

Umsetzung von substituierten Hydrazonen mit Thionylchlorid und Sulfurylchlorid

Herbert Meier*, Georg Trickes, Elisabeth Laping und Ursula Merkle

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 27. März 1979

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Acetylhydrazone **2**, Ethoxycarbonylhydrazone **3**, *p*-Tolylsulfonylhydrazone **4** oder Semicarbazone **5** führt zu den 1,2,3-Thiadiazolen **6a–o**. Sulfurylchlorid dient dagegen lediglich als Chlorüberträger; Schwefel wird nicht eingebaut. Für die neu auf diesen Wegen synthetisierten 1,2,3-Thiadiazole **6g–o** wird eine eingehende spektroskopische Charakterisierung durchgeführt.

Reaction of Substituted Hydrazones with Thionyl Chloride and Sulfuryl Chloride

Treatment of acetylhydrazones **2**, ethoxycarbonylhydrazones **3**, *p*-tolylsulfonylhydrazones **4** or semicarbazones **5** with thionyl chloride leads to the 1,2,3-thiadiazoles **6a–o**. Sulfuryl chloride on the other hand accomplishes the transfer of chlorine without incorporating a sulfur atom. The new synthesized 1,2,3-thiadiazoles **6g–o** are characterized in detail by spectroscopic methods.

Die aus Carbonylverbindungen **1** leicht zugänglichen *N*-substituierten Hydrazone **2–5** sind gegen Schwefeldioxid oder schweflige Säure weitgehend stabil. Bei längerer Einwirkung kommt allenfalls eine langsame Hydrolyse in Gang. Mit Thionylchlorid reagieren sie dagegen unter Ringschluß zu 1,2,3-Thiadiazolen **6**.

Welche Abgangsgruppe R^3 sich dabei am besten bewährt, hängt vom jeweiligen System ab. Als Beispiel sei hier die Synthese von 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (**6a**) angeführt: Ausbeute aus **2a** 35%, aus **3a** 64%¹⁾, aus **4a** 81% und aus **5a** 90%.

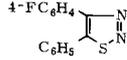
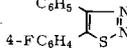
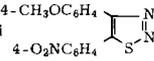
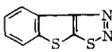
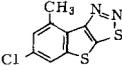
Da 1,2,3-Thiadiazole interessante Substrate für Cycloeliminierungsreaktionen darstellen und aus ihnen z. B. zahlreiche andere Heterocyklen (5-, 6-, 7-Ringe mit ein bis vier Schwefelatomen), Thioketene und Alkine zugänglich sind^{3–7)}, spielen diese Synthesemethoden eine wichtige Rolle. In Tab. 1 sind einige neue Beispiele zusammengefaßt.

Ein besonderer Vorzug dieser Methode ist die große Anwendungsbreite. Die Ausgangsverbindungen **1** (Ketone, Aldehyde) müssen wenigstens eine α -ständige Methylene- oder Methylgruppe besitzen.

Einschränkungen können allerdings durch sterische Effekte gegeben sein. Das trifft zunächst auf Ketone zu, deren substituierte Hydrazone **2–5** nicht oder sehr schlecht zugänglich sind. So läßt sich aus 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexanon mit Tosylhydrazid kein Tosylhydrazon und mit Semicarbazid kein Semicarbazon erzeugen. Zur Darstellung von 4,5-Di-*tert*-butyl-1,2,3-thiadiazol kann man allerdings den Weg über die Tosylierung des unsubstituierten Hydrazons gehen¹⁰⁾.

Bei (\pm)-Campher ist sowohl das Tosylhydrazon wie das Semicarbazon zugänglich. Die Ringschlußreaktion mit Thionylchlorid zum entsprechenden 1,2,3-Thiadiazol versagt jedoch. Aus

Tab. 1. Synthese von 1,2,3-Thiadiazolen **6b–o**

1,2,3-Thiadiazol 6	Ausgangsverb.	Ausb. (%)	Schmp. bzw. Sdp./Torr (°C)
b 	5b	49	53
c 	4c	22 ⁸⁾	42–46/10 ⁻²
	2c	—	—
d 	4d	92 ⁸⁾	51–55/10 ⁻²
	5d	72	—
	2d	—	—
e 	4e	98 ⁸⁾	77–82/10 ⁻²
	5e	70	—
f 	4f	72	94
	5f	75	—
g 	4g	62	106
h 	4h	87	84
	5h	—	—
i 	4i	75 ⁸⁾	136
	5i	44	—
j 	4j	8	97
k 	4k	64	34
l 	4l	52	65
	5l	70	—
m 	4m	85	84
n 	5n	51	90
o 	5o	84 ⁹⁾	134

Der Einfluß von funktionellen Gruppen in den Benzolkernen ist gering. Von entscheidender Bedeutung ist dagegen die Anellierung von Fünfringen. Bei **6c**, **j**, **n** und **o** ist die Differenz $\delta(\text{C-4}) - \delta(\text{C-5})$ rund 17 ppm; bei den acht übrigen 1,2,3-Thiadiazolen dagegen 6–10 ppm.

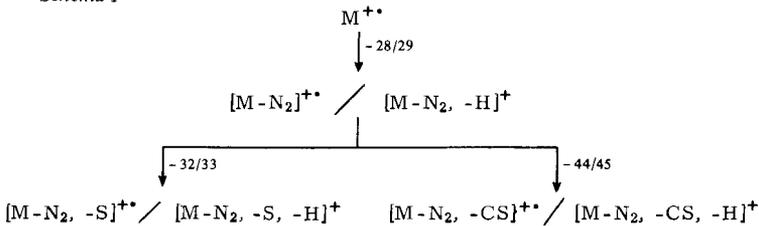
Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der 1,2,3-Thiadiazole **6** in CDCl_3 (δ -Werte bez. auf TMS als int. Standard*)

	$^1\text{H-NMR}$ $\text{C}_{\text{aliph.}}-\text{H}$	$\text{C}_{\text{heterocycl.}}$		$^{13}\text{C-NMR}$	$\text{C}_{\text{aliph.}}$
		C-4	C-5		
6f	—	157.5	150.9	—	
g	—	156.2	150.4	—	
h	—	156.9	149.4	—	
i	3.81 (s, 3 H)	158.2	148.1	55.2	
c	3.3–2.5 (m, 6 H)	172.2	155.4	30.2, 25.6, 24.5	
e	3.4–3.0 (m, 4 H); 2.0–1.3 (m, 8 H)	161.2	150.6	30.6, 29.3, 25.3, 24.6, 24.6, 22.3	
j	3.98 (s, 2 H)	171.5	154.3	31.8	
k	3.3–2.9 (m, 4 H)	157.8	147.2	27.8, 20.8	
l	3.1–1.6 (m, 6 H)	159.1	150.6	33.3, 28.5, 23.5	
m	3.3–1.6 (m, 8 H)	159.0	152.9	31.9, 29.7, 24.4, 23.9	
n	—	165.0	147.5	—	
o	3.06 (m, 3 H)	165.1	147.6	20.1	

*) Die Signale der aromatischen H- und C-Atome liegen im normalen Bereich.

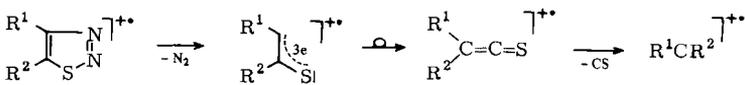
Beim *massenspektrometrischen* Zerfall der 1,2,3-Thiadiazole **6** beobachtet man unabhängig von individuellen Fragmentierungen die in Schema 1 dargestellten Prozesse.

Schema 1



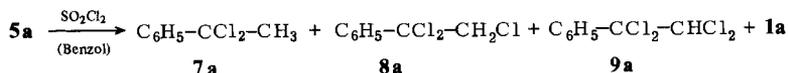
Nach der einleitenden Stickstoff-Eliminierung wird im linken Zweig Schwefel abgespalten, wobei sich Alkin-Ionen bilden. Im rechten Zweig setzt die CS-Eliminierung eine Umlagerung der Fragment-Ionen $\text{M-N}_2^{+\bullet}$ bzw. $\text{M-N}_2\text{-H}^+$ zu Thioketen-Radikal-Ionen voraus^{1,2)} (Schema 2).

Schema 2



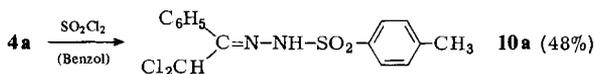
Im Gegensatz zum Thionylchlorid beobachtet man mit Sulfurylchlorid keine Ringschlußreaktionen (zu 1,2,3-Thiadiazol-1-oxiden). SO_2Cl_2 wirkt vielmehr als Chlorüberträger. Die Semi-

carbazono-Gruppe von **5a** spaltet sich dabei ab, und man erhält vor allem di-, tri- und tetrachlorierte Ethylbenzole.



Der Chlorierungsgrad hängt vom Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten ab. Bei 6-molarem Überschuß an Sulfurylchlorid wurde gaschromatographisch das Produktverhältnis **7a:8a:9a:1a** = 25:21:22:16 gefunden.

Beim *p*-Tolylsulfonylhydrazon **4a** ist unter denselben Reaktionsbedingungen die CN-Doppelbindung wesentlich stabiler. Mit Sulfurylchlorid erhält man neben wenig *p*-Toluolsulfonylchlorid vor allem das in der Methylgruppe chlorierte Hydrazon **10a**.



Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 21, KBr-Preßlinge oder in direkter Phase. — UV-Spektren: Beckman-Acta VII in Ethanol oder Cyclohexan. — ¹H-NMR-Spektren: WH 90 und HFX 90 der Firma Bruker, CDCl₃, TMS als interner Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: WP 80 (20.115 MHz) und HFX 90 (22.63 MHz) der Firma Bruker, CDCl₃ als Solvens und Standard mit δ = 76.999 gegenüber TMS. — Massenspektren: MS 9 der Firma AEI und MAT 711 A der Firma Varian, Direkteinlaßsystem, 70 eV Ionisierungsenergie.

Ausgangsverbindungen

Acetophenon (**1a**), Phenylacetaldehyd (**1b**), Cyclopentanon (**1c**), Cyclohexanon (**1d**), Cyclooctanon (**1e**), 1,2-Diphenyl-1-ethanon (**1f**), 1-Indanon (**1j**), 1-Tetralon (**1k**), 6-Chlor-4-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**1o**)¹³⁾, (±)-Campher und Cyclobutanon sind im Handel erhältlich.

2-(4-Fluorphenyl)-1-phenyl-1-ethanon (**1h**) wurde nach Lit.¹⁴⁾ hergestellt und aus Petrolether (60–90°C) umkristallisiert. Schmp. 114°C (Lit.¹⁴⁾ 111°C aus Ethanol).

6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-benzocyclohepten-5-on (**1l**) und 5,6,7,8,9,10-Hexahydrobenzocycloocten-5-on (**1m**) wurden durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierungen erhalten^{15–17)}.

Das ganz überwiegend in der Ketoform vorliegende Benzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on (**1n**) ist aus 2-Mercaptobenzoessäure zugänglich¹⁸⁾.

2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexanon und 3,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-on wurden nach Lit.¹⁰⁾ bzw.¹⁹⁾ synthetisiert.

1-(4-Fluorphenyl)-2-phenyl-1-ethanon (1g): Zu 20 ml Fluorbenzol und 4.0 g wasserfreiem AlCl₃ (0.03 mol) läßt man unter kräftigem Rühren 3.1 g (0.02 mol) Phenyllessigsäurechlorid zutropfen. Die Temperatur wird dabei ca. 2 h auf 30°C gehalten. Anschließend erwärmt man noch 3 h auf 50–60°C und gießt die Reaktionsmischung auf zerstoßenes Eis. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden gründlich mit Wasser, 2proz. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer verbleibt ein fester Rückstand, der aus Petrolether (60–90°C) umkristallisiert wird. Ausb. 3.65 g (86%), Schmp. 86°C (Lit.²⁰⁾ 86°C).

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1-ethanon (1i): Zu 50 ml Anisol und 8.5 g wasserfreiem AlCl₃ (0.064 mol) läßt man unter kräftigem Rühren 10.0 g (0.05 mol) 4-Nitrophenyllessig-

säurechlorid zutropfen. Die Temperatur sollte dabei 30°C nicht übersteigen. Anschließend erwärmt man 5 h auf 50°C und gießt die Reaktionsmischung auf 100 g zerstoßenes Eis. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, NaHCO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer verbleibt ein fester Rückstand, der aus Petrolether (60–90°C)/Ether (3 : 1) umkristallisiert wird. Ausb. 11.8 g (87%), Schmp. 116–117°C (Lit.²¹⁾ 114°C).

1-Phenyl-1-ethanon-acetylhydrazon (2a): Zu 12.0 g (0.10 mol) 1-Phenyl-1-ethanon (Acetophenon) (**1a**) gibt man 3.7 g (50 mmol) frisch umkristallisiertes Acetylhydrazin und schüttelt 3 h bei Raumtemp. Danach versetzt man mit ca. 10 ml Methanol und beläßt den Ansatz über Nacht in der Schüttelapparatur. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol können 5.7 g (65%, bez. auf Acetylhydrazin) farblose Kristalle von **2a** isoliert werden. Schmp. 134°C.

C₁₀H₁₂N₂O (176.2) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90 O 9.08
Gef. C 68.10 H 6.96 N 15.98 O 8.96

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der p-Tolylsulfonylhydrazone 4: 50 mmol p-Tolylsulfonylhydrazid werden in 50 ml absol. Ethanol mit 50 mmol Carbonylverbindung **1** versetzt. Nach ca. 3 h Kochen unter Rückfluß läßt man die Tolylsulfonylhydrazone in der Kälte auskristallisieren. (Gegebenenfalls können sie aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert werden.) **4a**²², **4c**², **4d**², **4e**², **4f**²², **4g**²², Cyclobutanon-tosylhydrazon²³) und 3,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-on-tosylhydrazon²⁴) wurden durch Vergleich mit den Daten authentischer Präparate identifiziert.

1-(4-Fluorphenyl)-2-phenyl-1-ethanon-p-tolylsulfonylhydrazon (4g): Ausb. 77%, farblose Kristalle, Schmp. 141°C (aus Ethanol).

C₂₁H₁₉FN₂O₂S (382.5) Ber. C 65.95 H 5.01 N 7.33 S 8.38
Gef. C 66.05 H 5.09 N 7.40 S 8.11

2-(4-Fluorphenyl)-1-phenyl-1-ethanon-p-tolylsulfonylhydrazon (4h): Ausb. 95%, farblose Kristalle, Schmp. 139°C (aus Ethanol).

C₂₁H₁₉FN₂O₂S (382.5) Ber. C 65.95 H 5.01 N 7.33 S 8.38
Gef. C 66.18 H 4.91 N 7.35 S 8.08

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1-ethanon-p-tolylsulfonylhydrazon (4i): Ausb. 80%, gelbe Kristalle, Schmp. 155°C (aus Ethanol).

C₂₂H₂₁N₃O₅S (439.5) Ber. C 60.12 H 4.82 N 9.56 O 18.20 S 7.30
Gef. C 60.40 H 4.71 N 9.39 O 18.05 S 7.45

1-Indanon-p-tolylsulfonylhydrazon (4j): Ausb. 89%, farblose Kristalle, Schmp. 195°C (aus Ethanol).

C₁₆H₁₆N₂O₂S (300.4) Ber. C 63.97 H 5.37 N 9.33 O 10.66 S 10.67
Gef. C 64.10 H 5.50 N 9.49 O 10.31 S 10.60

1-Tetralon-p-tolylsulfonylhydrazon (4k): Ausb. 86%, farblose Kristalle, Schmp. 176°C (aus Ethanol).

C₁₇H₁₈N₂O₂S (314.4) Ber. C 64.94 H 5.77 N 8.91 O 10.18 S 10.20
Gef. C 64.75 H 6.00 N 9.05 O 10.15 S 10.05

6,7,8,9-Tetrahydro-5H-benzocyclohepten-5-on-p-tolylsulfonylhydrazon (4l): Ausb. 84%, farblose Kristalle, Schmp. 152°C (aus Ethanol).

C₁₈H₂₀N₂O₂S (328.4) Ber. C 65.83 H 6.14 N 8.53 O 9.74 S 9.76
Gef. C 65.39 H 6.29 N 8.68 O 9.54 S 10.10

5,6,7,8,9,10-Hexahydrobenzocycloocten-5-on-*p*-tolylsulfonylhydrazon (**4m**): Ausb. 80%, farblose Kristalle, Schmp. 159°C (aus Ethanol).

$C_{19}H_{22}N_2O_2S$ (342.5) Ber. C 66.63 H 6.47 N 8.18 O 9.36 S 9.36
Gef. C 66.85 H 6.19 N 8.35 O 9.01 S 9.60

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Semicarbazone 5: 6.7 g (60 mmol) Semicarbazidhydrochlorid werden mit 6.7 g (80 mmol) wasserfreiem Natriumacetat und in 50 ml Ethanol aufgekocht. Das ausgefallene Natriumchlorid wird von der heißen Lösung abfiltriert. Zum Filtrat gibt man 50 mmol Carbonylverbindung **1** und erhitzt 30 min bis 2 h unter Rückfluß. Beim sterisch behinderten Keton **1o** empfiehlt sich ein Zusatz von 5 ml Eisessig. Anschließend versetzt man in der Hitze mit soviel Wasser, daß eine schwache Trübung auftritt. Die in der Kälte ausgefallenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol bzw. Ethanol umkristallisiert. Mit Ausnahme der gelb gefärbten Verbindung **5i** sind die Produkte farblos. Der rosa Farbstich von **5n** und **5o** kann durch Behandeln mit Aktivkohle entfernt werden. **5a**²⁵), **5b**²⁶), **5d**²⁷), **5e**²⁷), **5f**²⁸), **5l**²⁹) und **5n**³⁰) wurden durch Vergleich mit den Daten authentischer Proben identifiziert.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-(4-nitrophenyl)-1-ethanon-semicarbazon (**5i**): Ausb. 63%, gelbe Kristalle, Schmp. 194°C (aus Ethanol).

$C_{16}H_{16}N_4O_4$ (328.3) Ber. C 58.53 H 4.91 N 17.06 O 19.50
Gef. C 58.40 H 5.02 N 17.26 O 19.32

6-Chlor-4-methylbenzo[*b*]thiophen-3(2*H*)-on-semicarbazon (**5o**): Ausb. 72%, farblose Kristalle, Schmp. 253°C (aus Ethanol).

$C_{10}H_{10}ClN_3OS$ (255.6) Ber. C 46.95 H 3.94 Cl 13.87 N 16.44 O 6.26 S 12.54
Gef. C 46.64 H 4.13 Cl 13.59 N 16.70 O 6.15 S 12.79

3,5-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7-on-semicarbazon: Ausb. 92%, farblose Kristalle, Schmp. 232°C (aus Ethanol).

$C_{11}H_{13}N_3O$ (203.2) Ber. C 65.01 H 6.45 N 20.68 O 7.86
Gef. C 64.74 H 6.55 N 20.81 O 7.90

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 1,2,3-Thiadiazole 6: 10 mmol substituiertes Hydrazon **2**, **3**, **4** oder **5** werden unter Rühren langsam in ca. 20 ml frisch destilliertes Thionylchlorid eingebracht. Nach anfänglichem Kühlen setzt man die Reaktion bei Raumtemp. fort, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Bei **4g, h, i** kann man am Ende die Umsetzung durch Erwärmen auf 50°C beschleunigen. Höhere Temperaturen wirken sich ungünstig auf die Ausbeute aus. Das überschüssige Thionylchlorid und die anderen flüchtigen Anteile werden im Rotationsverdampfer entfernt. Den Rückstand chromatographiert man an ca. 150 g Kieselgel mit Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1) als Laufmittel. (Bei **6i** empfiehlt sich reines Benzol.) Die erste Fraktion wird verworfen. Sie fällt in sehr geringer Menge an. Eine Ausnahme bilden allerdings die Umsetzungen der *p*-Tolylsulfonylhydrazone **4**. Hier wird als erste Fraktion das abgespaltene *p*-Toluolsulfonylchlorid isoliert. (Es kann auch vor der Chromatographie durch Ausschütteln mit Kalilauge entfernt werden.) Die dann folgende Hauptfraktion besteht aus dem 1,2,3-Thiadiazol, das zur weiteren Reinigung umkristallisiert wird. Die flüssigen Verbindungen **6c, d, e** werden i. Hochvak. destilliert (vgl. Tab. 1). Die nach der Chromatographie anfallenden Rohprodukte sind meist schon sehr rein. Eine Ausnahme bildet **6j**, bei dem eine zweite Chromatographie an einer Aluminiumoxid-Säule (50 g, Aktivitätsstufe I) mit Petrolether (60–90°C)/Benzol (1:1) notwendig ist. Bis auf die gelbe Verbindung **6i** sind die neu erhaltenen 1,2,3-Thiadiazole

farblos. Beim Stehenlassen am Licht färben sie sich jedoch zum Teil sehr schnell. Die rosa Tönung von **6n** und **6o** kann man durch Behandlung mit Aktivkohle weitgehend entfernen. **6a**¹⁾, **6b**³¹⁾, **6c**²⁾, **6d**²⁾, **6e**²⁾ und **6f**¹⁾ wurden durch Vergleich mit den Daten authentischer Proben identifiziert.

4-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-1,2,3-thiadiazol (**6g**): Ausb. aus **4g** 62%, farblose Kristalle³²⁾, Schmp. 106°C (aus Ethanol). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 304 \text{ nm}$ (3.25). – MS (70 eV): $m/e = 256$ (7%, M^+); 228 (100%); 196 (26%); 183 (47%).

$C_{14}H_9FN_2S$ (256.3) Ber. C 65.61 H 3.54 F 7.41 N 10.93 S 12.51
Gef. C 65.63 H 3.51 F 7.55 N 10.60 S 12.71

5-(4-Fluorphenyl)-4-phenyl-1,2,3-thiadiazol (**6h**): Ausb. aus **4h** 87%, farblose Kristalle³²⁾, Schmp. 84°C (aus Ethanol). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 303 \text{ nm}$ (3.31). – MS (70 eV): $m/e = 256$ (6%, M^+); 228 (100%); 196 (26%); 183 (46%).

$C_{14}H_9FN_2S$ (256.3) Ber. C 65.61 H 3.54 F 7.41 N 10.93 S 12.51
Gef. C 65.90 H 3.61 F 7.15 N 10.64 S 12.70

4-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,2,3-thiadiazol (**6i**): Ausb. aus **4i** 75%, aus **5i** 44%, gelbe Kristalle, Schmp. 136°C (Ethanol). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 259$ (3.82), Schulter 336 nm (3.29). – MS (70 eV): $m/e = 313$ (10%, M^+); 285 (100%); 270 (31%); 196 (41%); 195 (49%); 152 (25%).

$C_{15}H_{11}N_3O_3S$ (313.3) Ber. C 57.50 H 3.51 N 13.42 O 15.35 S 10.22
Gef. C 57.84 H 3.67 N 13.33 O 14.85 S 10.31

4H-Indeno[1,2-d][1,2,3]thiadiazol (**6j**): Ausb. aus **4j** 8%, farblose Kristalle, Schmp. 97°C (Ethanol). – MS (70 eV): $m/e = 174$ (29%, M^+); 146 (100%); 145 (82%); 102 (80%).

$C_9H_6N_2S$ (174.2) Ber. C 62.06 H 3.47 N 16.08 S 18.39
Gef. C 62.24 H 3.49 N 16.29 S 17.99

4,5-Dihydronaphtho[1,2-d][1,2,3]thiadiazol (**6k**): Ausb. aus **4k** 64%, farblose Kristalle, Schmp. 34°C (Petrolether 30–50°C). – MS (70 eV): $m/e = 188$ (43%, M^+); 160 (98%); 159 (31%); 128 (39%); 116 (60%); 115 (100%).

$C_{10}H_8N_2S$ (188.2) Ber. C 63.82 H 4.28 N 14.88 S 17.02
Gef. C 64.10 H 4.20 N 14.80 S 17.22

5,6-Dihydro-4H-benzo[3,4]cyclohepta[2,1-d][1,2,3]thiadiazol (**6l**): Ausb. aus **4l** 52%, aus **5l** 70%, farblose Kristalle, Schmp. 65°C (Petrolether 30–50°C). – MS (70 eV): $m/e = 202$ (75%, M^+); 174 (100%); 142 (54%); 130 (48%); 129 (41%).

$C_{11}H_{10}N_2S$ (202.3) Ber. C 65.31 H 4.98 N 13.85 S 15.86
Gef. C 65.40 H 4.69 N 13.70 S 15.59

4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[3,4]cycloocta[2,1-d][1,2,3]thiadiazol (**6m**): Ausb. aus **4m** 85%, farblose Kristalle, Schmp. 84°C (Petrolether 30–50°C). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 273 \text{ nm}$ (3.02). – MS (70 eV): $m/e = 216$ (10%); 188 (86%); 155 (100%); 153 (32%).

$C_{12}H_{12}N_2S$ (216.3) Ber. C 66.63 H 5.59 N 12.95 S 14.83
Gef. C 67.00 H 5.50 N 13.05 S 15.02

[1]Benzothieno[3,2-d][1,2,3]thiadiazol (**6n**): Ausb. aus **5n** 51%, farblose Kristalle, Schmp. 90°C (Ethanol). – UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\lg \epsilon) = 255$ (3.62), 293 nm (3.18). – MS (70 eV): $m/e = 192$ (57%, M^+); 164 (85%); 120 (100%).

$C_8H_4N_2S_2$ (192.3) Ber. C 49.97 H 2.10 N 14.57 S 33.36
Gef. C 50.23 H 2.35 N 14.46 S 33.28

6-Chlor-8-methyl[1]benzothienof[3,2-d][1,2,3]thiadiazol (**6o**): Ausb. aus **5o** 84%, farblose Kristalle, Schmp. 134°C (Ethanol). — MS (70 eV): $m/e = 242/240$ (79%, M^+); 214/212 (100%); 177 (99%); 91 (88%).

$C_9H_5ClN_2S_2$ (240.7) Ber. C 44.91 H 2.09 Cl 14.73 N 11.64 S 26.63
Gef. C 45.30 H 2.18 Cl 14.54 N 11.51 S 26.80

Reaktion von Acetophenon-semicarbazon (**5a**) mit Sulfurylchlorid: 1.8 g (≈ 10 mmol) **5a** werden in 30 ml absol. Benzol aufgeschlämmt. Unter kräftigem Rühren läßt man bei Raumtemp. 5 ml (≈ 60 mmol) Sulfurylchlorid zutropfen. Nach ca. 1 h wird die Lösung im Rotationsverdampfer von den flüchtigen Anteilen befreit und der Rückstand über 50 g Kieselgel mit Benzol/Petrolether (60–90°C) (5 : 1) filtriert. Das Eluat wird durch GC/MS (LKB 9000 Analyzer Unit Gaschromatograph Mass Spectrometer, 39 m Emulphor-Kapillarsäule) und 1H -NMR-Spektroskopie analysiert:

1,1-Dichlor-1-phenylethan (**7a**)³³): Ausb. nach GC 25%. — 1H -NMR: $\delta = 2.5$ (s, 3 H, CH_3).

1,1,2-Trichlor-1-phenylethan (**8a**)³⁴): Ausb. nach GC 21%. — 1H -NMR: $\delta = 4.25$ (s, 2 H, CH_2).

1,1,2,2-Tetrachlor-1-phenylethan (**9a**)³⁵): Ausb. nach GC 22%. — 1H -NMR: $\delta = 6.20$ (s, 1 H, CH).

Acetophenon (**1a**): Ausb. nach GC 16%. — 1H -NMR: $\delta = 2.59$ (s, 3 H, CH_3).

Der Versuch, **7a**, **8a** und **9a** durch Hochvakuumdestillation zu trennen (50–120°C/1 Torr), führte nur zu angereicherten Fraktionen. Eine besondere Schwierigkeit ist dabei die leichte thermische Dehydrohalogenierung.

Reaktion von Acetophenon-*p*-tolylsulfonylhydrazon (**4a**) mit Sulfurylchlorid: 1.5 g (≈ 5.0 mmol) werden in 30 ml absol. Benzol aufgeschlämmt. Unter kräftigem Rühren tropft man bei 0°C 2.5 ml (3.0 mmol) Sulfurylchlorid zu. Nach ca. 15 min wird die Reaktionsmischung klar. Man rührt bei Raumtemp. noch 1 h weiter, zieht dann die flüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer ab und versetzt mit Petrolether (60–90°C)/Benzol (2 : 1). In der Kälte fällt **10a** als farbloser Niederschlag aus, der aus $CCl_4/CHCl_3$ (1 : 1) umkristallisiert wird. Die Mutterlauge enthält neben anderen Verbindungen *p*-Toluolsulfonylchlorid (15%).

2,2-Dichlor-1-phenyl-1-ethanon-*p*-tolylsulfonylhydrazon (**10a**): Schmp. 141°C, Ausb. 48%. — IR (KBr): 3200 (NH-Valenzschw.); 1347/1171 cm^{-1} (SO-Streckschwingungen der SO_2 -Gruppe). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.45$ (s, 3 H, CH_3); 6.46 (s, 1 H, $CHCl_2$); 7.1–8.0 (m, arom. H).

$C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_2S$ (357.3) Ber. C 50.43 H 3.95 Cl 19.85 N 7.84 O 8.96 S 8.97
Gef. C 50.82 H 4.05 Cl 19.60 N 8.11 O 8.73 S 8.69

Bei vorsichtiger Hydrolyse mit halbkonz. Schwefelsäure wird **10a** zu 2,2-Dichlor-1-phenyl-1-ethanon³⁶) abgebaut.

Literatur

- ¹) C. D. Hurd und R. J. Mori, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5359 (1955).
- ²) H. P. Braun und H. Meier, Tetrahedron **31**, 637 (1974).
- ³) Übersichtsartikel: H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 876 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 835 (1977).
- ⁴) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn und H. Meier, Synthesis **1978**, 536.
- ⁵) H. Bühl, U. Timm und H. Meier, Chem. Ber. **112**, 3728 (1979).
- ⁶) H. K. Spencer und M. P. Cava, J. Org. Chem. **41**, 730 (1976).
- ^{7a}) G. Seybold und C. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977). — ^{7b}) E. Schaumann, J. Ehlers, W.-R. Förster, G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 1769 (1979).
- ⁸) Vgl. dazu auch Lit.²⁾
- ⁹) Vgl. Dissertation H. Bühl, Univ. Tübingen 1978.
- ¹⁰) Persönliche Mitteilung von E. Schaumann.

- ¹¹⁾ Die eindeutige Zuordnung basiert auf einer ¹³C-Isotopenmarkierung von C-4 bei **6d**; vgl. U. Timm, H. Bühl und H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 697 (1978), und Lit.⁵¹.
- ¹²⁾ Vgl. K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 373 (1971).
- ¹³⁾ Für die Überlassung von „6-Chlor-4-methyl-thioindoxyl“ (**10**) danken wir der Cassella AG.
- ¹⁴⁾ A. Fischer, B. A. Grigor, J. Packer und J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4208 (1961).
- ¹⁵⁾ P. A. Platner, *Helv. Chim. Acta* **27**, 801 (1944).
- ¹⁶⁾ R. Huisgen und W. Rapp, *Chem. Ber.* **85**, 826 (1952).
- ¹⁷⁾ Zu einer alternativen Cyclisierungsmethode vgl. R. C. Gilmore und W. J. Horton, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1411 (1951), und G. Metz, *Synthesis* **1972**, 612.
- ¹⁸⁾ A. M. Hutchinson und S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **101**, 570 (1912).
- ¹⁹⁾ H. Hart, J. A. Hartlage, R. W. Fish und R. R. Rafos, *J. Org. Chem.* **31**, 2244 (1966).
- ²⁰⁾ N. P. Bun-Hoi, N. Hoán und P. Jacquignon, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **68**, 781 (1949).
- ²¹⁾ A. Melzer und E. F. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4503.
- ²²⁾ W. R. Bamford und T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.
- ²³⁾ L. Friedman und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1002 (1960).
- ²⁴⁾ A. T. Blomquist und C. F. Heins, *J. Org. Chem.* **34**, 2906 (1969).
- ²⁵⁾ H. Stobbe, *Liebigs Ann. Chem.* **308**, 114 (1899).
- ²⁶⁾ K. v. Auwers und G. Keil, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3902 (1903).
- ²⁷⁾ Vgl. H. Meier und E. Voigt, *Tetrahedron* **28**, 187 (1972).
- ²⁸⁾ M. Tiffeneau, *Ann. Chim.* [8] **10**, 360 (1907).
- ²⁹⁾ Vgl. H. Meier, M. Layer, W. Combrink und S. Schniepp, *Chem. Ber.* **109**, 1650 (1976).
- ³⁰⁾ K. v. Auwers und W. Thies, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 2285 (1920).
- ³¹⁾ U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, *Chem. Ber.* **96**, 1478 (1963).
- ³²⁾ Die farblosen Kristalle von **6g** und **6h** färben sich am Tageslicht rasch rot bzw. gelbgrün. Aufbewahrung bei Raumtemperatur im Dunklen (oder leichtes Erwärmen) führt wieder zum Verschwinden der Farbe.
- ³³⁾ Vgl. D. S. Malament und J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4586 (1970).
- ³⁴⁾ Vgl. A. P. Terent'ev und A. I. Gershenovich, *Sb. Statei Obsheci Khim., Akad. Nauk S.S.S.R.* **1**, 555 (1953) [*Chem. Abstr.* **49**, 916f. (1955)].
- ³⁵⁾ Vgl. M. M. Nad, T. V. Talalaeva, G. V. Kazennikova und K. A. Kocheshkov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk* **1959**, 272 [*Chem. Abstr.* **53**, 17933g (1959)].
- ³⁶⁾ Vgl. H. Gautier, *Ann. Chim.* [6] **14**, 345 (1888).