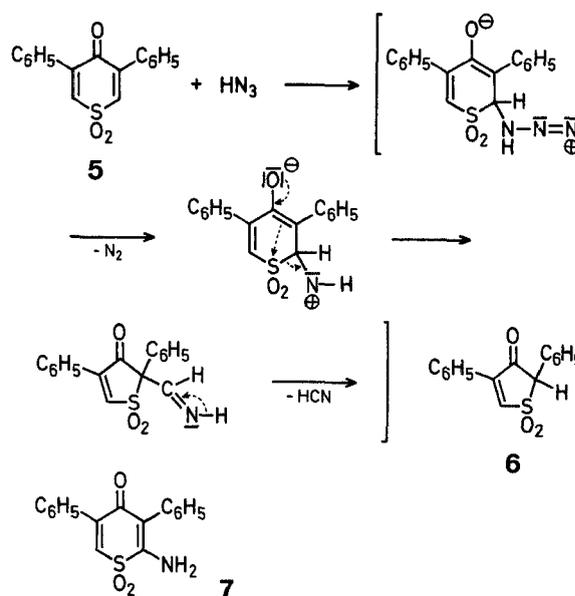


Unter den gleichen Reaktionsbedingungen beobachtet man bei 3,5-Diphenyl-4-oxo-4*H*-thiapyran-1,1-dioxid (**5**) eine interessante Ringverengung. Infolge sterischer Hinderung durch die beiden Phenyl-Gruppen in 3,5-Stellung wird nicht die Carbonyl-Gruppe sondern das C-2-Atom von der Stickstoffwasserstoffsäure angegriffen. Unter Eliminierung von Stickstoff, Ringverengung und nachfolgender Abspaltung von Cyanwasserstoff<sup>5</sup> entsteht 2,4-Diphenyl-3-oxo-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**6**).



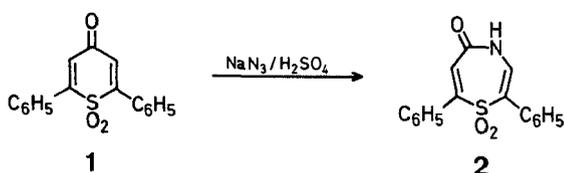
### Ringerweiterung und Ringverengung von phenyl-substituierten 4-Oxothiapyran- bzw. 4-Oxo-2,3-dihydrothiapyran-1,1-dioxiden bei der Schmidt-Reaktion

Walter RIED\*, Hubert BOPP<sup>1</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main

Die Reaktion von cyclischen Ketonen mit Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von Lactamen ist unter dem Namen „Schmidt-Reaktion“ bekannt<sup>2</sup>. Die erfolgreiche Durchführung dieser Reaktion bei Chinonen unter Bildung von ringerweiterten Azepindionen<sup>3</sup> veranlaßte die Überprüfung am Ringsystem des 4-Oxo-4*H*-thiapyran-1,1-dioxids.

Bei der Reaktion des unsubstituierten 4-Oxo-4*H*-thiapyran-1,1-dioxids (Thia-4-pyron-1,1-dioxid) mit Stickstoffwasserstoffsäure läßt sich, im Gegensatz zur Reaktion des *p*-Benzoquinons<sup>4</sup>, kein Reaktionsprodukt isolieren. Aus 2,6-Diphenyl-4-oxo-4*H*-thiapyran-1,1-dioxid (**1**) erhält man jedoch unter den gleichen Bedingungen in guter Ausbeute 2,7-Diphenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-thiazepin-1,1-dioxid (**2**), und im Fall des 2,3-Dihydro-Derivates (**3**) entsteht von den beiden möglichen Isomeren **4** und **4'** ausschließlich 2,7-Diphenyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-thiazepin-1,1-dioxid (**4**).



Verbindung **6** wird in 30%iger Ausbeute isoliert. Als Nebenprodukt fällt in geringer Menge 2-Amino-3,5-diphenyl-4-oxo-4*H*-thiapyran-1,1-dioxid (**7**) an. Die Anwendung der Schmidt-Reaktion auf 3,5-Diphenyl-4-oxo-2,3-dihydro-4*H*-thiapyran-1,1-dioxid (analog **3**) führt zu keinem isolierbaren Produkt.

#### 2,6-Diphenyl-4-oxo-2,3-dihydro-4*H*-thiapyran-1,1-dioxid (**3**):

2,6-Diphenyl-4-oxo-4*H*-thiapyran-1,1-dioxid<sup>6</sup> (**1**; 2.96 g, 0.01 mol) wird in Aceton (100 ml) in Gegenwart von 10%iger Palladium-Kohle (500 mg) 20 min bei 25° hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Solvens am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: Ausbeute: 2.4 g (81%); farblose Nadeln, F: 140°.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S ber. C 68.44 H 4.73  
(298.3) gef. 68.56 4.71

I.R. (KBr): ν<sub>max</sub> = 1670 (C=O); 1570 (C=C); 1300, 1120 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 7.42 (s, 10 H<sub>arom</sub>); 6.45 (s, 1 H<sub>olefin</sub>); 4.87 (dd, 1H, J<sub>AX</sub> = 3 Hz, J<sub>BX</sub> = 13 Hz); 2.9–4.1 ppm (m, 2H, CH<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> = 17 Hz).

**3,5-Diphenyl-4-oxo-2,3-dihydro-4H-thiapyran-1,1-dioxid:**

Herstellung analog **3** aus 3,5-Diphenyl-4-oxo-4H-thiapyran-1,1-dioxid<sup>7</sup> (**5**; 2.96 g, 0.01 mol); Ausbeute: 2.2 g (74%); farblose Nadeln aus Ethanol, F: 168°.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S ber. C 68.44 H 4.73  
(298.3) gef. 68.28 4.64

I.R. (KBr):  $\nu_{\max}$  = 1690 (C=O); 1580 (C=C); 1285, 1115 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 7.4 (s, 10H<sub>arom</sub>); 7.2 (s, 1H<sub>olefin</sub>); 4.7 (dd, 1H, J<sub>AX</sub> = 4 Hz, J<sub>BX</sub> = 13 Hz); 3.5–4.3 ppm (m, 2H, CH<sub>2</sub>, J<sub>AB</sub> = 15 Hz).

**Schmidt-Reaktion der Verbindungen 1, 3 und 5; allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Das cyclische Sulfon **1**, **3**, bzw. **5** (0.01 mol) wird in konz. Schwefelsäure (30 ml) gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren gibt man während 30 min portionsweise Natriumazid (1 g, 0.015 mol) zu. Man rührt noch 30 min bei 0° und über Nacht bei 25°. Die Lösung wird auf Eis/Wasser gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert. Im Fall von **5** wird die Reaktion im Dunkeln durchgeführt (Umwickeln des Kolbens mit Aluminium-Folie).

2,7-Diphenyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,4-thiazepin-1,1-dioxid (**2**): aus **1** (2.96 g, 0.01 mol); Ausbeute: 1.8 g (58%); aus Ethanol/Chloroform goldgelbe Nadeln, F: 244°.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S ber. C 65.58 H 4.20 N 4.49  
(311.3) gef. 65.80 3.98 4.39

I.R. (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3260 (NH); 1670 (C=O); 1610 (C=C); 1285, 1105 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (DMSO/Hexamethyldisiloxan):  $\delta$  = 11.4 (bs, 1H, NH); 7.4 (s, 10H<sub>arom</sub>); 7.1 (d, 1H<sub>olefin</sub>, J = 5 Hz); 6.86 ppm (s, 1H<sub>olefin</sub>).

2,7-Diphenyl-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,4-thiazepin-1,1-dioxid (**4**): aus **3** (2.98 g, 0.01 mol); Ausbeute: 2 g (64%); aus Ethanol/Aceton farblose Kristalle, F: 291°.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S ber. C 65.16 H 4.82 N 4.46  
(313.4) gef. 64.87 4.71 4.60

I.R. (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3310 (NH); 1670 (C=O); 1600 (C=C); 1290, 1105 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (DMSO/CDCl<sub>3</sub>/Hexamethyldisiloxan):  $\delta$  = 8.65 (bs, 1H, NH); 7.35 (s, 10H<sub>arom</sub>); 6.67 (s, 1H<sub>olefin</sub>); 4.92 (m, 1H, H-2, J<sub>AX</sub> + J<sub>BX</sub> = 13 Hz); 3.8–4.05 ppm (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

2,4-Diphenyl-3-oxo-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**6**) und 2-Amino-3,5-diphenyl-4-oxo-4H-thiapyran-1,1-dioxid (**7**): aus **5** (2.96 g, 0.01 mol). Das erhaltene Produktgemisch **6** + **7** wird durch Säulen-Chromatographie an Kieselgel getrennt (Elution mit Benzol/Ethylacetat 10+1).

Hauptprodukt **6**; Ausbeute: 850 mg (30%); aus Ethanol farblose Nadeln, F: 174°.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S ber. C 67.59 H 4.25  
(284.3) gef. 67.47 4.16

M.S.: m/e = 284.0504 (M<sup>+</sup>, 100%), 220.0880 (M<sup>+</sup> – SO<sub>2</sub>, 91%).

I.R. (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3075 (C=C); 1720 (C=O); 1300, 1130 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 7.82 (s, 1H<sub>olefin</sub>); 7.2–7.7 (m, 10H<sub>arom</sub>); 5.05 ppm (s, 1H, H-2).

<sup>13</sup>C-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 71.38 (C-2); 191.2 (C-3); 145.97 (C-4); 143.38 (C-5); 127.56–131.79 ppm (C<sub>arom</sub>).

Nebenprodukt **7**; Ausbeute: 85 mg (3%); aus Ethanol rote Kristalle, F: 185°.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>S ber. C 65.58 H 4.20 N 4.49  
(311.3) gef. 65.81 4.18 4.63

I.R. (KBr):  $\nu_{\max}$  = 3460, 3350 (NH<sub>2</sub>); 1660 (C=O); 1620 (C=C); 1590 (NH<sub>2</sub>); 1260, 1110 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/Hexamethyldisiloxan):  $\delta$  = 7.2–7.55 (m, 10H<sub>arom</sub> + 1H<sub>olefin</sub>); 4.6 ppm (s, 2H, NH<sub>2</sub>).

Eingang: 16. September 1977

\* Korrespondenzautor.

<sup>1</sup> H. Bopp, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Frankfurt/M., 1978.

<sup>2</sup> P. A. S. Smith, in: *Molecular Rearrangements*, Vol. 1, P. de Mayo, ed., John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 507–526. G. I. Koldobskii, G. F. Tereshchenko, E. S. Gerasimova, L. I. Bagel, *Uspekhi Khimii* **40**, 1790 (1971); *Russian Chem. Rev.* **40**, 335 (1971).

<sup>3</sup> D. Misiti, H. W. Moore, K. Folkers, *Tetrahedron* **22**, 1201 (1966).

R. W. Rickards, R. M. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2361. G. R. Bedford, G. Jones, B. R. Webster, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2367.

<sup>4</sup> H. W. Moore, H. R. Shelden, D. F. Shellhamer, *J. Org. Chem.* **34**, 1999 (1969).

<sup>5</sup> Der Cyanwasserstoff-Nachweis erfolgte qualitativ mit einem Hand-Gasspürgerät der Firma Drägerwerke Lübeck.

<sup>6</sup> F. Arndt, P. Nachwey, J. Pusch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 1633 (1925).

<sup>7</sup> L. A. Paquette, L. D. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 807 (1968).

<sup>8</sup> W. Ried, H. Bopp, *Angew. Chem.* **89**, 659 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 653 (1977).

<sup>9</sup> Die isomere Verbindung, 2,5-Diphenyl-3-oxo-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid, ist beschrieben: K. Buggle, E. M. Philbin, N. D. Ryan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2630.