

Die Bildung von Phenylthiiren

Uwe Timm, Ursula Merkle und Herbert Meier*

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

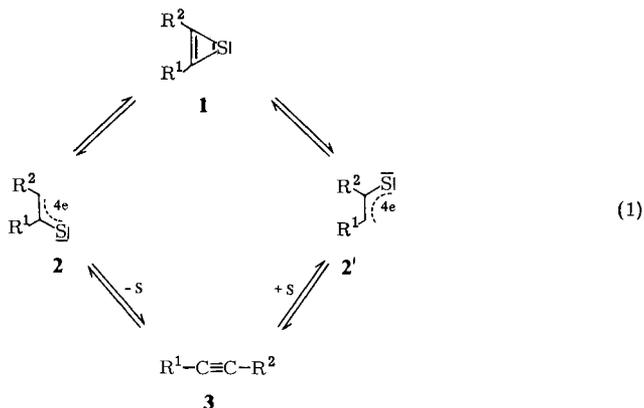
Eingegangen am 19. November 1979

Die Photolyse und Thermolyse von 4- und 5-Phenyl-[^{13}C]-1,2,3-thiadiazol (**4a** und **4a'**) liefern die Phenylthioessigsäure-*O*-ester **19** bzw. **21** und die 1,3-Dithiole **22**. Die ^{13}C -NMR-Analyse der Produkte zeigt an Hand eines kinetischen Schemas, daß ausgehend von **4a'** die 2-Phenyl-[2- ^{13}C]thiiren-Zwischenstufe **1a** photochemisch deutlich, thermisch zu fast 100% durchlaufen wird, nicht jedoch bei der Zersetzung von **4a**.

The Formation of Phenylthiirene

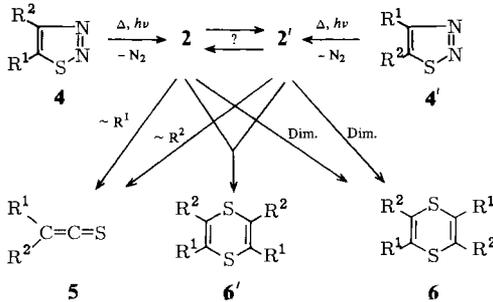
Photolysis and thermolysis of 4- and 5-phenyl-[^{13}C]-1,2,3-thiadiazole (**4a** and **4a'**) furnish the phenylthioacetic acid *O*-esters **19** and **21**, respectively, and the 1,3-dithioles **22**. A product analysis by ^{13}C NMR spectroscopy shows on the basis of a kinetic scheme that starting with **4a'** the intermediate 2-phenyl-[2- ^{13}C]thiirene (**1a**) is formed photochemically to a considerable extent and thermally nearly up to 100%. In contrast no thiirene intermediate can be found in the decomposition of **4a**.

Thiirene haben als cyclisch konjugierte 4π -Elektronensysteme mit antiaromatischer Destabilisierung in den letzten Jahren vermehrtes theoretisches^{1–6)} und experimentelles^{7–29)} Interesse beansprucht. Bei der Bildung und Reaktivität spielen Ringschluß- und Ringöffnungsreaktionen gemäß (1) eine herausragende Rolle.



Für die offenkettigen Valenzisomeren **2** bzw. **2'** ist a priori eine 1,3-Diradikal-, 1,3-Dipol- oder Carben-Struktur zu erwägen. In einer Hexafluorbenzol-Matrix bei der Temperatur der flüssigen Luft lassen sich radikalische Spezies nachweisen³⁰⁾, bei noch tieferen Temperaturen Triplettzustände³¹⁾.

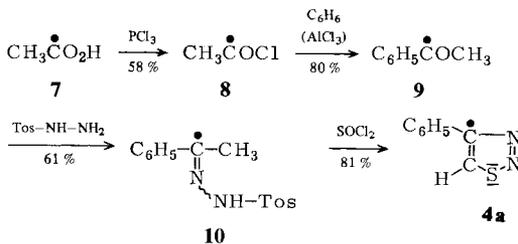
Ein einfacher experimenteller Zugang zu **2** bzw. **2'** besteht in der thermischen oder photochemischen Cycloelimminierung von molekularem Stickstoff aus 1,2,3-Thiadiazolen¹⁵⁾.



Die isomeren Fragmente **2** und **2'** können unterschiedliche Folgeprodukte bilden. Das gilt allerdings nicht für die beiden häufigsten Stabilisierungsreaktionen, nämlich die Umlagerung zu Thioketenen **5** und die 1,3-Cyclodimerisierung, die bei regiospezifischer Kopf-Schwanz-Addition zu 1,4-Dithiinen **6** führt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von **2** und **2'** könnte allerdings bei der Cycloaddition **2** + **2'** als gemischtes Addukt **6'**, ein stellungsisomeres 1,4-Dithiin, entstehen. Um auch bei der Umlagerung zu Thioketenen eine Aussage über die Valenzisomerisierung **2** ⇌ **1** ⇌ **2'** treffen zu können, muß man eine Isotopenmarkierung einführen. Das gilt erst recht für die Untersuchung an symmetrischen Thiirenen (R¹ = R²).

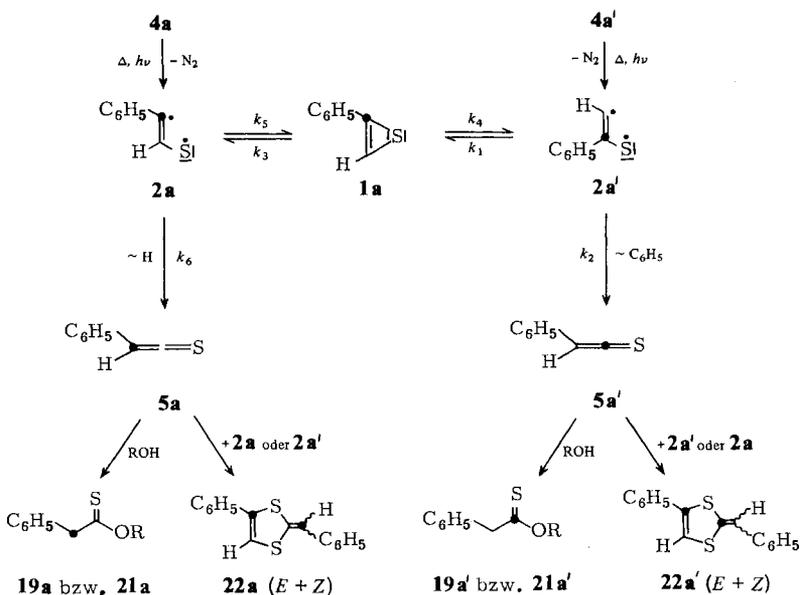
Hat man **2** als Primärfragment, dann beweisen Folgeprodukte, die auf **2'** zurückgehen, die 1,2-Schwefelverschiebung **2** ⇌ **2'**. Neben der Valenzisomerisierung über die Thiirene **1** gibt es als Alternative den Eliminierungs-Additions-Mechanismus über die Alkine **3**. Ein zuverlässiger Thiirin-Nachweis ist nur dann gegeben, wenn man die Beteiligung von Alkinen ausschließen kann.

Um die Bildung von Phenylthiiren zu untersuchen, haben wir 4-Phenyl-[4-¹³C]-1,2,3-thiadiazol (**4a**) und das isomere 5-Phenyl-[5-¹³C]-1,2,3-thiadiazol (**4a'**) hergestellt. Die Synthese von **4a**³²⁾ aus [1-¹³C]Essigsäure führt auf klassischem Weg über 1-Phenyl-[1-¹³C]ethanon (**9**)³³⁾ und das Tosylhydrazon **10** (Gesamtausbeute 23%, Markierungsgrad 60% ¹³C).



41%. Bemerkenswert ist, daß bei der Methanolphotolyse die *Z*-Konfiguration von **22** etwas bevorzugt ist (4:3), während in Benzol die *E*-Konfiguration stark überwiegt (10:1). Für die Markierungsexperimente mit **4a** und **4a'** haben wir die ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte **19**–**22** gründlich analysiert. Bei **22** empfiehlt es sich wegen der zusätzlichen Komplikation durch die *Z*-*E*-Isomerie und wegen der geringen Löslichkeit der *E*-Form in konventionellen NMR-Lösungsmitteln, die ^{13}C -NMR-Messungen in Trifluoressigsäure vorzunehmen. In diesem Medium liegt das 1,3-Dithioliumsalz **23** vor³⁸).

Bei der thermischen und photochemischen Stickstoff-Cycloelimierung aus den markierten Verbindungen **4a** und **4a'** findet man die oben beschriebenen präparativen Ergebnisse wieder; gleichzeitig gibt die Verteilung der ^{13}C -Anreicherung Aufschluß über die Thiirenbildung (Tab. 1).



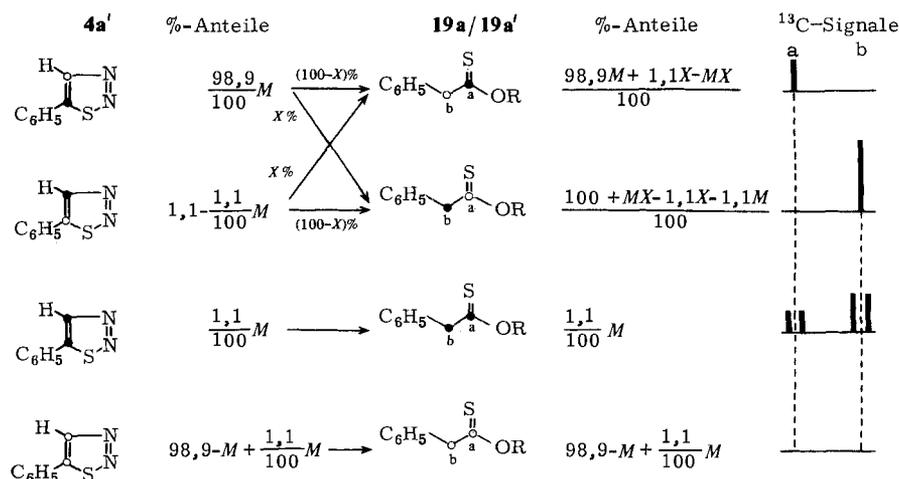
Tab. 1. Relative Produktverteilung bei der Thermolyse und Photolyse von **4a** und **4a'** (mit den analytischen Fehlergrenzen)

Methode	Substrat	19a/21a	19a'/21a'	22a	22a'
Δ (245 °C), Diglycol	4a	100 (–0.5) %	0 (+0.5) %		
	4a'	97 (±1) %	3 (±1) %		
$h\nu$ ($\lambda \geq 230$ nm), Methanol	4a	100 (–0.5) %	0 (+0.5) %	100 (–0.5) %	0 (+0.5) %
	4a'	8 (±1) %	92 (±1) %	7 (±1) %	93 (±1) %
$h\nu$ ($\lambda \geq 230$ nm), Benzol	4a			100 (–0.5) %	0 (+0.5) %
	4a'			7 (±1) %	93 (±1) %

Die analytischen Daten der Tab. 1 wurden durch Integration über die gefundenen ^{13}C -Signale bestimmt. Ein direkter Intensitätsvergleich von Signalen chemisch nicht

äquivalenter ^{13}C -Kerne ist bekanntlich aufgrund der unterschiedlichen Relaxation und des Kern-Overhauser-Effektes nicht statthaft. Man kann diese Schwierigkeit umgehen, indem man die Intensität einzelner Signale bei konstanten Aufnahmebedingungen eicht, oder indem man in Gegenwart von Relaxationsreagenzien arbeitet bzw. die zeit-aufwendige „inverse gated decoupling“-Technik anwendet. Genaue ^{13}C -Bestimmungen konnten wir durch Integration der auf $^1J_{^{13}\text{C},^{13}\text{C}}$ -Kopplung zurückgehenden Satelliten bekommen. Man vergleicht dabei die Intensität des zentralen Singulettts mit der des Satellitendubletts und bleibt so innerhalb der Absorption einer einzigen ^{13}C -Kernsorte. Aus dem Intensitätsverhältnis kann unmittelbar der Markierungsgrad berechnet werden.

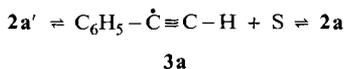
Am Beispiel $4\text{a}' \rightarrow 19\text{a}/19\text{a}'$ sei dies veranschaulicht. Aus dem Intensitätsverhältnis des ^{13}C -Signals a zu seinen Satelliten kann bei bekanntem Markierungsgrad M unmittelbar der Prozentsatz X derjenigen Moleküle angegeben werden, die eine irreversible Schwefelverschiebung im Prozeß $4\text{a}' \rightarrow 2\text{a}' \rightarrow 1\text{a} \rightarrow 2\text{a} \rightarrow 5\text{a} \rightarrow 19\text{a}$ zeigen. Diese Methode ist insbesondere dann für genaue quantitative Bestimmungen geeignet, wenn X groß ist, wie das bei dem gewählten Beispiel zutrifft. (Für kleine X -Werte könnte man auf das Signal b zurückgreifen.)



• = ^{13}C , o = ^{12}C

M : Markierungsgrad in C-5-Stellung

Für die Interpretation der Ergebnisse in Tab. 1 ist wichtig, daß ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus



ausgeschlossen werden kann. Setzt man nämlich unmarkiertes Phenylacetylen zu, so wird es nicht in die Reaktionsprodukte **19** bzw. **21** eingebaut, was man am unveränderten Gesamtmarkierungsgrad erkennt.

Besonders bemerkenswert an den durchgeführten Markierungsexperimenten ist erstens, daß man Phenylthiiren (**1a**) nur ausgehend von **4a'** nachweisen kann, während der Weg vom Isomeren **4a** offensichtlich versagt²⁸⁾, und zweitens, daß die thermische Reaktionsführung wesentlich effizienter ist als die photochemische Variante. Beide Befunde sind vor dem Hintergrund der zahlreichen Untersuchungen an unsymmetrisch substituierten Oxirenen³⁹ oder an Methylthiiren⁴⁰⁾ überraschend. Zum Verständnis muß man ein Kinetikschema heranziehen, das die sechs möglichen Isomerisierungsprozesse zwischen **1a**, **2a**, **2a'**, **5a** und **5a'** enthält. Der allgemeine Fall eines solchen Gleichgewichts zwischen drei metastabilen Spezies mit zwei irreversiblen Ausgängen beinhaltet sechs Geschwindigkeitskonstanten k_1, \dots, k_6 und läßt sich mit Hilfe der gefundenen Produktverteilungen nicht eindeutig lösen. Bei den ESR-Nachweisen³⁰⁾ der radikalischen Fragmente **2**¹⁾ wurde jedoch gefunden, daß der Phenylrest und auch andere Reste die Zwischenstufen **2** nicht erkennbar beeinflussen; insbesondere stabilisiert der Phenylrest nicht das σ -Radikalzentrum am Kohlenstoff. Man kann also davon ausgehen, daß **2a** und **2a'** einen ähnlichen Energieinhalt haben. In einer theoretischen Arbeit⁴¹⁾ zeigen wir, daß für diesen Fall eine kinetische Analyse auf der Basis von zwei „Eingängen“ möglich ist. Die Energiebarrieren zwischen **1a** und **2a**⁽¹⁾ sind relativ klein und das Energieprofil $\mathbf{2a} \rightleftharpoons \mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{2a'}$ hinreichend symmetrisch: $k_1 \approx k_5$, $k_3 \approx k_4$. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_6 für die „Ausgänge“ unterscheiden sich jedoch drastisch. Die aus **4a** und **4a'** erhaltenen Anteile von **5a**, **5a'**, **1a**, **2a** und **2a'** können als Funktionen der Variablen k_1/k_2 und k_6/k_2 ausgedrückt werden⁴¹⁾. Mit den analytisch bestimmten Produktverteilungen **5a/5a'** erhält man nach diesem kinetischen Modell für die Thiirenbildung und die 1,2-Schwefelverschiebung quantitative Werte (Tab. 2).

Tab. 2. Prozentanteile für die Thiirenbildung und die 1,2-Schwefel-Verschiebung bei der Fragmentierung von **4a** und **4a'** (Die Werte in Klammern geben die jeweiligen Fehlergrenzen an)

Methode	Substrat	Thiirenbildung $A(\mathbf{1a})$	1,2-Schwefel- Verschiebung	Geschwindigkeits- konstanten k
$h\nu^*)$ ($\lambda > 230$ nm)	4a'	14.8 (± 2) %	8.1 (± 1) %	$\frac{k_1}{k_2} \approx \frac{k_5}{k_2} = 0.174 (\pm 0.024)$
	4a	0.0 (+0.5) %	0.0 (+0.5) %	$k_3 \approx k_4, \frac{k_6}{k_2} > 14$
Δ	4a'	98.6 (± 0.7) %	97.2 (± 1.3) %	$\frac{k_1}{k_2} \approx \frac{k_5}{k_2} = 89.3 (\pm 41.3)$
	4a	0.0 (+40) %	0.0 (+25) %	$k_3 \approx k_4, \frac{k_6}{k_2} > 192$

*) Numerisch ausgewertet wurde die Produktverteilung $\mathbf{21a}:\mathbf{21a'} = 8:92$.

Aus 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (**4a'**) werden also photochemisch rund 15% und thermisch rund 99% Phenylthiiren (**1a**) gebildet. Aus dem isomeren 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (**4a**) entsteht photochemisch praktisch kein Phenylthiiren. Bei der thermischen Variante ergibt die kinetische Analyse ein überraschendes Ergebnis. Trotz der kleinen Fehlergrenze bei der Bestimmung der Markierungspositionen ($A(\mathbf{19a'}) \leq 0.5\%$) ist eine Thiirenbildung zwischen 0 und 40% möglich. Ein Vergleich

der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß k_1/k_2 und k_6/k_2 in der thermischen Reaktion erheblich größer sind als in der photochemischen Variante. Aus dem elektronisch angeregten Zustand⁴²⁾ der Substratmoleküle ist der Dreiringeschluß im Vergleich zur Phenylwanderung wesentlich ungünstiger als im Grundzustand. Der Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten von H und C₆H₅ spricht stets zugunsten von H, aber die Selektivität ist im thermischen Fall erheblich größer.

Die antiaromatischen Thiirene nehmen auf der Energiehyperfläche ein relativ hohes, d. h. energetisch ungünstiges Minimum ein¹⁻⁶⁾. Trotzdem ist ihre Bildung nicht so sehr ein Problem der (thermischen oder photochemischen) Energiezufuhr, sondern hängt ganz entscheidend von der Reaktivität ihrer offenkettigen Valenzisomeren ab. Die Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2) zeigen, daß bei dem hier behandelten System das Verhältnis k_6/k_2 (Umlagerung von H/Umlagerung von Phenyl) ausschlaggebend ist. 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (**4a'**) eignet sich für die Bildung von Phenylthiiren (**1a**), 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (**4a**) dagegen nicht. Der thermische Weg ist wesentlich effizienter, da bei dieser Variante k_1/k_2 größer ist als bei der photochemischen Reaktionsführung.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin & Elmer-Spektrometer 21. Messung in KBr oder in reiner Phase. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker HFX 90, TMS als innerer Standard, Lösungsmittel CDCl₃. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80, TMS als innerer Standard, Lösungsmittel CDCl₃. – Massenspektren: MAT 711 A (Varian). – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.200 mm; Macherey & Nagel). Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Unmarkiertes 4-Phenyl- und 5-Phenylthiadiazol wurden nach Literaturvorschriften hergestellt^{32,35)}.

4-Phenyl-[4-¹³C]-1,2,3-thiadiazol (4a): 1.0 g [^{1-¹³C}]Essigsäure (16.5 mmol) mit einem Markierungsgrad von 60% werden mit 670 mg (4.9 mmol) Phosphortrichlorid versetzt. Über Nacht wird bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man gießt das entstandene [^{1-¹³C}]Acetylchlorid (**8**) ab, spült mit etwas absol. Ether nach und destilliert in einer Mikroapparatur. Sdp. 51 °C, Ausb., bez. auf [^{1-¹³C}]Essigsäure, 760 mg (58%).

Die Lösung von 760 mg (9.6 mmol) [^{1-¹³C}]Acetylchlorid in 4 ml absol. Tetrachlormethan wird bei 0–5 °C mit 1.6 g fein gepulvertem, wasserfreiem AlCl₃ versetzt. Unter Rühren gibt man 750 mg (9.6 mmol) absol. Benzol dazu und läßt bei Raumtemp. über Nacht stehen. Anschließend fügt man einige Körnchen Eis hinzu, schüttelt, trennt die organische Phase ab und extrahiert noch zweimal mit je 3 ml CCl₄. Die vereinigten Extrakte werden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen und im Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Zurück bleiben 927 mg (80%) *1-Phenyl-[1-¹³C]ethanon (9)*, die ohne zusätzliche Reinigung weiterverarbeitet werden.

Man versetzt die Lösung von 1.43 g (7.7 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 10 ml absol. Ethanol mit 927 mg **9**, erhitzt ca. 1 h unter Rückfluß und läßt das Tosylhydrazon in der Kälte auskristallisieren. Ausb. 1.35 g (61%), Schmp. 147 °C (Ethanol).

1.35 g (5.0 mmol) *1-Phenyl-[1-¹³C]ethanon-p-tolylsulfonylhydrazon (10)* werden mit 3–4 ml frisch destilliertem Thionylchlorid übergossen. Es wird bei Raumtemp. bis zum Ende der Gasent-

wicklung gerührt, anschließend das überschüssige Thionylchlorid im Rotationsverdampfer entfernt und die Reaktionsmischung an einer Säule (20×1.5 cm) mit Kieselgel und Benzol chromatographiert. Als zweite Fraktion isoliert man 616 mg (81%) **4a**, Schmp. 78°C . Die Identifizierung von **4a** erfolgte durch IR-Spektrenvergleich mit einer authentischen, nicht markierten Probe. Charakteristisch ist die Verschiebung einzelner Banden zu kleineren Wellenzahlen, wenn bei der betreffenden Schwingung das ^{13}C -Atom beteiligt ist. Der Effekt ist besonders markant im Bereich der CC-Ringschwingung (1445 bzw. 1430 cm^{-1}) und bei $1221/1206\text{ cm}^{-1}$.

*5-Phenyl-[5- ^{13}C]-1,2,3-thiadiazol (**4a'**):* Zu 1.6 g (64.7 mmol) Magnesiumspänen in 40 ml absol. Ether werden unter Stickstoff langsam 40 ml etherische Lösung von 6.9 ml (64.7 mmol) Brombenzol getropft. Man regelt die Tropfgeschwindigkeit so, daß der Ether gelinde siedet und kocht anschließend unter Stickstoff noch 2 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgut wird dann in flüssigen Stickstoff getaucht und an der Ölpumpe evakuiert. Man läßt die Temp. auf -15°C steigen und leitet $^{13}\text{CO}_2$ ein, das aus 10 g $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ (Markierungsgrad 90.4%) mit konz. Schwefelsäure freigesetzt wird. Nach ca. 30 min ist das gesamte $^{13}\text{CO}_2$ eingeleitet. Die Temp. im Reaktionskolben ist auf 0°C gestiegen. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis und säuert mit halbkonz. Salzsäure an. Die Etherphase wird abgetrennt und die wäßr. Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden gründlich mit verd. Natriumcarbonatlösung extrahiert. Die wäßr.-alkalische Phase wird mit Salzsäure schwach sauer gestellt und dreimal mit Ether extrahiert. Die mit MgSO_4 getrocknete Etherlösung wird im Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Zurück bleiben 5.1 g (82%) [*Carboxyl- ^{13}C*]Benzoessäure (**12**), die ohne zusätzliche Reinigung weiterverarbeitet werden können.

Zur Lösung von 5.1 g (41.8 mmol) Benzoessäure in 30 ml Methanol/Wasser (9:1) gibt man tropfenweise eine etherische Diazomethan-Lösung, bis die gelbe Farbe erhalten bleibt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit Wasser, verd. Natronlauge und nochmals Wasser ausgeschüttelt. Die über MgSO_4 getrocknete Etherphase enthält 5.5 g (97%) [*Carboxyl- ^{13}C*]Benzoessäure-methylester (**13**), der durch Destillation noch weiter gereinigt werden kann. Sdp. $83^\circ\text{C}/11$ Torr.

Die Lösung von 5.5 g (40.4 mmol) **13** in 80 ml absol. Ether wird langsam unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 1.53 g (40.4 mmol) LiAlH_4 in 50 ml absol. Ether getropft. Man kocht dann noch 2 h unter Rückfluß, gibt bei Raumtemp. 20 ml 15proz. Natronlauge zu und filtriert. Die Etherphase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Ethers bleiben 4.2 g (96%) [*α - ^{13}C*]Benzylalkohol (**14**) zurück, die ohne zusätzliche Reinigung weiterverarbeitet werden können.

Zu 4.2 g (38.8 mmol) **14** werden bei 0°C unter Rühren 17 ml SOCl_2 getropft. Man kocht 2 h unter Rückfluß und zieht das überschüssige SOCl_2 im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird in einer Mikrodestille destilliert. Ausb. an [*α - ^{13}C*]Benzylchlorid (**15**) 3.2 g (65%), Sdp. $80^\circ\text{C}/20$ Torr.

Zu 0.61 g (25.3 mmol) Magnesiumspänen in 20 ml absol. Ether wird unter Stickstoff langsam die Lösung von 3.2 g (25.3 mmol) [*α - ^{13}C*]Benzylchlorid (**15**) in 20 ml absol. Ether getropft. Anschließend kocht man 1/2 h unter Rückfluß, gibt dann 4.2 ml (25.3 mmol) Orthoameisensäuretriethylester in 10 ml absol. Ether zu und kocht weitere 12 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer verbleibt ein fester Rückstand, der 15 h unter Stickstoff bei 90°C mit 60 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung behandelt wird. Man extrahiert zweimal mit Ether, wäscht die vereinigten Etherphasen mit Wasser, trocknet über MgSO_4 und zieht das Solvens im Rotationsverdampfer ab. Das Rohprodukt (58%) wird durch Chromatographie an einer Säule (50×2 cm) mit Kieselgel und Benzol gereinigt. (Um ein besonders reines Produkt zu erhalten, das frei von 1,2-Diphenylethan ist, wurde die Chromatographie zweimal hintereinander durchgeführt.) Man isoliert 920 mg (19%) Phenyl-[2- ^{13}C]acetaldehyd-diethylacetal (**16**). Die Identifizierung wird durch Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums mit einer authentischen, nicht markierten

Probe vorgenommen (aromat. Protonen bei $\delta = 7.22$, benzyl. H d 2.91, $^3J = 5.6$ Hz, tert. H t 9.61, $^3J = 5.6$ Hz, ABX₃-Spinmuster von OC₂H₅: X₃(t) 1.14, Schwerpunkt des AB-Teils mit 12 erkennbaren Linien bei 3.53; $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 7.0$, $^2J_{AB} = -9.4$ Hz. In der ¹³C-angereicherten Verbindung kommen noch die ¹³C-¹H-Kopplungen hinzu. $^1J_{C,H} = 130$ Hz).

0.92 g (4.7 mmol) **16** werden mit 10 ml 2 N H₂SO₄ 10 min unter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Man extrahiert gründlich mit Ether, wäscht die Etherphase mit NaHCO₃-Lösung und mehrmals mit Wasser und trocknet über MgSO₄. Ausb. an *Phenyl-[2-¹³C]acetaldehyd* (**17**) 550 mg (97%).

3.0 g Semicarbazid-hydrochlorid werden mit 3.0 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben. Dann wird mit 30 ml absol. Ethanol aufgeköcht und heiß filtriert. Die abgekühlte Lösung wird mit 550 mg (4.58 mmol) **17** versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dann gibt man 60 ml Wasser hinzu und läßt im Kühlschrank *Phenyl-[2-¹³C]acetaldehyd-semicarbazon* (**18**) auskristallisieren. Ausb. 470 mg (58%), Schmp. 153 °C (Ethanol).

470 mg (2.7 mmol) **18** werden vorsichtig mit 5 ml SOCl₂ versetzt. 3 Tage wird bei 70 °C gerührt. Danach destilliert man das überschüssige SOCl₂ im Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf, filtriert und chromatographiert an einer Säule (20 × 1.5 cm) mit Kieselgel und Benzol. Nach zwei geringen Vorfraktionen isoliert man 260 mg (60%) **4a'** mit einem Markierungsgrad von 90.4% ¹³C in C-5. Schmp. 53 °C.

Zur Identifizierung von **4a'** dient ein Vergleich des IR-Spektrums mit einer authentischen, nicht markierten Probe. Wie bei **4a** sind die Banden bei 1445 und 1245 cm⁻¹ in der ¹³C-haltigen Verbindung um 8–10 cm⁻¹ langwellig verschoben.

Thermolyse von 4- und 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol: Die Thermolysen in Diglycol werden wie in Lit.³⁶ beschrieben durchgeführt. (Um einen direkten Vergleich mit den Thermolysen der markierten Verbindungen **4a** und **4a'** zu haben, wurde allerdings die Ausgangskonzentration an Thiadiazol herabgesetzt: 0.3–0.4 mmol in 20 ml absol. Diglycol.)

Thermolyse von 4a und 4a': 63 mg (0.39 mmol) **4a** bzw. **4a'** werden unter Feuchtigkeitsabschluß 1 h in 20 ml siedendem, wasserfreiem Diglycol thermolysiert. Man setzt nach dem Erkalten 150 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit je 100 ml Benzol. Die vereinigten Benzolphasen werden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Die Rohprodukte können unmittelbar zur ¹³C-Analytik verwendet werden. Zur Reinigung des Thioessigsäure-O-esters **19** chromatographiert man an einer Säule (15 × 1.5 cm) mit Kieselgel. Die Vorfraktionen werden mit Benzol/Petrolether (50–90 °C) (3:1) eluiert. Danach erhält man mit Benzol/Ether aus **4a** 55 mg (59%) und aus **4a'** 38 mg (41%) [¹³C]Phenylthioessigsäure-O-[2-(2-hydroxyethoxy)ethylester] **19a/19a'**. Die Markierungsverteilung ist aus Tab. 1 zu entnehmen.

*Photolyse von 4- und 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol in Benzol*³⁷): Bei den präparativen Photolysen wird die Lösung von 260 mg (1.6 mmol) Thiadiazol in 200 ml absol. Benzol unter Durchleiten von gereinigtem Stickstoff 10 min mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilbermitteldrucklampe mit Vycor-Filter ($\lambda \geq 230$ nm) bestrahlt. Nach Entfernen des Solvens im Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus drei Belichtungen bei 0 °C mit wenig Ether behandelt. Der unlösliche Anteil stellt ein *cis-trans*-Gemisch von 2-Benzyliden-4-phenyl-1,3-dithiol (**22**) dar. Rohausb. aus 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 349 mg (55%), aus 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol 260 mg (41%). Das *Z/E*-Verhältnis beträgt laut ¹³C-NMR-Spektrum ungefähr 1:10. Schmp. 207 °C (Methanol). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit einem authentischen Präparat³⁷).

Photolyse von 4-Phenyl- und 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol in Methanol: Bei den präparativen Photolysen wird die Lösung von 260 mg (1.6 mmol) Thiadiazol in 200 ml Methanol wie vorstehend bestrahlt. Man vereinigt zehn solche Photolyselösungen, zieht das Methanol ab und behandelt den Rückstand bei 0 °C mit wenig Ether. Beim Absaugen fallen 300 mg (14%) bzw. 260 mg

(12%) *cis-trans* **22** an. Das *Z/E*-Verhältnis beträgt laut ^{13}C -NMR-Spektrum ungefähr 4:3. Die Etherphase wird eingengt und an einer Säule (20 × 2 cm) mit Kiesegel und Petrolether (60–90 °C) chromatographiert. Der dadurch erhaltene *Phenylthioessigsäure-O-methylester* (**21**) kann durch Destillation nochmals gereinigt werden. Sdp. 48 °C/0.3 Torr, Ausb. 397 mg (15%). Siedepunkt und IR-Spektrum stimmen mit Literaturdaten überein⁴³).

Photolysen von 4a und 4a': Die Photolysen der markierten Verbindungen in Benzol bzw. Methanol werden in analoger Weise im entsprechend kleineren Maßstab durchgeführt. Zur Auswertung der ^{13}C -Spektren kann man die nicht umkristallisierten bzw. destillierten Rohprodukte verwenden.

Literatur

- 1) M. J. S. Dewar und C. D. Ramsden, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 688.
- 2) A. C. Hopkinson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 794.
- 3) B. A. Hess jr. und L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3907 (1973).
- 4) W. A. Lathan, L. Rado, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, Fortschr. Chem. Forsch. **40**, 1 (1973).
- 5) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2750 (1976).
- 6) O. P. Strausz, R. K. Gosavi, F. Bernardi, P. G. Mezey, J. D. Goddard und I. G. Csizmadia, Chem. Phys. Lett. **53**, 211 (1978).
- 7) O. P. Strausz, J. Font, E. L. Dedio, P. Kebarle und H. E. Gunning, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4805 (1967).
- 8) H. Kato, M. Kawamura, T. Shiba und M. Ohta, J. Chem. Soc. D **1970**, 959.
- 9) P. G. Mente und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 418.
- 10) T. L. Gilchrist, P. G. Mente und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2165.
- 11) G. N. Schrauzer und H. Kisch, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2501 (1973).
- 12) J. I. G. Cadogan, J. T. Sharp und M. J. Trotter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 900.
- 13) A. Krantz und J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6768 (1974).
- 14) J. Laureni, A. Krantz und R. A. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7872 (1976).
- 15) H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 876 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 835 (1977).
- 16) T. Wooldridge und T. D. Roberts, Tetrahedron Lett. **1977**, 2643.
- 17) L. Benati, P. C. Montevecchi und G. Zanardi, J. Org. Chem. **42**, 575 (1977).
- 18) F. M. Benitez und J. R. Grunwell, Tetrahedron Lett. **1977**, 3413.
- 19) A. Krantz und J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4842 (1977).
- 20) U. Timm, H. Bühl und H. Meier, J. Heterocycl. Chem. **15**, 697 (1978).
- 21) J. Font, M. Torres, H. E. Gunning und O. P. Strausz, J. Org. Chem. **43**, 2487 (1978).
- 22) M. Torres, A. Clément, J. E. Bertie, H. E. Gunning und O. P. Strausz, J. Org. Chem. **43**, 2490 (1978).
- 23) R. C. White, J. Soby und T. D. Roberts, Tetrahedron Lett. **1979**, 2785.
- 24) M. Torres, I. Safarik, A. Clément, J. E. Bertie und O. P. Strausz, Nouv. J. Chim. **3**, 365 (1979).
- 25) M. Torres, A. Clément, H. E. Gunning und O. P. Strausz, Nouv. J. Chim. **3**, 149 (1979).
- 26) B. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholt, A. Holm, H. N. Toubro, A. Krantz und J. Laureni, Acta Chem. Scand., Ser. A **33**, 161 (1979).
- 27) E. Schaumann, J. Ehlers, W.-R. Förster und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 1769 (1979).
- 28) U. Timm und H. Meier, J. Heterocycl. Chem. **16**, 1295 (1979).
- 29) H. Meier, S. Graw, U. Timm und T. Echter, Nouv. J. Chim., im Druck.
- 30) P. Krauss, K. P. Zeller, H. Meier und E. Müller, Tetrahedron **27**, 5953 (1971).
- 31) H. Murai, M. Torres und O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc. **101**, 3976 (1979).

- 32) Vgl. *C. D. Hurd* und *R. J. Mori*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5359 (1955).
- 33) Zu einer alternativen Synthese von [Carbonyl-¹³C]Acetophenon vgl. *K. Dimroth*, *A. Berndt* und *R. Volland*, *Chem. Ber.* **99**, 3040 (1966).
- 34) Vgl. *E. Leete*, *N. Kowanko* und *R. A. Newmark*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6826 (1975).
- 35) *H. Meier*, *G. Trickes*, *E. Laping* und *U. Merkle*, *Chem. Ber.* **113**, 183 (1980).
- 36) *H. Bühl*, *B. Seitz* und *H. Meier*, *Tetrahedron* **33**, 449 (1977).
- 37) Vgl. *W. Kirmse* und *L. Horner*, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 4 (1958).
- 38) *U. Timm*, *U. Plücken*, *H. Petersen* und *H. Meier*, *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 1303 (1979).
- 39) Vgl. z. B. *H. Meier* und *K.-P. Zeller*, *New Synth. Methods* **4**, 1 (1979), und dort zit. Lit.
- 40) *H. Meier*, unveröffentlicht.
- 41) *H. Meier* und *H. Kolshorn*, *Z. Naturforsch.* **35b** (1980), im Druck.
- 42) Zur Diskussion der Äquilibrierung auf einer oder mehreren Energiehyperflächen und zur Irreversibilität einzelner Prozesse vgl. Lit.⁴¹⁾.
- 43) *R. Mayer*, *S. Scheithauer* und *D. Kunz*, *Chem. Ber.* **99**, 1393 (1966).

[389/79]