Pyridin gelingt problemlos mit 80–90% Ausbeute nach Lit.<sup>7)</sup>

In ähnlicher Weise setzt man das nach einem optimierten Verfahren erhältliche Sydnon **5** mit dem Alkin **2** im Sinne einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition<sup>10)</sup> zum Pyrazol-Derivat **6** (69%) um und nimmt anschließend die cyclisierende Sulfu-

## Pyrrolo[1,2-*b*]-1,3,4-thiadiazole Derivatives from Mesomeric Heteropentalenes and Azodicarboxylic Esters

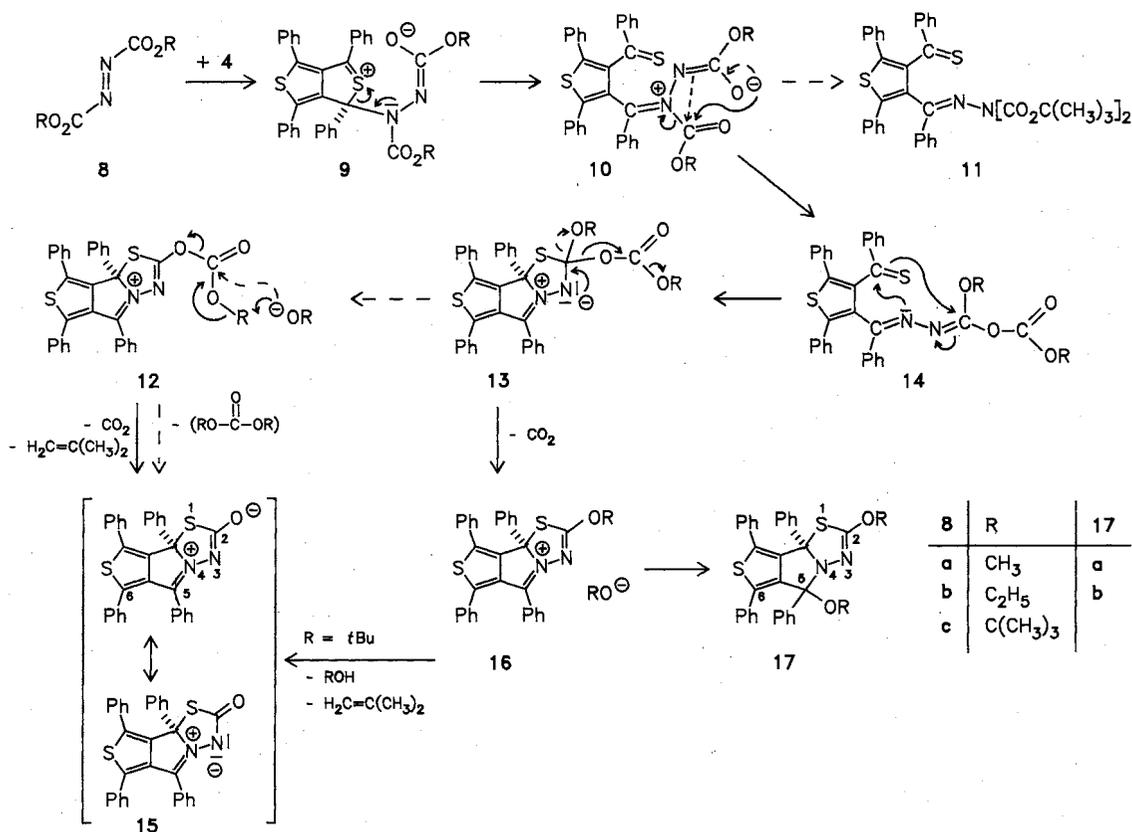
The mesomeric heteropentalene betaines of type 4, 7, and 18 display an unusual reaction behavior against the azodicarboxylic esters **8a–c**. Surprisingly, **4** reacts with **8a, b** to produce **17a, b**, whereas the reaction of **4** with **8c** leads to **11** and the novel azomethine imine **15**. Also the reaction of **18** with **8a–c** gives in two cases **20** or **25** beside the azomethine imine **19**. Furthermore, **7** reacts with **8a** to form **26**, whereas the reaction of **7** with **8c** surprisingly yields **29**. Spectroscopic data as well as the results of the X-ray analyses of **17a** and **19** are consistent with the structures.

rierung zum tiefroten, kristallisierten **7** analog Lit.<sup>11)</sup> vor. Vom Typ 7 sind bereits drei Vertreter, jedoch mit anderen Substitutionsmustern, bekannt<sup>11)</sup>.



## 2. Reaktionen des Thieno[3,4-*c*]thiophens 4 mit Azodicarbonestern 8

Einen überraschenden Reaktionsabschluß beobachtet man bei der Umsetzung des Thieno[3,4-*c*]thiophens **4** mit Azodicarbonsäure-dimethylester (**8a**). Schon nach 5 min Erhitzen von **4** in Gegenwart von 6.06 Moläquivalenten **8a** in Toluol



auf 110°C bleicht die rote Eigenfarbe von **4** aus, und durch Kristallisieren fällt in 85proz. Ausbeute farbloses **17a** an. Dabei ist in der Gasphase IR-spektroskopisch Kohlendioxid nachweisbar.

Ganz analog vollzieht sich auch die Reaktion von **4** mit dem Diethylester **8b**, die 68% **17b** liefert. Demgegenüber fällt der Azodicarbonäure-di-*tert*-butylester (**8c**) völlig aus dem Rahmen; seine Umsetzung mit **4** in siedendem Benzol ergibt neben 68% des ungewöhnlichen Azomethin-imin-Abkömmlings **15** noch den Carbazinsäureester **11** (27%). Diesmal enthält das Abgas laut IR-Spektrum Kohlendioxid und Isobuten.

Die Konstitutionen dieser unerwarteten Reaktionsprodukte basieren auf den spektroskopischen Daten und darüber hinaus auf dem Ergebnis einer von **17a** durchgeführten Röntgeneinkristallstrukturanalyse (s. unten). So bieten **17a** und **b** im IR-Spektrum intensive C=N-Banden bei 1573 bzw. 1565 cm<sup>-1</sup>, und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) von **17a** erscheinen die Resonanzen der beiden nichtisochronen OCH<sub>3</sub>-Gruppen als ein scharfes Singulett, die erst in Benzollösung als zwei separierte Singulett bei δ = 3.25 und 3.48 beobachtbar sind. Weiterhin tritt die Resonanz des Azomethinkohlenstoffs C-2 im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **17a** bei δ = 167.75 auf, und in den Massenspektren von **17a, b** erscheinen die gemeinsamen Schlüsselfragment-Ionen M<sup>+</sup> - RO - ROCNS, M<sup>+</sup> - ROCNS - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>.

In Einklang mit dem Betaincharakter weist das Azomethin-imin **15** einen hohen Zersetzungspunkt auf, und der für die tiefgelbe Eigenfarbe verantwortliche längstwellige π→π\*-Elektronenübergang zeigt im UV-Spektrum eine negative Solvatochromie, wie die hypochrome Verschiebung von λ<sub>max</sub> = 413.5 nm (Tetrachlormethan) nach λ<sub>max</sub> = 401 (Methanol) belegt. Des weiteren sprechen für Konstitution **15** die C=O-Bande bei 1670 cm<sup>-1</sup> im IR-Spek-

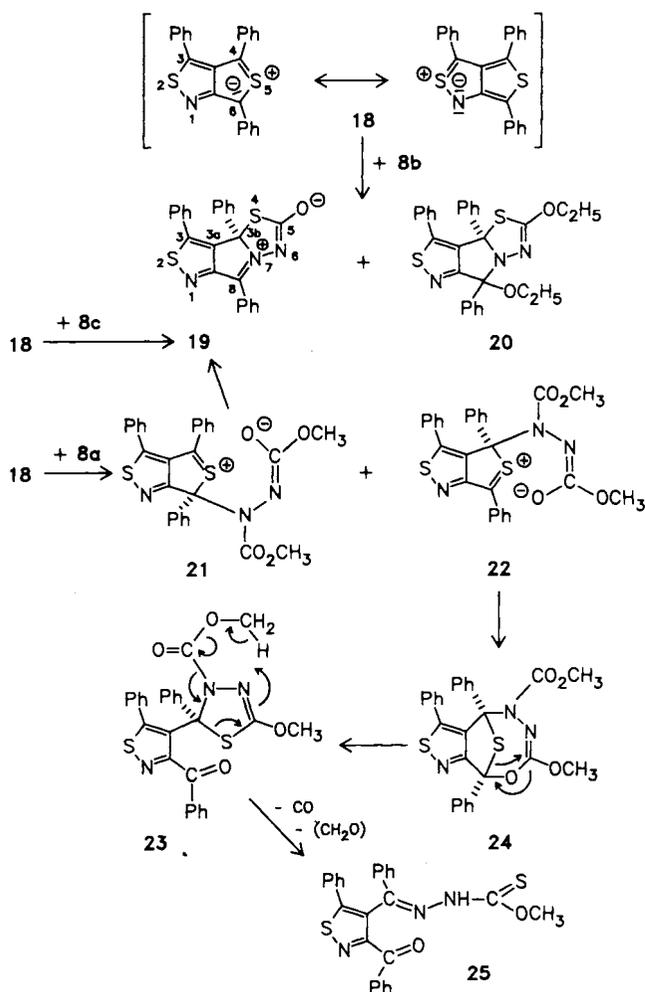
trum, die <sup>13</sup>C-Resonanzen bei δ = 145.74 (C-5) und 173.57 (C-2) im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sowie die Fragment-Ionen M<sup>+</sup> - NCO, M<sup>+</sup> - NCO - N, M<sup>+</sup> - COS, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN<sup>+</sup> und COS<sup>+</sup> im Massenspektrum.

Die saphirblaue Eigenfarbe des Carbazinsäureesters **11** geht auf das Konto des überlappungsverbotenen n→π\*-Elektronenübergangs des C=S-Chromophors bei λ<sub>max</sub> (lg ε) = 610 nm (2.18) im UV-VIS-Spektrum. Weitere relevante spektroskopische Daten sind die C=O-Banden bei 1736 und 1704 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum sowie im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum die Resonanzen bei δ = 151.79, 167.79 und 227.17, die den Kohlenstoffatomen C=N, 2 C=O bzw. C=S entsprechen und mit Konstitution **11** übereinstimmen. Bei der Elektronenstoßanregung spaltet **11** im Massenspektrometer unter anderem in die Fragment-Ionen **4**<sup>+</sup> und **31**<sup>+</sup>.

Eine plausible Erklärung für die Bildungsweise dieser ungewöhnlichen Reaktionsprodukte bietet die Annahme eines elektrophilen Angriffs des Azodicarbonesters **8** am Heteropentalen **4** unter Bildung von **9**, das Ringöffnung zum Zwitterion **10** erleidet. Im Falle des Di-*tert*-butylesters **8c** erfolgt bei **10** eine Reaktionsverzweigung: Unter [1,2]-Acylverschiebung wird im Sinne der gestrichelten Pfeile der Carbazinsäureester **11** gebildet, während die Hauptreaktion wie bei Einsatz der Azodicarbonester **8a, b** von **10** aus unter Umacylierung zum Kohlensäureester-Abkömmling **14** abläuft, der anschließend Ringschluß zum Zwitterion **13** eingeht. Bei Einsatz des Methyl- oder Ethylesters **8a, b** reagiert **13** unter CO<sub>2</sub>-Freisetzung vermutlich über **16** zum ausschließlich isolierten Produkt **17**. Ist dagegen R = *tert*-Butyl - setzt man also **8c** ein -, so reagiert **13** offenbar unter CO<sub>2</sub>- und Isobuten-Abspaltung über **12** und/oder **16** zum Azomethin-imin **15**, das neben **11** als Hauptprodukt anfällt.

### 3. Reaktionen des Thieno[3,4-*c*]isothiazols **18** mit **8**

Enthält **4** nur das 1,3-dipolare System eines Thiocarbonyl-ylids, so beinhaltet das unsymmetrisch aufgebaute Thieno[3,4-*c*]isothiazol **18** darüber hinaus noch den maskierten 1,3-Dipol eines Thiocarbonyl-imins, der sich ebenfalls an [3 + 2]-Cycloadditionen beteiligen könnte.



**18** nur zu **19** (34%) – ein **11**-analoger Carbazinsäureester wird hierbei nicht beobachtet –, während sich der Dimethylester **8a** mit **18** überraschend zu dem Isothiazol-Derivat **25** (33%) neben 25% **19** vereinigt.

Für die Azomethin-imin-Konstitution **19** sprechen nicht nur die C=O-Bandë bei 1689 cm<sup>-1</sup> und die längstwellige UV-VIS-Absorption bei  $\lambda_{\max} = 407$  nm sowie die **15**-analoge Fragmentierung im Massenspektrometer, sondern darüber hinaus belegt vor allem das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse (s. unten) zweifelsfrei die skizzierte Orientierung des Isothiazolringes in Formel **19**.

Im Gegensatz zum Azomethin-imin **15** bietet das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **19** die beiden *o*-Wasserstoffe der 8-ständigen Phenylgruppe als Multiplett zu niedriger magnetischer Feldstärke nach  $\delta = 9.15\text{--}9.36$  verschoben. Diese beachtliche Tieffeldverschiebung geht in **19** auf das Konto der koplanaren Einstellung der 8-Phenylgruppe zur Heterocyclenebene, die in **15** durch den benachbarten 6-ständigen Phenylrest gestört ist.

Daß auch **20** einen Isothiazolring und kein Thiophensystem enthält, dafür sprechen neben den UV- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten insbesondere die Schlüsselfragment-Ionen bei  $m/z$  (%) = 351 (59, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCNS – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) und 319 (11, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCNS – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) im Massenspektrum. Die Regiochemie am Isothiazolring von **20** leiten wir dagegen aus der Analogie zum Azomethin-imin **19** ab.

Weiterhin steht die Konstitution des Thiocarbaminsäure-*O*-methylester-Abkömmlings **25** in Einklang mit der N–H und C=O-Valenzschwingung bei 3340 bzw. 1657 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum sowie mit den <sup>13</sup>C-NMR-Signalen bei  $\delta = 145.30, 186.37$  und 187.88, die wir dem Azomethin-, Carbonyl- bzw. Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom zuordnen. Die in Formel **25** skizzierte Regiochemie am Isothiazolring ist jedoch aus den vorliegenden spektroskopischen Daten nicht ableitbar; sie basiert lediglich auf der Bildungsweise.

Die beobachtete **19**- und **20**-Bildung bei der Umsetzung des Heteropentalens **18** mit dem Azodicarbonester **8b** erklären wir analog dem oben diskutierten **15**- und **17**-Bildungsmechanismus. Jedoch anders als im Falle von **4** führt der elektrophile Angriff von **8** an **18** wegen der fehlenden Symmetrieebene zu zwei regioisomeren Zwitterionen vom Typ **21** und **22**, wobei **21** mechanistisch wie die analoge Zwischenstufe **9** zum Azomethin-imin **19** weiterreagiert. Das Regioisomere **22** erleidet dagegen Ringschluß zu **24** mit nachgeschalteter Umlagerung zu **23**. Durch formale Kohlenmonoxid- und Formaldehyd-Abspaltung wird anschließend **23** in den isolierten Thiocarbaminsäureester **25** übergeführt.

Daß **25** nur bei der Umsetzung von **18** mit dem Dimethylester **8a**, nicht dagegen bei Einsatz von **8b,c** beobachtbar ist, und in der **4**-Reihe keine **25**-analoge Thiocarbaminsäureester entstehen, läßt eine sterische Steuerung des Reaktionsweges vermuten. Möglicherweise ist der Übergang vom Zwitterion **22** zum Tricyclus **24** der zu **25** führende Schlüsselschritt, der offenbar bei Einsatz der sterisch anspruchsvolleren Azoester **8b,c** gehemmt wird. Auch bei Ersatz des Stickstoffs in **22** durch C-Phenyl – also bei Einsatz des Heteropentalens **4** – wird offensichtlich der nucleophile Angriff des Sauerstoffs am Thiocarbonylkohlenstoff im Zwitterion **9** durch die sterische Wechselwirkung der benachbarten Phenylreste behindert, was das Ausbleiben von **25**-analogen Thiocarbaminsäureestern erklärt.

Eine Aussage darüber, welcher 1,3-Dipol von **18** bevorzugt mit den Azodicarbonestern **8a–c** reagiert, gestattet die FMO-<sup>12)</sup> und PMO-Theorie<sup>13)</sup>. Wie sich aus den MNDO-Daten von **8a**<sup>5)</sup> und denen einer Verbindung vom Typ **18**<sup>4)</sup> ergibt, unterliegen die [3 + 2]-Cycloadditionen von **18** an **8** aufgrund der kleineren Energielücke einer energetisch bevorzugten HO(18)-LU(8)-Grenzorbitalkontrolle. Da jedoch die Grenzorbital-Koeffizienten im HOMO der 4,6-Stellung von **18** größer sind als in 1,3-Position<sup>4)</sup>, sollten die Cycloadditionen energetisch bevorzugt am Thiocarbonyl-ylid-System von **18** – nicht dagegen an der Thiocarbonyl-imin-Molekülhälfte – stattfinden.

Dies ist tatsächlich der Fall. So liefert die Umsetzung des Thieno[3,4-*c*]isothiazols **18** mit dem Diethylester **8b** in siedendem Benzol nach säulenchromatographischer Aufarbeitung 20% tiefgelbes, kristallisiertes Azomethin-imin **19** neben 62% farblosem **20**, und im Schutzgas ist Kohlendioxid nachweisbar. Der Di-*tert*-butylester **8c** reagiert dagegen mit

#### 4. Reaktionen des Thieno[3,4-*c*]pyrazols 7 mit 8

Auch das Thieno[3,4-*c*]pyrazol 7 enthält wie 18 zwei verschiedene maskierte 1,3-dipolare Systeme, an denen prinzipiell Cycloadditionen stattfinden könnten. Bei Zugrundelegung der nach dem MNDO-Verfahren<sup>14)</sup> für 2,3,4,6-Tetramethylthieno[3,4-*c*]pyrazol berechneten Grenzorbinale-Energien und -Koeffizienten (Tab. 1), die stellvertretend für 7 herangezogen werden können, und den entsprechenden Daten von 8a<sup>9)</sup> ergibt sich wie im Falle von 18 eine energetisch bevorzugte Cycloaddition des Azodicarbonesters 8 an die Thiocarbonyl-ylid-Molekülhälfte von 7. Die gleiche Reaktivität entfalten die Thieno[3,4-*c*]pyrazole auch gegenüber CC-Mehrfachbindungen<sup>11)</sup>.

Tab. 1. Grenzorbinale-Koeffizienten  $c_i$  und -Energien ( $E_{HO}, E_{LU}$ )<sup>a)</sup> sowie Nettoatomladungen  $q_x$ , Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ$ <sup>a)</sup> und Dipolmoment  $\mu$ <sup>a)</sup> von 2,3,4,6-Tetramethylthieno[3,4-*c*]pyrazol

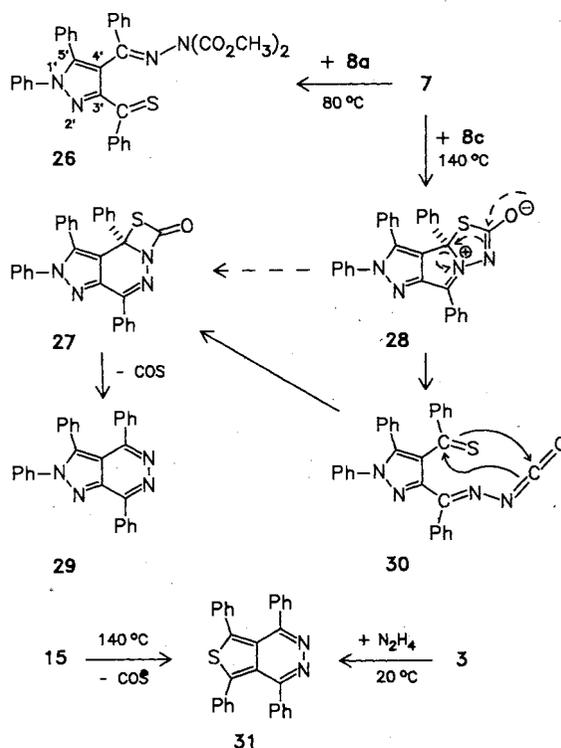
	$c_i$ HO (LU)	$q_x$		$c_i$ HO (LU)	$q_x$
N-1	0.4661 (-0.2931)	-0.1842	C-4	0.4668 0.4671)	-0.1763
N-2	-0.0403 (0.3942)	-0.0545	S-5	0.0483 -0.3146)	0.1782
C-3	-0.4556 (-0.3927)	-0.0840	C-6	-0.5346 0.4611)	-0.2051
C-3a	0.0345 (-0.1327)	-0.0938	C-6a	-0.1270 -0.1150)	-0.0312

<sup>a)</sup>  $E_{HO} = -7.585$ ,  $E_{LU} = -1.039$  eV;  $\Delta H_f^\circ = 61.47$  kcal · mol<sup>-1</sup>;  $\mu = 3.42$  Debye.

Daß tatsächlich im Primärschritt das Thiocarbonyl-ylid-System von 7 mit der NN-Doppelbindung von 8 reagiert, ist aus den Experimenten ableitbar. So reagiert 7 mit dem Dimethylester 8a schon bei 80°C in 60proz. Ausbeute zum tiefblauen Pyrazolylcarbaminsäureester 26, während der Di-*tert*-butylester 8c sich erst bei 140°C mit 7 umsetzt und dabei überraschend das Pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin-Derivat 29 (20%) liefert.

Konstitution 29 ist über ein authentisches Präparat abgesichert, und die von 26 steht mit den spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) in Einklang. Die Position der Thiobenzoylgruppe am Pyrazol-Ring von 26 läßt sich aus <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten erschließen. So bietet 26 die Pyrazol-C-3- und -C-4-Resonanz bei  $\delta = 155.78$  bzw. 117.35, während die analogen Kohlenstoffe vergleichsweise im 3,4-Dibenzoylpyrazol-Derivat 6 bei  $\delta = 149.96$  bzw. 124.25 absorbieren.

Da jedoch in der Benzol-Reihe der Ersatz einer Benzoylgruppe durch eine Thiobenzoylgruppe eine Verschiebung der <sup>13</sup>C-Resonanz des substituierten Kohlenstoffs um ca.  $\Delta\delta = 9$  ppm nach niedriger magnetischer Feldstärke zur Folge hat, spricht die beobachtete Tieffeldverschiebung der Pyrazol-C-3-Resonanz für die 3'-Stellung der Thiobenzoylgruppe in 26.



Die Umsetzung von 7 mit 8a bei 80°C zum Carbazinsäureester 26 findet eine mechanistische Parallele in der 11-Bildung. Bei 140°C reagiert dagegen 7 mit 8c zum Azomethin-imin 28, das in diesem Temperaturbereich offensichtlich instabil ist und über 27 in COS und das isolierte Pyrazolo[3,4-*d*]pyridazin-Derivat 29 fragmentiert. Die 27-Bildung kann dabei entweder durch direkte Isomerisierung von 28 im Sinne der gestrichelten Pfeile erfolgen, oder 28 erleidet zunächst Ringöffnung zum Isocyanat 30, das anschließend intramolekular an die CS-Doppelbindung zu 27 cycloaddiert. Solche [2 + 2]-Cycloadditionen von Isocyanaten an Thioketone mit nachgeschalteter COS-Abspaltung sind schon seit langem bekannt<sup>15)</sup>.

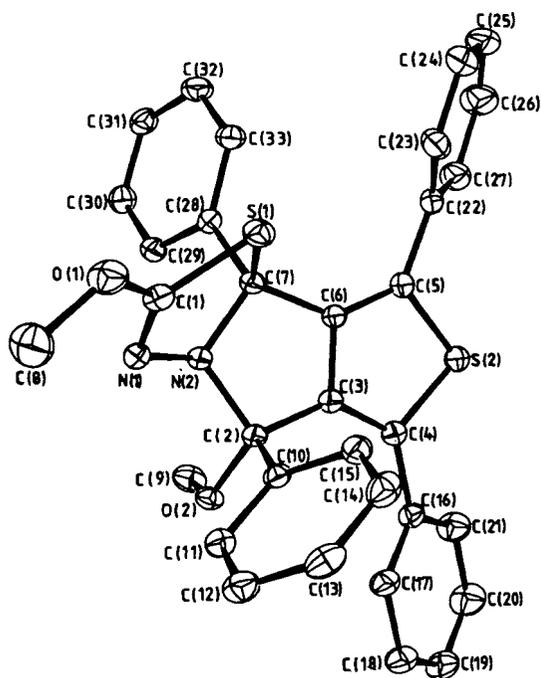
Daß 28 tatsächlich als plausible Zwischenstufe bei der zu 29 führenden Reaktion angenommen werden kann, dafür spricht die unter COS-Freisetzung stattfindende Überführung von 15 in das Thieno[3,4-*d*]pyridazin-Derivat 31 beim Erhitzen auf 140°C. Das gleiche 31 entsteht auch bei der Umsetzung von 3 mit Hydrazin bei 20°C.

#### 5. Röntgenkristallstrukturen von 17a und 19

In der Struktur 17a finden sich die im Thiophenring (Ebene 1) enthaltenen Atome, dann N(2), C(7), C(6), C(3) (Ebene 2) und auch S(1), C(1), N(1), N(2) (Ebene 3) in jeweils drei verschiedenen, nahezu ebenen Anordnungen wieder (rms Abweichungen: 0.0056, 0.0205 bzw. 0.0052 Å) (Abb. 1).

Das C(2)-Atom liegt 0.343(2) Å außerhalb der Ebene 2, C(7) und O(1) liegen 0.441(2) unterhalb bzw. 0.039(2) Å oberhalb der Ebene 3. Die Ebenen 2 und 3 schließen mit der Ebene des Thiophenringes Winkel von 11.6(3)° bzw. 43.0(3)° ein.

Beim Vergleich des 1,3,4-Thiadiazolin-Gerüsts mit anderen Strukturdaten fällt auf, daß sich die Bindungen


 Abb. 1. Molekülstruktur von **17a** nach ORTEP mit Indizierung der Atome

 Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) in **17a** (Standardabweichungen in Klammern)

S(1)–C(1)	1.752(2)	C(2)–C(3)	1.504(2)
S(1)–C(7)	1.876(2)	C(2)–C(10)	1.528(3)
S(2)–C(4)	1.730(2)	C(3)–C(4)	1.368(3)
S(2)–C(5)	1.727(2)	C(3)–C(6)	1.415(3)
N(1)–N(2)	1.413(2)	C(4)–C(16)	1.479(4)
N(1)–C(1)	1.276(3)	C(5)–C(6)	1.369(2)
N(2)–C(2)	1.503(3)	C(5)–C(22)	1.473(3)
N(2)–C(7)	1.481(3)	C(6)–C(7)	1.510(3)
O(1)–C(1)	1.335(3)	C(7)–C(28)	1.529(3)
O(1)–C(8)	1.438(4)	C( <i>i</i> )–C( <i>o</i> ) <sup>a)</sup>	1.389(4) <sup>b)</sup>
O(2)–C(2)	1.416(3)	C( <i>o</i> )–C( <i>m</i> ) <sup>a)</sup>	1.381(4) <sup>b)</sup>
O(2)–C(9)	1.417(3)	C( <i>m</i> )–C( <i>p</i> ) <sup>a)</sup>	1.370(7) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> C(*i*), C(*o*), C(*m*) bzw. C(*p*) bedeutet ein *ipso*-, *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-C-Atom im Phenylring. – <sup>b)</sup> Mittelwerte mit einer Fehlerabweichung nach  $(\sum_{i=1}^N (l_i - \bar{l})^2 / (N-1))^{1/2}$ .

C(7)–S(1) mit 1.876(2) Å (1.830<sup>16)</sup>, 1.828<sup>17)</sup>, 1.855 Å<sup>18)</sup>) und N(1)–N(2) mit 1.413(2) Å (1.355<sup>16)</sup>, 1.381<sup>17)</sup>, 1.382 Å<sup>18)</sup>) verlängern (Tab. 2). Daraus resultierende Veränderungen der Bindungswinkel betreffen vor allem S(1)–C(1)–N(1) mit 119.8(2)° (116.8°<sup>16)</sup>, 116.8°<sup>17)</sup>, 115.9°<sup>18)</sup>) und N(1)–N(2)–C(7) mit 112.9(2)° (115.8°<sup>16)</sup>, 118.1°<sup>17)</sup>, 119.3°<sup>18)</sup>) (Tab. 3).

Auch die Struktur von **19** besitzt drei kondensierte Fünf- ringe (Abb. 2), wovon nur die Isothiazol-Einheit eine nahezu planare Anordnung (Ebene 1, rms Abweichung: 0.009 Å)

aufweist. Dagegen liegt das vierbindige C(6)-Atom 0.215(2) bzw. 0.622(2) Å außerhalb der jeweiligen Ebene, die durch die übrigen vier Ringatome vom Pyrrol- (Ebene 2) bzw. Thiadiazoliumolat-Fragment (Ebene 3) gehen. Während die ersten zwei Ebenen koplanar sind, beträgt der Winkel zwischen den Ebenen 2 und 3 21.9(4)°.

 Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel (°) in **17a** (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–S(1)–C(7)	86.3(1)	S(2)–C(5)–C(22)	119.8(1)
C(4)–S(2)–C(5)	93.9(1)	C(6)–C(5)–C(22)	131.0(2)
C(1)–N(1)–N(2)	110.5(1)	C(3)–C(6)–C(5)	113.9(2)
N(1)–N(2)–C(2)	113.5(1)	C(3)–C(6)–C(7)	110.0(1)
N(1)–N(2)–C(7)	112.9(2)	C(5)–C(6)–C(7)	135.8(2)
C(2)–N(2)–C(7)	112.2(1)	S(1)–C(7)–N(2)	103.7(1)
C(1)–O(1)–C(8)	115.7(2)	S(1)–C(7)–C(6)	115.4(1)
C(2)–O(2)–C(9)	116.5(2)	S(1)–C(7)–C(28)	109.2(2)
S(1)–C(1)–N(1)	119.8(2)	N(2)–C(7)–C(6)	101.9(2)
S(1)–C(1)–O(1)	115.7(2)	N(2)–C(7)–C(28)	111.8(1)
N(1)–C(1)–O(1)	124.5(2)	C(6)–C(7)–C(28)	114.2(1)
N(2)–C(2)–O(2)	109.4(1)	C(2)–C(10)–C(11)	120.7(2)
O(2)–C(2)–C(3)	116.3(2)	C(2)–C(10)–C(15)	120.9(2)
O(2)–C(2)–C(10)	105.0(2)	C(4)–C(16)–C(17)	121.4(2)
N(2)–C(2)–C(3)	100.1(1)	C(4)–C(16)–C(21)	120.1(2)
N(2)–C(2)–C(10)	113.6(2)	C(5)–C(22)–C(23)	120.4(2)
C(3)–C(2)–C(10)	112.8(1)	C(5)–C(22)–C(27)	121.1(2)
C(2)–C(3)–C(4)	135.1(2)	C(7)–C(28)–C(29)	120.2(2)
C(2)–C(3)–C(6)	110.8(2)	C(7)–C(28)–C(33)	121.6(2)
C(4)–C(3)–C(6)	114.0(2)	C( <i>o</i> )–C( <i>i</i> )–C( <i>o</i> ') <sup>a)</sup>	118.4(2) <sup>a)</sup>
S(2)–C(4)–C(3)	109.0(2)	C( <i>i</i> )–C( <i>o</i> )–C( <i>m</i> ) <sup>a)</sup>	120.4(5) <sup>a)</sup>
S(2)–C(4)–C(16)	119.5(1)	C( <i>o</i> )–C( <i>m</i> )–C( <i>p</i> ) <sup>a)</sup>	120.4(5) <sup>a)</sup>
C(3)–C(4)–C(16)	131.5(2)	C( <i>m</i> )–C( <i>p</i> )–C( <i>m</i> ') <sup>a)</sup>	120.1(4) <sup>a)</sup>
S(2)–C(5)–C(6)	109.1(2)		

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 2.

Die endocyclischen Bindungsabstände des Isothiazols (Tab. 4) stimmen mit denen von 3-Hydroxy-5-(methylsulfonyl)-4-phenylisothiazol<sup>19)</sup> gut überein, wofür ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungsschema postuliert wurde. Wegen des großen Torsionswinkels im Fragment S(2)–C(4)–C(13)–C(14) (40.6(3)°) ist die mesomere Wechselwirkung zwischen dem Isothiazolring und dem Phenylring C(13)···C(18) eingeschränkt.

Obwohl die Atome im C(1)–N(1)–N(2)–C(2)-Fragment nicht in einer Ebene liegen (Torsionswinkel 153.8(3)°), weisen diese Bindungslängen auf  $\pi$ -Konjugation hin. Neben dem C(3)-Atom kann der Phenylring C(7)···C(12) mit diesem  $\pi$ -System in Wechselwirkung treten [C(2)–C(7): 1.455(3) Å], da der N(2)–C(2)–C(7)–C(8)-Torsionswinkel nur 14.7(3)°

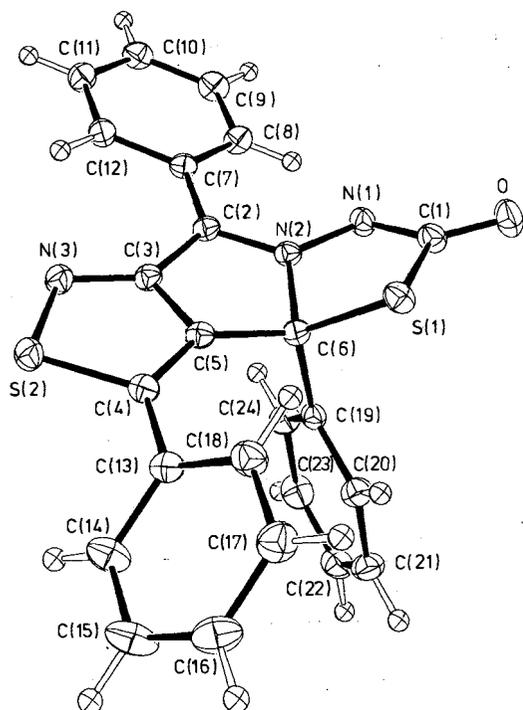


Abb. 2. Molekülstruktur von **19** nach ORTEP mit Indizierung der Atome

Tab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) in **19** (Standardabweichungen in Klammern)

S(1)–C(1)	1.854(2)	C(3)–C(5)	1.410(3)
S(1)–C(6)	1.803(2)	C(4)–C(5)	1.363(3)
S(2)–N(3)	1.655(2)	C(5)–C(6)	1.499(3)
S(2)–C(4)	1.729(2)	C(1)–O	1.211(3)
N(1)–N(2)	1.348(2)	C(2)–C(7)	1.455(3)
N(1)–C(1)	1.353(3)	C(4)–C(13)	1.470(3)
N(2)–C(2)	1.326(3)	C(6)–C(19)	1.529(3)
N(2)–C(6)	1.515(3)	C(i)–C(o) <sup>a)</sup>	1.388(6) <sup>b)</sup>
N(3)–C(3)	1.317(3)	C(o)–C(m) <sup>a)</sup>	1.380(5) <sup>b)</sup>
C(2)–C(3)	1.463(3)	C(m)–C(p) <sup>a)</sup>	1.369(10) <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote <sup>a)</sup> in Tab. 2. – <sup>b)</sup> Siehe Fußnote <sup>b)</sup> in Tab. 2.

beträgt. Dagegen zeigt der lange S(1)–C(1)-Abstand (1.854(2) Å), daß das S(1)-Atom trotz Planarität der S(1), C(1), N(1), N(2)-Einheit keine  $\pi$ -Bindung mit dem C(1)-Atom eingeht. Umgekehrte Verhältnisse werden für die Bindungen von S(1) in **17a** gezeigt. Während in **17a** die S(1)–C(1)-Bindung (1.752(2) Å) deutlich kürzer als diese Bindung in **19** erscheint, ist wiederum die S(1)–C(7)-Bindung in **17a** (1.876(2) Å) erheblich länger als die entsprechende S(1)–C(6)-Bindung (1.803(2) Å) in **19**.

In den mesomeren Grenzformeln mit N(2), C(2)- oder N(2), N(1)-Doppelbindungen trägt das N(2)-Atom eine formale positive Ladung. Darin könnte der Grund für die auf-

fallend lange C(6)–N(2)-Einfachbindung (1.515(3) Å) liegen. Aber eine Dehnung dieser Bindung durch S(1)···N(2)- und C(5)···N(2)-Abstoßungen kann nicht ausgeschlossen werden, da die S(1)–C(6)–N(2)- und C(5)–C(6)–N(2)-Bindungswinkel besonders klein sind (Tab. 5).

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel (°) in **19** (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–S(1)–C(6)	87.6(1)	C(3)–C(5)–C(4)	111.8(2)
N(3)–S(2)–C(4)	97.1(1)	C(3)–C(5)–C(6)	107.8(2)
N(2)–N(1)–C(1)	109.1(2)	C(4)–C(5)–C(6)	139.2(2)
N(1)–N(2)–C(2)	129.2(2)	S(1)–C(6)–N(2)	100.2(1)
N(1)–N(2)–C(6)	116.4(2)	S(1)–C(6)–C(5)	123.0(2)
C(2)–N(2)–C(6)	114.5(2)	S(1)–C(6)–C(19)	112.1(1)
S(2)–N(3)–C(3)	106.9(2)	N(2)–C(6)–C(5)	100.0(2)
S(1)–C(1)–N(1)	112.9(2)	N(2)–C(6)–C(19)	109.5(2)
S(1)–C(1)–O	120.5(2)	C(5)–C(6)–C(19)	110.0(2)
N(1)–C(1)–O	126.6(2)	C(2)–C(7)–C(8)	122.9(2)
N(2)–C(2)–C(3)	105.4(2)	C(2)–C(7)–C(12)	118.3(2)
N(2)–C(2)–C(7)	125.7(2)	C(4)–C(13)–C(14)	120.7(2)
C(3)–C(2)–C(7)	128.8(2)	C(4)–C(13)–C(18)	120.9(2)
N(3)–C(3)–C(2)	131.6(2)	C(6)–C(19)–C(20)	119.5(2)
N(3)–C(3)–C(5)	117.9(2)	C(6)–C(19)–C(24)	121.6(2)
C(2)–C(3)–C(5)	110.4(2)	C(o)–C(i)–C(o')	118.7(3) <sup>a)</sup>
S(2)–C(4)–C(5)	106.2(2)	C(i)–C(o)–C(m)	120.2(3) <sup>a)</sup>
S(2)–C(4)–C(13)	122.3(2)	C(o)–C(m)–C(p)	120.6(3) <sup>a)</sup>
C(5)–C(4)–C(13)	131.5(2)	C(m)–C(p)–C(m')	119.7(3) <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote <sup>a)</sup> in Tab. 2.

Für die großzügige Förderung dieses Forschungsprogramms durch Sachmittel danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* bestens. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit der Benutzung des Rechenprogramms, dem *Rechenzentrum der Universität Wuppertal* für Rechenzeit, Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Aufnahme einiger Massenspektren sowie der *Bayer AG*, der *Hoechst AG* und der *BASF AG* für die Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard). Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 60 MHz registriert. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian FT 80A,  $\delta = 0.00$  für Tetramethylsilan. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: Modell 510 der Fa. Büchi, Aufheizrate 1°C min<sup>-1</sup>, unkorrigiert. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. Die Trennungen erfolgten nach der Methode der Flash-

Chromatographie<sup>20</sup>). Alle  $R_f$ -Werte wurden mit dem Fließmittel Toluol/Essigester (95:5) ermittelt. — Für die Umsetzungen wurden absolute Lösungsmittel eingesetzt.

**3,4-Dibenzoyl-2,5-diphenylthiophen (3):** Unter Lichtausschluß und Stickstoff-Schutz erhitzt man die Mischung aus 7.00 g (25.9 mmol) 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat<sup>8,9)</sup> (**1**), 6.00 g (25.6 mmol) Dibenzoylethin (**2**), 10 mg Hydrochinon und 50 ml Toluol 8 h zum Sieden, fügt weitere 1.00 g (4.30 mmol) Dibenzoylethin hinzu und wiederholt diese Zugabe nach 8 h. Nach weiteren 8 h Erhitzen engt man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Isopropylalkohol zu 10.75 g (93%) feinen, gelbstichigen Kristallen mit Schmp. 143–144 °C (Lit.<sup>21)</sup> 79%, 143–144 °C) um.

**1,3,4,6-Tetraphenylthieno[3,4-*c*]thiophen (4):** Aus **3** und Phosphor(V)-sulfid nach Lit.<sup>5)</sup> 80–89% metallisch glänzende, purpurotrote Nadeln mit Schmp. 247–250 °C (Lit.<sup>7)</sup> 83%, 247–249 °C).

**3,4-Diphenylsydnon (5):** 50.0 g (0.22 mol) DL-2-Anilino-2-phenyl-essigsäure trägt man bei 0 °C in 5-g-Portionen in 600 ml konz. Schwefelsäure ein, versetzt unter Rühren innerhalb 1 h portionsweise mit 18.0 g (0.26 mol) Natriumnitrit, rührt 1.5 h bei 0 °C nach und fällt die orangefarbene Nitrosoverbindung durch vorsichtiges Eingießen in mit Methanol/Trockeneis gekühltes Eiswasser (Innentemp. < 0 °C). Die mit Eiswasser gewaschene, scharf abgesaugte DL-2-(*N*-Nitrosoanilino)-2-phenyl-essigsäure wird sofort unter Eiskühlung und Rühren in 400 ml Acetanhydrid eingetragen und die Lösung anschließend 1 h auf 90 °C (Bad) erwärmt. Unter Eiskühlung verdünnt man mit 400 ml Eiswasser, saugt den hellbraunen Niederschlag ab, wäscht nacheinander mit 200 ml Wasser, 100 ml gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, zweimal mit 200 ml Wasser und schließlich mit 100 ml Ethanol und kristallisiert aus 1.2 l Ethanol zu 36.0 g (69%) hellgelben, groben Kristallen mit Schmp. 184–185 °C (Lit.<sup>22)</sup> 59%, 184.5 °C) um.

**3,4-Dibenzoyl-1,5-diphenylpyrazol (6):** 15.00 g (63.0 mmol) **5**, 23.40 g (0.100 mol) **2**, 0.05 g Hydrochinon und 50 ml Toluol erhitzt man unter DC-Kontrolle ca. 92 h zum Sieden, saugt den Niederschlag in der Kälte ab, wäscht mit 20 ml Toluol nach und kristallisiert aus 1.2 l Ethanol zu 18.54 g (69%) farblosen, feinen Kristallen mit Schmp. 178 °C (Lit.<sup>23)</sup> 179 °C) und  $R_f = 0.38$  um. — IR (KBr): 1669 und 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1597 und 1579 (C=C). — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 253 nm (4.60). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.18$  (s; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.23–7.56 (m; 6H, Aromaten-H), 7.30 (s; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.63–7.90 (m; 2H, Aromaten-H), 8.10–8.33 (m; 2H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 124.25$  (1 C; C-4), 125.35 (2 C; Aromaten-C), 127.89 (1 C; Aromaten-C), 128.19, 128.31, 128.47, 129.03 und 129.13 (10 C; Aromaten-C), 129.25 (1 C; Aromaten-C), 129.84 und 130.54 (4 C; Aromaten-C), 132.94, 133.04, 136.49, 137.99 und 138.94 (5 C; 4 *s*-C, Aromaten-C), 143.38 (1 C; C-5), 149.96 (1 C; C-3), 186.72 (1 C; 3-C=O), 191.39 (1 C; 4-C=O). — MS (118 °C):  $m/z$  (%) = 428 (26, M<sup>+</sup>), 351 (45, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 323 (5, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 105 (67, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (428.5) Ber. C 81.29 H 4.71 N 6.54  
Gef. C 81.19 H 4.73 N 6.65

**2,3,4,6-Tetraphenylthieno[3,4-*c*]pyrazol (7):** Nach 20 h Erhitzen von 12.00 g (28.0 mmol) **6**, 8.23 g (18.5 mmol) Phosphor(V)-sulfid, 0.02 g Hydrochinon und 20 ml Pyridin unter Rückfluß und Stickstoff-Schutz gießt man die erhaltene orangefarbene Lösung in 250 ml Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit 1 l Wasser nach und kristallisiert erst aus Acetanhydrid und danach aus Acetonitril zu 7.90 g (66%) tiefroten, feinen Kristallen mit Schmp. 207–207.5 °C um. — IR (KBr): 1593 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1493, 1195. — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 nm (sh, 4.40), 270.5 (4.43), 288.5 (sh, 4.40), 331.5 (sh, 3.84), 475.5 (4.43). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta =$

7.04 (s; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.10–7.51 (m; 13H, Aromaten-H), 7.98–8.20 (m; 2H, Aromaten-H). — MS (157 °C):  $m/z$  (%) = 428 (100, M<sup>+</sup>), 351 (7, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 214 (12, M<sup>2+</sup>), 204 (8), 121 (27, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 77 (46).

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S (428.6) Ber. C 81.28 H 4.70 N 6.54 S 7.48  
Gef. C 81.48 H 4.63 N 6.40 S 7.56

*Allgemeine Arbeitsweise für die Umsetzung von 4 und 7 mit den Azodicarbonsäure-diestern 8:* Die Mischung aus **8** und **4** oder **7** sowie wenig Hydrochinon kocht man im angegebenen Lösungsmittel unter Stickstoff-Schutz und Lichtausschluß unter Rückfluß, saugt nach dem Erkalten entweder direkt ab oder engt i. Vak. (zuletzt i. Ölpumpenvak.) ein und kristallisiert den Rückstand um und/oder arbeitet durch SC auf.

**2,5-Dimethoxy-5,6,8,8b-tetraphenyl-5H,8bH-thieno[3',4':3,4]-pyrrolo[2,1-*b*]-1,3,4-thiadiazol (17a):** Aus 0.500 g (1.13 mmol) **4**, 1.00 g (6.85 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester (**8a**) und 5.0 ml Toluol (5 min) erhält man 0.524 g (85%) farblose, grobe Kristalle mit Zers.-P. 180–181 °C (aus Essigester). Laut IR-Spektrum enthält die Gasphase CO<sub>2</sub>. — IR (KBr): 1595 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1573 (C=N), 1261 (C–O). — UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242.5 nm (4.27), 322 (4.22). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.46$  (s; 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.22 (mc; 15H, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.42–7.80 (m; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 3.25$  und 3.48 (2 s; 6H, 2 OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 50.87$  (1 C; 5-OCH<sub>3</sub>), 58.65 (1 C; 2-OCH<sub>3</sub>), 91.03 (1 C; C-8b), 100.73 (1 C; C-5), 126.57, 126.96, 127.37, 127.84, 128.00 und 128.46 (20 C; Aromaten-C), 131.80, 131.96, 134.81, 136.96, 139.14, 140.12, 141.68 und 142.20 (8 C; 4 *s*-C, C-5a, -6, -8, -8a), 167.75 (1 C; C-2). — MS (260 °C):  $m/z$  (%) = 546 (20, M<sup>+</sup>), 531 (23, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 457 (19), 426 (36, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>O – CH<sub>3</sub>OCNS), 380 (31, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OCNS – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121 (14, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (19, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (17), 43 (100, CH<sub>3</sub>OC<sup>+</sup>).

C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (546.7) Ber. C 72.50 H 4.79 N 5.12  
Gef. C 72.50 H 4.78 N 4.83

**2,5-Diethoxy-5,6,8,8b-tetraphenyl-5H,8bH-thieno[3',4':3,4]-pyrrolo[2,1-*b*]-1,3,4-thiadiazol (17b):** 0.500 g (1.13 mmol) **4**, 1.20 g (6.90 mmol) Azodicarbonsäure-diethylester (**8b**) und 5.0 ml Toluol (3 h) ergeben 0.440 g (68%) farblose, grobe Kristalle mit Zers.-P. 178.5–179.5 °C (Rotfärbung, aus Essigester). — IR (KBr): 1592 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1565 (C=N), 1238 (C–O). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 229 nm (sh, 4.35), 234.5 (4.26), 240.5 (4.00), 245.5 (3.90), 252 (3.89), 258.5 (3.94), 263.5 (4.01), 268 (sh, 3.92), 232 (4.28). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.97$  und 1.08 (2 t,  $J = 7.0$  Hz; 6H, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.34–4.42 (m; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.24 (mc; 15H, 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.41–7.80 (m; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (150 °C):  $m/z$  (%) = 574 (11, M<sup>+</sup>), 545 (16, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 471 (28, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 426 (100, M<sup>+</sup> – OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCNS), 394 (29, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCNS – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121 (59, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (92, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (64), 70 (87), 45 (56, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>).

C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (574.8) Ber. C 73.14 H 5.26 N 4.87  
Gef. C 73.14 H 5.28 N 4.67

**2-(tert-Butoxycarbonyl)-3- $\alpha$ -[2,5-diphenyl-4-(thiobenzoyl)-3-thienyl]benzyliden}carbaminsäure-tert-butylester (11) und 5,6,8,8b-Tetraphenyl-5H,8bH-thieno[3',4':3,4]-pyrrolo[2,1-*b*]-1,3,4-thiadiazol-4-ium-2-olat (15):** 2.50 g (5.63 mmol) **4**, 5.00 g (21.7 mmol) Azodicarbonsäure-di-*tert*-butylester (**8c**) und 15 ml Benzol (12 h) liefern nach Absaugen und Nachwaschen mit kaltem Methanol und *n*-Pentan 1.91 g (68%) **15**, tiefgelbe Kristalle mit  $R_f = 0.13$  und Zers.-P. 232–233 °C (Rotfärbung, aus Dichlormethan/*n*-Pentan). Trennung der vereinigten Mutterlaugenrückstände durch SC ( $R_f = 0.45$ ) mit Toluol ergibt 1.01 g (27%) **11** als saphirblaue Kristalle mit Zers.-P. 186–187 °C (aus Dichlormethan/Methanol). Laut IR-Spektrum enthält das Abgas CO<sub>2</sub> und Isobuten.

11: – IR (KBr): 1736  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1704 (C=O, C=N), 1593 und 1578 (C=C); intensive Banden bei 1317, 1139, 1116  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 249 nm (4.55), 382.7 (4.58), 392.7 (sh, 3.61), 610 (2.18). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = -1.24 [s; 18H, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.81–7.27 (m; 14H, Aromaten-H), 7.44–7.78 (m; 4H, Aromaten-H), 7.84–7.97 (m; 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.61 [6 C; 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 82.89 [2 C; 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 127.32, 127.46, 127.96 und 128.11 (8 C; Aromaten-C), 128.41 (1 C; Aromaten-C), 128.69, 128.96 und 129.30 (6 C; Aromaten-C), 129.74 (1 C; Aromaten-C), 130.12 (2 C; Aromaten-C), 130.24, 131.81, 131.91, 132.81, 133.22 und 136.44 (6 C; Aromaten-C), 139.09, 144.29, 144.41 und 147.17 (4 C; Thiophen-C-2, -3, -4, -5), 151.79 (1 C; C=N), 167.79 (2 C; 2 C=O), 227.17 (1 C; C=S). – MS (260°C):  $m/z$  (%) = 674 (8, M<sup>+</sup>), 642 (0.4, M<sup>+</sup> – S), 458 (54, M<sup>+</sup> – N[CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>), 444 (25, 4<sup>+</sup>), 440 (62, M<sup>+</sup> – 2 CO<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – S, 32<sup>+</sup>), 439 (40), 121 (16, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 84 (45), 77 (10), 57 [57, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 56 [32, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>], 44 (100, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Molmasse Ber. 674.2273 Gef. 674.2283 (MS)

15: IR (KBr): 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1593 (C=C), 1540 (C=N), 1176, 1123. – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 229 nm (sh, 4.35), 283 (4.87), 401 (4.14). (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 402.5 nm (4.17). (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 401 nm (4.11). (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 406.5 nm (4.20). (Essigsäure-ethylester):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 405 nm (4.18). (Toluol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 413.5 nm (4.22). (Tetrachlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 413.5 nm (4.15). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta$  = 7.00–7.53 (m; 20H, 4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 90.28 (1 C; C-8b), 124.81 (1 C; Aromaten-C), 125.53, 127.50, 127.93, 128.59, 128.86, 129.22 und 129.43 (14 C; Aromaten-C), 129.51, 130.56 und 130.62 (3 C; Aromaten-C), 130.79 (2 C; Aromaten-C), 131.99 (2 C), 132.79, 137.06, 138.28 (2 C), 139.47 und 141.36 (8 C; 4 s-C, C-5a, -6, -8, -8a), 145.74 (1 C; C-5), 173.57 (1 C; C-2). – MS (212°C):  $m/z$  (%) = 500 (5, M<sup>+</sup>), 468 (6, M<sup>+</sup> – S), 458 (31, M<sup>+</sup> – NCO), 444 (46, M<sup>+</sup> – NCO – N), 440 (29, M<sup>+</sup> – COS), 427 (67, M<sup>+</sup> + H – CNOS), 121 (50, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 103 (8, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN<sup>+</sup>), 91 (100), 77 (21), 60 (83, COS<sup>+</sup>), 43 (88).

C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (500.7) Ber. C 74.37 H 4.03 N 5.60 S 12.81  
Gef. C 74.43 H 4.12 N 5.72 S 12.82

3,3b,8-Triphenyl-3bH,8H-isothiazolo[4',3':3,4]pyrrolo[2,1-b][1,3,4]thiadiazol-7-ium-5-olat (19), 5,8-Diethoxy-3,3b,8-triphenyl-3bH,8H-isothiazolo[4',3':3,4]pyrrolo[2,1-b][1,3,4]thiadiazol (20) und 3-[ $\alpha$ -(3-Benzoyl-5-phenyl-4-isothiazolyl)benzyliden]thiocarbaminsäure-O-methylester (25)

a) 0.500 g (1.36 mmol) 3,4,6-Triphenylthieno[3,4-c]isothiazol (18)<sup>2,4</sup>, 1.00 g (5.75 mmol) 8b und 15 ml Benzol (3.5 h) liefern nach SC mit Toluol 0.421 g (62%) 20 ( $R_f$  = 0.91) als farblose, grobe Kristalle mit Schmp. 157°C (aus Essigester/Methanol) und 0.116 g (20%) 19 ( $R_f$  = 0.50), tiefgelbe Kristalle mit Zers.-P. 202–203°C (Rotfärbung, aus Essigester). Die Gasphase enthält laut IR-Spektrum CO<sub>2</sub>.

b) 0.250 g (0.68 mmol) 18<sup>2,4</sup>, 0.620 g (2.70 mmol) 8c und 5.0 ml Benzol (12 h) ergeben nach SC mit Toluol 98.0 mg (34%) 19, das mit obigem Produkt übereinstimmt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

c) 0.500 g (1.36 mmol) 18<sup>2,4</sup>, 1.00 g (6.85 mmol) 8a und 15 ml Benzol (1 h) liefern nach SC mit Toluol 0.145 g (25%) 19, identisch mit obigem Material (Misch.-Schmp., IR-Vergleich), sowie 0.205 g (33%) 25 ( $R_f$  = 0.61) als hellgelbe Kristalle (aus Benzol) mit folgendem Schmelzverhalten: Bei einer Aufheizrate von 2°C/min erfolgt ab ca. 120°C Sinterung mit Verfestigung bei 127°C, und nach Beginn der zweiten Sinterungsphase bei 136°C schmilzt die Substanz bei 150–151°C zu einer gelben Schmelze, die sich nach ca. 10 s unter Rotfärbung zersetzt. Bei 15°C/min-Aufheizrate beobachtet man Schmp. 124°C und nach Erstarren analoges Verhalten wie oben.

19: IR (KBr): 1689  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1589 (C=C), 1565 und 1527 (C=N), 1153, 749, 691. – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 267 nm (sh, 4.41), 282.5 (4.44), 407 (4.09). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.20–7.80 (m; 8H, Aromaten-H), 7.50 (s; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.15–9.36 (m; 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 90.78 (1 C; C-3b), 125.18 (1 C; Aromaten-C), 125.44 und 127.63 (4 C; Aromaten-C), 127.98 (1 C; Aromaten-C), 129.10 (4 C; Aromaten-C), 129.75 (2 C; Aromaten-C), 130.01 und 131.07 (2 C; Aromaten-C), 131.64 (2 C; Aromaten-C), 133.85, 135.80, 137.78 und 139.21 (4 C; 2 Aromaten-C, C-8, -3a), 160.76 und 165.36 (2 C; C-8a, -3), 173.42 (1 C; C-5). – MS (260°C):  $m/z$  (%) = 425 (3, M<sup>+</sup>), 383 (100, M<sup>+</sup> – NCO), 369 (20, M<sup>+</sup> – NCO – N), 121 (31, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 77 (18).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (425.5) Ber. C 67.74 H 3.55 N 9.88 S 15.07  
Gef. C 67.57 H 3.60 N 9.98 S 15.11

20: IR (KBr): 1562  $\text{cm}^{-1}$  (C=N), 1259 und 1239 (C–O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 278.5 nm (4.31), 290 (sh, 4.27). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 und 1.19 (2 t,  $J$  = 7.0 Hz; 6H, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.95–4.35 (m; 4H, 2 OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.10–7.65 (m; 13H, Aromaten-H), 7.90–8.08 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (500°C):  $m/z$  (%) = 499 (20, M<sup>+</sup>), 396 (40, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 351 (59, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCNS – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O), 319 (11, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCNS – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121 (59, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (81).

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (499.7) Ber. C 67.31 H 5.04 N 8.41  
Gef. C 67.34 H 5.02 N 8.41

25: IR (KBr): 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1657 (C=O), 1595 und 1575 (C=C), 1216 (C–O); intensive Banden bei 1481, 1442, 1347, 1143, 1073, 890, 701, 694. – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (4.47), 313 (4.35), 325 (sh, 4.26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.13 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.04–7.75 (m; 14H, 13 Aromaten-H, NH), 8.04–8.19 (m; 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.48 MHz):  $\delta$  = 59.05 (1 C; OCH<sub>3</sub>), 126.55 (1 C; Aromaten-C), 126.97 und 127.34 (4 C; Aromaten-C), 128.11 und 128.28 (2 C; Aromaten-C), 128.33 (2 C; Aromaten-C), 128.60 (1 C; Aromaten-C), 129.63 (2 C; Aromaten-C), 130.17 (1 C; Aromaten-C), 130.72 (2 C; Aromaten-C), 130.85 (1 C; Aromaten-C), 133.70, 135.31 und 135.88 (3 C; 3 s-C), 145.30 (1 C; C=N), 165.07 und 168.57 (2 C; Isothiazol-C-3, -5), 186.37 und 187.88 (2 C; C=O; C=S). – MS (260°C):  $m/z$  (%) = 457 (8, M<sup>+</sup>), 425 (11, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 380 (9, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 367 (25, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH – NCS), 353 (58, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH – NCS – N), 121 (15, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 115 (5, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CCN<sup>+</sup>), 105 (80, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (75), 60 (15, COS<sup>+</sup>), 32 (100, S<sup>+</sup>).

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> Molmasse Ber. 457.0919 Gef. 457.0919 (MS)

3-[ $\alpha$ -[1,5-Diphenyl-3-(thiobenzoyl)-4-pyrazolyl]benzyliden]-2-(methoxycarbonyl)carbaminsäure-methylester (26): 2.00 g (4.67 mmol) 7, 3.40 g (23.3 mmol) 8a und 20 ml Benzol (15 h) ergeben nach SC mit Toluol/Essigester (90:10) 1.61 g (60%) tiefblaue, grobe Kristalle mit  $R_f$  = 0.05 und Zers.-P. 188–189.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1776 und 1754  $\text{sh cm}^{-1}$  (C=O); 1707 (C=N), 1599, 1592 und 1562 (C=C), 1293 und 1260 (C–O), 1107 (C=S). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242.5 nm (4.53), 328.5 (4.27). (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 598.5 nm (2.14). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.35 (s; 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.75–7.57 (m; 11H, Aromaten-H), 7.05 (s; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.65–8.29 (m; 4H; Aromaten-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 53.39 (2 C; 2 OCH<sub>3</sub>), 117.35 (1 C; Pyrazol-C-4), 125.03, 127.54 und 127.81 (6 C; Aromaten-C); 127.92 (3 C; Aromaten-C), 128.20 und 128.26 (2 C; Aromaten-C), 128.59 (4 C; Aromaten-C), 129.27 und 129.71 (4 C; Aromaten-C), 130.59, 131.99, 136.96, 138.51 und 143.23 (5 C, 4 s-C, 1 Aromaten-C). 145.54 (1 C; Pyrazol-C-5), 151.29 (1 C; C=N), 155.78 (1 C; Pyrazol-C-3), 167.99 (2 C; 2 C=O), 222.73 (1 C; C=S). – MS (172°C):  $m/z$  (%) = 574 (0.2, M<sup>+</sup>), 542 (4, M<sup>+</sup> – S), 442 [100, M<sup>+</sup> – N(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 428 [4, M<sup>+</sup> –

$N_2(CO_2CH_3)_2$ ], 410 (6, 442 – S), 121 (25,  $C_6H_5CS^+$ ), 103 (4,  $C_6H_5CN^+$ ), 77 (57), 59 (15,  $CO_2CH_3^+$ ).

$C_{33}H_{26}N_4O_4S$  (574.7) Ber. C 68.97 H 4.56 N 9.75 S 5.58  
Gef. C 68.83 H 4.63 N 9.60 S 5.56

Tab. 6. Ortskoordinaten und äquivalente ( $\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j/3$ ) isotrope Temperaturfaktoren der nicht idealisierten Atome von **17a**

Atom	x	y	z	U
S(1)	0.86319(5)	-0.03540(6)	0.30820(5)	0.0494(2)
C(1)	0.7078(2)	-0.1457(2)	0.3008(2)	0.0484(8)
N(1)	0.6276(1)	-0.0952(2)	0.3078(1)	0.0445(6)
N(2)	0.6846(1)	0.0507(1)	0.3184(1)	0.0390(6)
C(2)	0.6937(2)	0.1244(2)	0.2140(1)	0.0382(7)
C(3)	0.8065(2)	0.2567(2)	0.2253(2)	0.0406(7)
C(4)	0.8581(2)	0.3850(2)	0.1777(2)	0.0446(8)
S(2)	0.99817(5)	0.48270(5)	0.22336(5)	0.0520(2)
C(5)	0.9866(2)	0.3524(2)	0.3063(2)	0.0451(8)
C(6)	0.8775(2)	0.2391(2)	0.2987(1)	0.0403(7)
C(7)	0.8055(2)	0.1020(2)	0.3583(1)	0.0388(7)
O(1)	0.6827(2)	-0.2802(2)	0.2869(1)	0.0658(8)
C(8)	0.5631(3)	-0.3670(3)	0.2567(3)	0.092(2)
O(2)	0.5809(1)	0.1376(1)	0.2172(1)	0.0436(5)
C(9)	0.5474(2)	0.2156(3)	0.3093(2)	0.059(1)
C(10)	0.7100(2)	0.0454(2)	0.1034(1)	0.0397(7)
C(11)	0.6068(2)	-0.0482(2)	0.0581(2)	0.0487(8)
C(12)	0.6227(2)	-0.1191(2)	-0.0419(2)	0.059(1)
C(13)	0.7400(2)	-0.0985(2)	-0.0976(2)	0.061(1)
C(14)	0.8426(2)	-0.0073(3)	-0.0540(2)	0.061(1)
C(15)	0.8279(2)	0.0644(2)	0.0458(2)	0.0503(9)
C(16)	0.8148(2)	0.4464(2)	0.0991(2)	0.0480(8)
C(17)	0.7349(2)	0.3641(2)	0.0259(2)	0.059(1)
C(18)	0.6941(2)	0.4237(3)	-0.0459(2)	0.069(1)
C(19)	0.7319(3)	0.5629(3)	-0.0469(2)	0.075(1)
C(20)	0.8124(3)	0.6461(3)	0.0237(3)	0.082(1)
C(21)	0.8545(3)	0.5894(2)	0.0967(2)	0.070(1)
C(22)	1.0892(2)	0.3734(2)	0.3659(2)	0.0480(8)
C(23)	1.1350(2)	0.2732(3)	0.3597(2)	0.060(1)
C(24)	1.2286(2)	0.2896(3)	0.4180(3)	0.076(1)
C(25)	1.2779(3)	0.4070(3)	0.4813(3)	0.086(1)
C(26)	1.2358(3)	0.5090(3)	0.4861(3)	0.089(2)
C(27)	1.1425(2)	0.4936(2)	0.4289(2)	0.065(1)
C(28)	0.7895(2)	0.1132(2)	0.4879(1)	0.0400(7)
C(29)	0.6860(2)	0.1271(2)	0.5503(2)	0.0476(8)
C(30)	0.6736(2)	0.1467(2)	0.6670(2)	0.0556(9)
C(31)	0.7652(2)	0.1531(2)	0.7229(2)	0.0544(9)
C(32)	0.8682(2)	0.1377(3)	0.6616(2)	0.059(1)
C(33)	0.8801(2)	0.1165(2)	0.5458(2)	0.0538(9)

**2,3,4,7-Tetraphenylpyrazolo[3,4-*d*]pyridazin (29)**: Aus 2.00 g (4.67 mmol) **7**, 5.40 g (23.5 mmol) **8c** und 20 ml Xylol (18 h) erhält man nach SC mit Toluol 0.396 g (20%) feine, gelbe Kristalle ( $R_f = 0.03$ ) mit Schmp. 208–208.5 °C (aus Essigester), die mit einem auf anderem Wege bereiteten Präparat<sup>24)</sup> übereinstimmen (Lit.<sup>24)</sup> Schmp. 195 °C, Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 285.5 nm (sh, 4.13), 329 (4.23). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta = 6.74$ – $7.62$  (m; 13H, Aromaten-H), 7.34 (s; 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.76–8.87 (m; 2H, 2 *o*-H von 7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS (182 °C):  $m/z$  (%) = 424 (90, M<sup>+</sup>), 423 (100, M<sup>+</sup> – H), 347 (14, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 320 (18, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CNH), 77 (76).

$C_{29}H_{20}N_4$  (424.5) Ber. C 82.05 H 4.75 N 13.20  
Gef. C 82.12 H 4.75 N 13.21

**1,4,5,7-Tetraphenylthieno[3,4-*d*]pyridazin (31)**

a) Nach 12 h Erhitzen von 0.100 g (0.20 mmol) **15** in 3.0 ml Xylol unter Rückfluß liefert die Trennung durch SC mit Toluol/Essigester (95:5) 29.0 mg (33%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 283–284 °C (Braunfärbung, aus Dichlormethan/*n*-Pentan).

b) 0.700 g (1.58 mmol) **3**, 15.0 g (0.250 mol) 80proz. Hydrazinhydrat-Lösung und 7.0 ml Ethanol rührt man 24 h bei Raumtemp., saugt ab und wäscht mit 40 ml Wasser nach. Der Rückstand wird in 60 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 15 ml versetzt man mit ca. 40 ml *n*-Pentan und überläßt der Kristallisation. Man erhält 0.600 g (86%) gelbe Kristalle mit Zers.-P. 283–284 °C, die mit obigem Material übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230.5 nm (4.57), 253.5 (sh, 4.44), 384 (4.06). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta = 6.83$ – $7.34$  (m; 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.03 (s; 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 126.12$  (2 C; C-4a, -7a), 127.41 und 127.86 (8 C; Aromaten-C), 128.06 und 128.47 (4 C; Aromaten-C), 129.62 und 130.14 (8 C; Aromaten-C), 132.55 (2 C; 2 *p*-C von 1-, 4-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.41 (2 C; 2 *s*-C), 142.43 (2 C; C-5, -7), 155.99 (2 C; C-1, -4). – MS (260 °C):  $m/z$  (%) = 440 (100, M<sup>+</sup>), 407 (15, M<sup>+</sup> – SH), 363 (13, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 121 (14, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 77 (21).

$C_{30}H_{20}N_2S$  (440.6) Ber. C 81.79 H 4.58 N 6.36 S 7.28  
Gef. C 81.56 H 4.64 N 6.56 S 7.30  
Ber. 440.1347 Gef. 440.1356 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von **17a**:  $C_{33}H_{26}N_2O_2S_2$ , Molmasse 546.71, Siemens AED 1-Vierkreisdiffraktometer, Zr-filtrierter Mo-

Tab. 7. Ortskoordinaten und äquivalente ( $\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j/3$ ) isotrope Temperaturfaktoren der nicht idealisierten Atome von **19**

Atom	x	y	z	U
S(1)	0.24994(4)	0.73960(4)	0.36326(3)	0.0480(2)
S(2)	0.48276(4)	0.62703(5)	0.54977(3)	0.0538(2)
O	0.0919(1)	0.6876(1)	0.3262(1)	0.0663(7)
N(1)	0.1542(1)	0.5875(1)	0.4111(1)	0.0461(6)
N(2)	0.2310(1)	0.5857(1)	0.44286(9)	0.0388(6)
N(3)	0.3946(1)	0.5685(2)	0.5695(1)	0.0486(7)
C(1)	0.1513(1)	0.6644(2)	0.3640(1)	0.0484(8)
C(2)	0.2535(1)	0.5512(2)	0.5056(1)	0.0397(7)
C(3)	0.3408(1)	0.5836(2)	0.5171(1)	0.0402(7)
C(4)	0.4496(1)	0.6703(2)	0.4686(1)	0.0426(7)
C(5)	0.3681(1)	0.6398(2)	0.4596(1)	0.0390(7)
C(6)	0.3022(1)	0.6304(2)	0.4025(1)	0.0378(6)
C(7)	0.1993(1)	0.4972(2)	0.5526(1)	0.0426(7)
C(8)	0.1219(1)	0.4551(2)	0.5312(1)	0.0518(8)
C(9)	0.0732(2)	0.4064(2)	0.5785(1)	0.0590(9)
C(10)	0.0997(2)	0.3985(2)	0.6475(1)	0.0577(9)
C(11)	0.1757(2)	0.4392(2)	0.6688(1)	0.0587(9)
C(12)	0.2255(1)	0.4879(2)	0.6220(1)	0.0500(8)
C(13)	0.5048(1)	0.7282(2)	0.4233(1)	0.0448(7)
C(14)	0.5884(2)	0.7009(2)	0.4177(2)	0.063(1)
C(15)	0.6395(2)	0.7552(2)	0.3746(2)	0.078(1)
C(16)	0.6090(2)	0.8366(2)	0.3375(2)	0.071(1)
C(17)	0.5275(2)	0.8658(2)	0.3432(1)	0.066(1)
C(18)	0.4753(2)	0.8122(2)	0.3862(1)	0.0573(9)
C(19)	0.3299(1)	0.5530(2)	0.3484(1)	0.0388(7)
C(20)	0.3700(1)	0.5873(2)	0.2899(1)	0.0511(8)
C(21)	0.3986(2)	0.5180(2)	0.2420(1)	0.0598(9)
C(22)	0.3883(2)	0.4155(2)	0.2512(1)	0.063(1)
C(23)	0.3485(2)	0.3807(2)	0.3088(1)	0.064(1)
C(24)	0.3196(2)	0.4489(2)	0.3577(1)	0.0537(8)

$K_{\alpha}$ -Strahl ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Kristallgröße:  $0.13 \times 0.49 \times 0.50 \text{ mm}$ . Triklin,  $a = 12.037(1)$ ,  $b = 10.656(1)$ ,  $c = 12.002(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 95.45(1)$ ,  $\beta = 78.72(1)$ ,  $\gamma = 115.076(8)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.328 \text{ g/cm}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\mu = 2.2 \text{ cm}^{-1}$ .  $2\Theta$ - $\omega$ -Abtastung von 6251 unabhängigen Reflexen bei  $23^{\circ}\text{C}$ , max.  $(\sin \Theta/\lambda) = 0.649 \text{ \AA}^{-1}$ , davon beobachtet  $[F_o \geq 4\sigma(F_o)]$  4861, Schwankung der Standardreflexe  $< 4\%$ , Absorptionskorrektur (1.030–1.134). Strukturlösung durch Direkte Methoden, Strukturverfeinerung in zwei Blöcken (SHELX-76<sup>25</sup>), alle S-, O-, N- und C-Atome anisotrop, Verfeinerung der Phenyl-H-Atome nach dem Reitermodell und der Methyl-H-Atome als idealisierte starre Gruppen (C–H 0.95  $\text{\AA}$ ) mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für jede Gruppe,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.063$ ,  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0004 F_o^2]^{-1}$ , 364 Parameter, maximale Restelektronendichte  $0.34 \text{ e/\AA}^3$ . Koordinaten der nicht idealisierten Atome in Tab. 6 mit Beschriftung nach Abb. 1<sup>26</sup>. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt.

**Röntgenstrukturanalyse von 19:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$ , Molmasse 425.53, Siemens AED 1-Vierkreisdiffraktometer, Zr-filtrierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahl ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Kristallgröße:  $0.26 \times 0.35 \times 0.64 \text{ mm}$ . Monoklin,  $a = 15.934(4)$ ,  $b = 13.055(2)$ ,  $c = 19.259(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.98(3)^{\circ}$ ,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.412 \text{ g/cm}^3$ , Raumgruppe  $C2/c$ ,  $\mu = 2.7 \text{ cm}^{-1}$ .  $2\Theta$ - $\omega$ -Abtastung von 3523 unabhängigen Intensitäten bei  $23^{\circ}\text{C}$ , max.  $(\sin \Theta/\lambda) = 0.594 \text{ \AA}^{-1}$ , davon beobachtet  $[F_o \geq 4\sigma(F_o)]$  2735, Schwankungen der Standardreflexe  $< 2\%$ , keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Strukturverfeinerung nach der Vollmatrixmethode (SHELX-76<sup>25</sup>), alle S-, O-, N- und C-Atome anisotrop, Verfeinerung der H-Atome nach dem Reitermodell (C–H 0.95  $\text{\AA}$ ) mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor,  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.050$ ,  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0004 F_o^2]^{-1}$ , 272 Parameter, maximale Restelektronendichte  $0.24 \text{ e/\AA}^3$ . Koordinaten der nicht idealisierten Atome in Tab. 7 mit Beschriftung nach Abb. 2<sup>26</sup>. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 4 und 5 zusammengefaßt.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 20850-89-9 / 2: 1087-09-8 / 3: 40953-25-1 / 4: 23386-93-8 / 5: 3815-83-6 / 6: 18239-47-9 / 7: 110315-30-5 / 8a: 2446-84-6 / 8b: 1972-28-7 / 8c: 870-50-8 / 11: 110315-33-8 / 15: 110315-34-9 / 17a: 110315-31-6 / 17b: 110315-32-7 / 18: 61164-97-4 / 19: 110315-

35-0 / 20: 110315-36-1 / 25: 110315-37-2 / 26: 110315-38-3 / 29: 59349-08-5 / 31: 110315-39-4 / DL-2-Anilino-2-phenyllessigsäure: 73012-77-8

- <sup>1</sup>) Übersicht: M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 139; C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **33** (1977) 3203; W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *ibid.* **41** (1985) 2239.
- <sup>2</sup>) H. Gotthardt, F. Reiter, R. Gleiter, R. Bartezko, *Chem. Ber.* **112** (1979) 260.
- <sup>3</sup>) H. Gotthardt, F. Reiter, *Chem. Ber.* **112** (1979) 266.
- <sup>4</sup>) H. Gotthardt, F.-R. Böhm, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1796.
- <sup>5</sup>) H. Gotthardt, F.-R. Böhm, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3158.
- <sup>6</sup>) M. P. Cava, G. E. M. Husbands, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3952.
- <sup>7</sup>) K. T. Potts, D. McKeough, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2750; **96** (1974) 4268.
- <sup>8</sup>) H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 740.
- <sup>9</sup>) H. Gotthardt, W. Pflaumbaum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1017.
- <sup>10</sup>) R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Chem. Ber.* **101** (1968) 536.
- <sup>11</sup>) K. T. Potts, D. McKeough, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4276.
- <sup>12</sup>) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 57.
- <sup>13</sup>) I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979.
- <sup>14</sup>) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- <sup>15</sup>) H. Staudinger, R. Endle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50** (1917) 1042.
- <sup>16</sup>) P. A. McCallum, H. M. N. H. Irving, A. T. Hutton, L. R. Nasimbeni, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 1626.
- <sup>17</sup>) F. W. Nader, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 1369.
- <sup>18</sup>) W. T. Flowers, S. F. Moss, J. F. Robinson, D. R. Taylor, A. E. Tipping, M. J. Halley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 149.
- <sup>19</sup>) J. L. McVicar, M. F. Mackay, M. Davis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1332.
- <sup>20</sup>) W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- <sup>21</sup>) *Dissertation*, C. M. Weissshuhn, Univ. München 1977.
- <sup>22</sup>) W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307.
- <sup>23</sup>) A. S. Shawali, A. O. Abdelhamid, *J. Heterocycl. Chem.* **13** (1976) 989.
- <sup>24</sup>) A. S. Shawali, *J. Heterocycl. Chem.* **14** (1977) 375.
- <sup>25</sup>) G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Univ. Cambridge 1976.
- <sup>26</sup>) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52665, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[188/87]