

***trans*-2,3-Di-*tert*-butylthiiran-1,1-dioxid und 2,5-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide aus *tert*-Butyldiazomethan und Schwefeldioxid**

Solvenseffekte und Mechanismen der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion¹⁾

Helmut Quast* und Frieder Kees

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 2. Juni 1980

tert-Butyldiazomethan (**5e**) bildete mit Schwefeldioxid sowohl *trans*-Di-*tert*-butylthiiran-1,1-dioxid (**3**) als auch die diastereomeren 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide **7e**, die sich basenkatalysiert in das 2,3-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxid **11** umlagerten. Die Konstitutionen wurden durch IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren und die Produkte der Schwefeldioxid-Abspaltung gesichert. Während höhere Solvenspolarität **3** gegenüber **7e** begünstigte, wurde das Diastereomerenverhältnis *cis*-**7e**/*trans*-**7e** davon praktisch nicht beeinflusst. Das Verhältnis des Thiiran-1,1-dioxids **3** zu den Dihydrothiadiazoldioxiden hing nicht davon ab, ob das intermediäre *tert*-Butylsulfen (**6e**) aus **5e** und Schwefeldioxid oder aus 2,2-Dimethylpropansulfonylchlorid (**14**) und Triethylamin erzeugt wurde. Im Gegensatz zu Literaturangaben ergab die Umsetzung der Phenyldiazoalkane **5f** und **5h** mit Schwefeldioxid *cis*/*trans*-Verhältnisse der Thiiran-1,1-dioxide **9f** bzw. **9h**, die nur wenig vom Lösungsmittel beeinflusst wurden. Die Dihydrothiadiazoldioxide **7** und damit auch ihre Zerfallsprodukte, die Azine **8** (soweit diese nicht durch direkte Zersetzung der Diazoalkane entstehen), sind offenbar das Ergebnis einer [3 + 2]Cycloaddition zwischen Diazoalkan **5** und Sulfen **6**. Thiiran-1,1-dioxide **9** scheinen dagegen aus Zwitterionen **20** zu entstehen, die gegenüber der [3 + 2]Cycloaddition durch höhere Polarität des Lösungsmittels, durch Arylsubstituenten des Sulfens und die Abwesenheit von Alkylgruppen begünstigt werden. Die Dichotomie im Verhalten von Sulfenen gegenüber Diazoalkanen läßt sich auf die Existenz zweier tiefliegender Sulfen-MO's zurückführen, von denen nur eines π -Symmetrie aufweist.

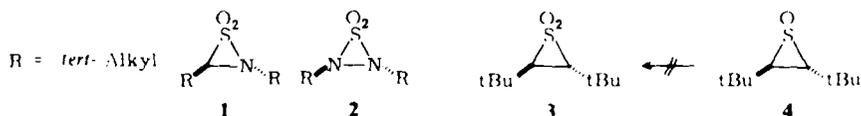
***trans*-2,3-Di-*tert*-butylthiirane 1,1-Dioxides and 2,5-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole 1,1-Dioxides from *tert*-Butyldiazomethane and Sulfur Dioxide**

Solvent Effects and Mechanisms of the *Staudinger-Pfenninger*-Reaction¹⁾

When allowed to react with sulfur dioxide *tert*-butyldiazomethane formed not only *trans*-di-*tert*-butylthiirane 1,1-dioxide (**3**) but also the diastereomeric 2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazole 1,1-dioxides **7e** which under base-catalysis rearranged to the 2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazole 1,1-dioxide **11**. The structures were deduced from IR, UV, and ¹H-NMR spectra, and from the products obtained after loss of sulfur dioxide. Whereas increase of the solvent polarity favoured **3** over **7e**, the diastereomer ratio *cis*-**7e**/*trans*-**7e** remained virtually unaffected. The ratio of thiirane 1,1-dioxide **3** to dihydrothiadiazole 1,1-dioxides did not depend on whether the intermediate *tert*-butylsulfene **6e** had been generated from **5e** and sulfur dioxide or from 2,2-dimethylpropane sulfonylchloride (**14**) and triethylamine. In contrast to reports in the literature, the reaction of the

phenyldiazoalkanes **5f** and **5h** with sulfur dioxide afforded *cis/trans* ratios of the thiirane 1,1-dioxides **9f** and **9h**, respectively, which were only slightly influenced by the solvent. Apparently, the dihydrothiadiazole 1,1-dioxides **7** and hence their decomposition products, the azines **8** (as far as these do not arise from the direct decomposition of the diazo compounds), are the result of a [3 + 2]cycloaddition between the diazoalkane **5** and the sulfene **6**. In contrast, the thiirane 1,1-dioxides **9** seem to originate *via* the zwitterions **20** the formation of which is favoured over the [3 + 2]cycloaddition by solvents of high polarity, by the presence of aryl substituents at the sulfene, as well as by the lack of alkyl groups. The dichotomy in the behaviour of sulfenes towards diazoalkanes can be traced back to the existence of two low-lying sulfene MO's, only one of which exhibits π -symmetry.

Vor einiger Zeit glückte die Synthese neuartiger dreigliedriger Schwefelheterocyclen mit tertiären Alkylgruppen als Substituenten, der Thiaziridin-1,1-dioxide **1**²⁾ und der Thiadiaziridin-1,1-dioxide **2**³⁾, deren Chemie inzwischen gut untersucht ist. Für einen Vergleich der Dreiringheterocyclen mit SO₂ als Ringglied untereinander fehlten bisher entsprechend substituierte Thiiran-1,1-dioxide. Wir haben daher eine solche Verbindung, das 2,3-Di-*tert*-butylthiiran-1,1-dioxid (**3**), synthetisiert und berichten hier darüber sowie über Solvenseffekte bei der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion von *tert*-Butyldiazomethan und Phenyldiazomethanen.

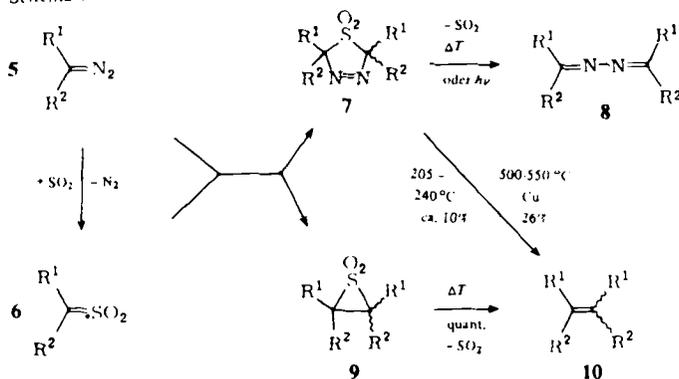


Für die Synthese von Thiiran-1,1-dioxiden stehen zwei recht allgemeine Verfahren zur Verfügung, die Reaktion von Diazoalkanen mit Schwefeldioxid bei tiefer Temperatur, mit der *Staudinger* und *Pfenninger* 1916 das erste Thiiran überhaupt dargestellt haben^{4, 9)}, und die *Opitz-Fischer*-Methode^{5, 8)}, bei der Alkylsulfonylchloride mit Triethylamin in Gegenwart von Diazoalkanen umgesetzt werden. Thiiran-1,1-dioxide entstehen zwar auch durch 1,3-Eliminierung von Halogenwasserstoff aus α -Halogensulfonen unter dem Einfluß von Hydroxyl- oder Alkoholat-Ionen (*Ramberg-Bäcklund*-Reaktion)¹⁰⁾, doch mißlingt unter diesen Bedingungen ihre Isolierung, da basenkatalysierte^{6, 10, 11)} Schwefeldioxid-Abspaltung zum Alken eintritt. Oxidation von Thiirane führt nur zu Thiiran-1-oxiden^{12, 13)}, *trans*-2,3-Di-*tert*-butylthiiran-1-oxid (**4**) reagierte zwar mit 3-Chlorperbenzoesäure, es entstanden aber keine definierten, stabilen Produkte¹³⁾. Da bei der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion nur eine Vorstufe gebraucht wird, lag dieser Weg zum Thiiran-1,1-dioxid **3** am nächsten.

Die *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion verläuft in mehreren Schritten. Im ersten entstehen aus den Diazoalkanen **5** und Schwefeldioxid die Sulfene **6**, die sich auch durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus Sulfonylchloriden erzeugen^{5, 8)} und unter den Bedingungen der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion durch Alkohole^{6, 14, 15)}, Mercaptane⁶⁾, Amine^{6, 14)} und Enamine¹⁶⁾ abfangen lassen. Den zweiten Schritt, die Reaktion der Sulfene **6** mit den Diazoalkanen **5**, kennzeichnet eine merkwürdige Dichotomie. Diazomethan und die substituierten Diazomethane **5a** – **c** gaben Gemische diastereomerer Thiiran-1,1-dioxide **9** und /oder Alkene **10**, die durch stereospezifischen cheletropen Zerfall von **9** entstanden. Daneben fand man meist Azin **8**, dessen Bildungsweise zwar nicht gesichert aber wahrscheinlich zumindest teilweise im Sinne der üblichen Diazoalkan-Zersetzung¹⁷⁾ zu verstehen ist. Die Dialkyldiazomethane **5d** bildeten im Gegensatz zu anderen Diazoverbindungen *keine* Thiiran-1,1-dioxide, sondern in einer [3 + 2]Cycloaddition die ther-

misch recht stabilen 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide **7d**^{6,18)}. Deren thermische¹⁹⁻²¹⁾ oder photochemische^{20,21)} Schwefeldioxid-Abspaltung führte zu den Ketazinen **8d**; erst bei raschem Erhitzen auf 205–240°C^{19,21)} oder durch Strömungspyrolyse über Kupfer bei 500–550°C²⁰⁾ erhielt man neben **8d** in bescheidenen Ausbeuten tetrasubstituierte Ethylene **10d**. Nur in einem Falle, bei der Umsetzung von 3- bzw. 4-Nitrobenzylsulfonylchlorid mit überschüssigem Diazomethan, wurden *gleichzeitig* die Produkte *beider* Wege, Styrole und 2,3-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide gefunden²²⁾.

Schema 1



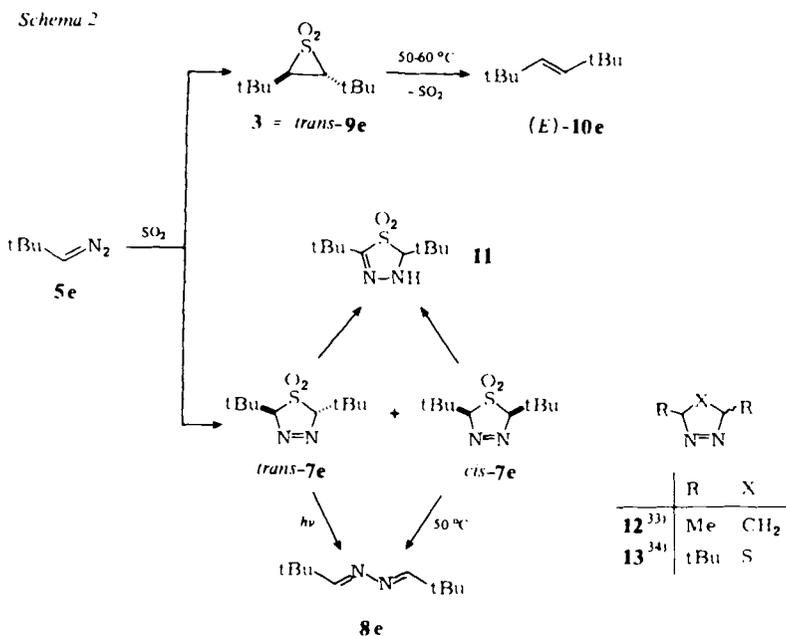
	R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	H	H, Alkyl, Aryl	e	H	tBu
b	Alkyl	Aryl	f	H	Ph
c	Aryl	Aryl	g	H	4-Methylphenyl
d	Alkyl	Alkyl	h	Me	Ph

Staudinger-Pfenninger-Reaktion des tert-Butyldiazomethans

Da die meisten früheren Untersuchungen unter synthetischen Aspekten standen und zudem noch von Diazoverbindungen ausgingen, die nur in Lösung hergestellt worden waren, gibt es bisher kaum vollständige Produktanalysen der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion^{15,23)}. *tert*-Butyldiazomethan (**5e**) ließ sich durch trockene Thermolyse des Natrium- oder Lithium-Salzes des 2,2-Dimethylpropanalotosylhydrazons leicht rein erhalten^{2b)}. Damit konnte die *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion sehr einfach in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden. Außerdem erlaubte **5e** eine besonders empfindliche ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Reaktionsprodukte.

Leitete man langsam Schwefeldioxid über die Lösung von **5e** in trockenen Solvenzien bis zur Entfärbung und destillierte danach das Lösungsmittel bei tiefer Temperatur im Vakuum ab, dann erhielt man neben wenig Azin **8e**²⁴⁾, das bereits in dem eingesetzten **5e** vorhanden war, drei Verbindungen, das gewünschte *trans*-2,3-Di-*tert*-butylthiiran-1,1-dioxid (**3**) sowie die diastereomeren 2,5-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide *trans*-**7e** und *cis*-**7e** (Schema 2). Die Auswaagen entsprachen praktisch quantitativen Ausbeuten. In keinem Falle konnte das Alken (*E*)-**10e** oder dessen (*Z*)-

Diastereomeres nachgewiesen werden, wobei allerdings nicht auszuschließen ist, daß Spuren davon bei der Aufarbeitung verloren gingen.



Bei Versuchen zur Trennung durch Tieftemperatur-Kristallisation aus Ether/Petrolether kristallisierten **3** und *trans-7e* gemeinsam, während sich das Azin **8e** und *cis-7e* in der Mutterlauge anreicherten. Deshalb nutzten wir das unterschiedliche thermische und photochemische Verhalten der Produkte zu ihrer Trennung aus. In siedendem Petrolether (50–70 °C) zerfielen **3** und *cis-7e* unter Schwefeldioxid-Abspaltung in (*E*)-**10e** bzw. **8e**, während das thermisch relativ stabile *trans-7e* beim Abkühlen kristallisierte. Beim Belichten in Ether bei 10–15 °C spaltete dagegen dieses Schwefeldioxid ab und ging in das leicht abtrennbare Azin **8e** über, so daß **3** durch Kristallisation rein isoliert werden konnte. Von *cis-7e* erhielten wir nur angereicherte Lösungen.

Nach Photolyse des 2,5-Dihydrothiadiazoldioxids *trans-7e* und Kristallisation des Thiirandioxids **3** isolierten wir aus dessen Mutterlauge schließlich noch ein Isomeres von **7e**, das 2,3-Dihydrothiadiazoldioxid **11**, in 1,4proz. Ausbeute. **11** ist offenbar ein Folgeprodukt von **7e**. Dieses lagerte sich nämlich unter Basenkatalyse, zum Beispiel in Gegenwart von Triethylamin, in **11** um.

Die isolierten Verbindungen **3**, *trans-7e* und **11** bildeten farblose Kristalle. Ihre Zusammensetzung ging aus den Elementaranalysen, den Massenspektren sowie bei **11** der osmometrisch bestimmten Molmasse hervor. Wie andere Dreiringe mit SO₂ als Ringglied^{2b, 25)} zeigte **3** auch im 12-eV-Massenspektrum keinen Molpeak sondern als Ion der höchsten Massenzahl das dem Alken **10e** entsprechende Fragment, das in erwarteter Weise weiter zerfiel. Auch das gerade noch erkennbare Molekülion von *trans-7e* verlor Schwefeldioxid zusammen mit einer Methyl- bzw. *tert*-Butylgruppe. Im Mas-

senspektrum von **11** entsprachen die Ionen höchster Massenzahl dem Verlust von SO und einer tert-Butylgruppe bzw. von SO₂ und einer tert-Butylgruppe.

Über die Konstitution von **3**, **7e** und **11** gaben die Spektren Auskunft (Tab. 3). Die Frequenzen der symmetrischen und der antisymmetrischen SO₂-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **3** lagen in den für Thiirandioxide angegebenen Bereichen von 1143–1168 cm⁻¹ ($\bar{\nu}_s$) und 1305–1352 cm⁻¹ ($\bar{\nu}_a$)^{23,26–31}. Auch die SO₂-Frequenzen von trans-**7e** stimmten gut mit denen bekannter 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide ($\bar{\nu}_s = 1130–1156$, $\bar{\nu}_a = 1285–1310$ cm⁻¹^{20,21}) überein. Besonders charakteristisch für die 2,5-Dihydrothiadiazoldioxid-Struktur von trans-**7e** war die Absorption des cis-Azo-Chromophors im UV-Spektrum bei 375 nm ($\epsilon = 270$, in Cyclohexan), die bei **11** erwartungsgemäß fehlte. Andere 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide absorbierten bei 364–374 nm ($\epsilon = 140–190$)^{19–21}. Hinweise auf die Konfiguration von **3**, cis-**7e** und trans-**7e** gaben die ¹H-NMR-Signale der Ringprotonen. Die trans-Konfiguration von **3** ergab sich aus einem Vergleich mit den chemischen Verschiebungen der diastereomeren 2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxide³²) und dem quantitativen Zerfall in Schwefeldioxid und (*E*)-**10e**. cis-**7e** und trans-**7e** sind aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren und der Tatsache, daß beide unter Verlust von Schwefeldioxid quantitativ in Azin **8e** übergehen können, Diastereomere. Bei vergleichbaren Diastereomerenpaaren, den cyclischen Azoverbindungen **12**³³) und **13**³⁴), absorbieren die cis-ständigen Ringprotonen bei höherem Feld als die trans-ständigen. Dieses Kriterium stützt die hier getroffene Zuordnung der Konfiguration von cis-**7e** und trans-**7e**. Eine genauere Untersuchung des unterschiedlichen thermischen Verhaltens der diastereomeren 2,5-Dihydrothiadiazol-1,1-dioxide **7**, die deren Konfiguration bestätigte, wird an anderer Stelle mitgeteilt³⁵).

Einfluß des Lösungsmittels auf die Staudinger-Pfenninger-Reaktion des tert-Butyldiazomethans

Bedingt durch die Herstellung der Diazoverbindungen wurde ihre Umsetzung mit Schwefeldioxid meistens in Ether oder Petrolether und nur gelegentlich in anderen Lösungsmitteln^{6,14–16}) durchgeführt. Dementsprechend wenig weiß man von der Solvensabhängigkeit der Staudinger-Pfenninger-Reaktion. So soll das cis/trans-Verhältnis der Produkte des Phenyl Diazomethans (**5f**) mit abnehmender Lösungsmittelpolarität zunehmen (s. unten). Im Falle des Bis(4-methoxyphenyl)diazomethans nimmt die Ausbeute an Alken mit abnehmender Solvenspolarität ab zugunsten des Ketons und eines früher noch nicht beobachteten Produkts, des Bis(4-methoxyphenyl)sulfids³⁶).

Mit **5e** hatten wir ein leicht lösungsmittelfrei darstellbares Diazoalkan in der Hand, das mit Schwefeldioxid nebeneinander trans-Thiiran-1,1-dioxid (**3**) und zwei diastereomere 2,5-Dihydrothiadiazoldioxide (cis-**7e** und trans-**7e**) bildete, die unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen stabil waren und sich leicht quantitativ ¹H-NMR-spektroskopisch erfassen ließen. Eine Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Staudinger-Pfenninger-Reaktion von **5e** lag nahe, nicht zuletzt auch weil die Ausbeute an dem gewünschten Thiirandioxid **3** in dem üblichen Solvens Ether recht bescheiden war. Tatsächlich änderte sich das Verhältnis Thiirandioxid **3** zu Dihydrothiadiazoldioxid **7e** von 2:8 nach 7:3 bis 8:2, wenn man von Pentan zu Acetonitril über-

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Produktverteilung bei der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion von *tert*-Butyldiazomethan (**5e**) in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. Schema 2). Die Lösungsmittel sind nach steigendem E_T -Wert geordnet³⁷⁾

Lösungsmittel	Temp. [°C]	3	<i>cis</i> -7e	<i>trans</i> -7e	<i>cis</i> -7e: <i>trans</i> -7e	8e [%]
Pentan	-95	27	18	55	0.33	2
	-25	16	21	63	0.33	4
	+25	18	20	62	0.33	16
Ether	-25	25	14	61	0.23	4
Tetrahydrofuran	-25	47	10	43	0.24	14
Dichlormethan	-25	58	10	32	0.32	4
Acetonitril	-45	77	3	20	0.15	11
	-25	73	5	22	0.25	18
	-25	73	6	21	0.30	21
	-25 ^{a)}	75	[25 ^{b)}]		-	-
	-25 ^{c)}	72	5	23	0.24	-
2-Propanol	-25	58	8	34	0.23	-
Ethanol	-25	63	7	30	0.24	5
Methanol	-25	68	6	26	0.23	7
	-25	71	2	27	0.1	43
	-25	71	3	26	0.1	18
[OD]Methanol	-25	68	3	29	0.1	11
		61	5	34	0.14	10 ^{d)}

^{a)} In Gegenwart von 1 mol Triethylamin. – ^{b)} **11**, das unter Basenkatalyse aus *cis*-7e und *trans*-7e entstanden war (s. oben). – ^{c)} In Gegenwart von 0.5 mol Triethylammoniumchlorid. – ^{d)} Aus den Peakhöhen der *tert*-Butyl-Signale berechnet (Varian EM 390, Skalendehnung 3 Hz/cm).

ging (Tab. 1), während das Diastereomerenverhältnis *cis*-7e:*trans*-7e bei 0.23–0.33 blieb. Ein signifikanter Einfluß der Reaktionstemperatur war nicht zu beobachten. Ebensovienig wurde das Verhältnis Thiirandioxid zu Dihydrothiadiazoldioxid durch Zusatz von Triethylamin oder Triethylammoniumchlorid beeinflusst. Triethylamin bewirkte lediglich Isomerisierung von *cis*-7e und *trans*-7e zum 2,3-Dihydrothiadiazoldioxid **11**. Obschon Sulfene als Zwischenstufen auftreten, konnten typische *Staudinger-Pfenninger*-Produkte auch in Ethanol beobachtet werden¹⁵⁾, da dessen Reaktion mit Sulfenen Basenkatalyse benötigt¹⁴⁾. Außerdem liegt das Gleichgewicht zwischen Ethanol, Schwefeldioxid und Ethylhydrogensulfid praktisch ganz auf der Seite des Schwefeldioxids¹⁵⁾. Unsere Hoffnung, durch Verwendung von Lösungsmitteln mit noch höheren E_T -Werten³⁷⁾ als Acetonitril das Verhältnis weiter zugunsten von **3** verändern zu können, erfüllte sich aber nicht. Als niedrigsiedende Lösungsmittel kamen nur einige Alkohole in Frage, die jedoch ein Verhältnis **3**:7e = 6:4 bis 7:3 ergaben (Tab. 1). In Abb. 1 sind die Produktverhältnisse **3**:*cis*-7e:*trans*-7e der Tab. 1 gegen die E_T -Werte der verwendeten Lösungsmittel aufgetragen. Man erkennt, daß die aprotischen Lösungsmittel und die Alkohole je eine Gruppe bilden, innerhalb derer sich die Anteile an **3** und *trans*-7e monoton mit den E_T -Werten ändern.

Das in vielen Fällen beobachtete Azin **8e** stammte *nicht* aus dem 2,5-Dihydrothiadiazoldioxid *cis*-7e, das erst bei wesentlich höherer Temperatur Schwefel-

dioxid verlor, sondern war in dem eingesetzten *tert*-Butyldiazomethan infolge geringer Zersetzung bereits vorhanden. Demzufolge war auch kein Zusammenhang zwischen Azinmenge und dem Anteil an *cis*-7e erkennbar.

Die präparative Bedeutung der Solvensabhängigkeit der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion von 5e liegt auf der Hand. Während nach der Umsetzung in Ether und Abtrennung der anderen Produkte nur 13 – 16% reines 3 isoliert werden konnten, betrug die Ausbeute der Reaktion in Acetonitril 32%. Andererseits erhielt man in Petrolether 35% reines *trans*-7e.

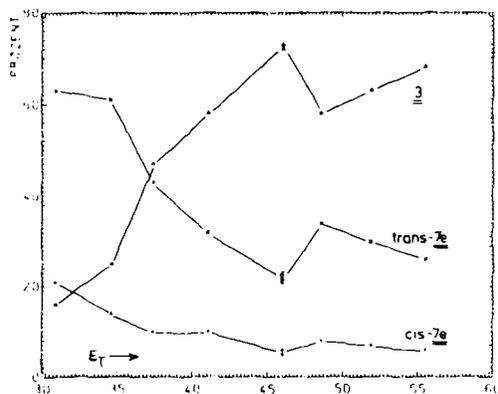
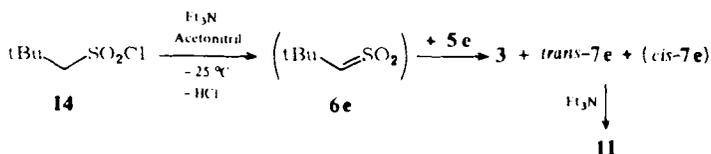


Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem Produktverhältnis 3: *cis*-7e: *trans*-7e der Reaktion von *tert*-Butyldiazomethan (5e) mit Schwefeldioxid bei -25°C und den ϵ_T -Werten der verwendeten Lösungsmittel

Reaktion des *tert*-Butyldiazomethans mit *tert*-Butylsulfen nach *Opitz* und *Fischer*

Das neuartige, mit dem Lösungsmittel variierende Produktspektrum der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion von *tert*-Butyldiazomethan (5e), regte Versuche an mit dem Ziel, das aus 5e und Schwefeldioxid zu erwartende intermediäre Sulfen 6e auf andere Weise, nämlich nach *Opitz* und *Fischer*^{5,6)} durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus dem Sulfonylchlorid 14^{3b)} zu erzeugen und mit 5e umzusetzen. In Ether reagierte 14 mit Triethylamin und 5e aber selbst bei $+20$ bis 25°C nur äußerst langsam. In Acetonitril bei -25°C resultierte dagegen praktisch das gleiche Verhältnis von Thürandioxid 3 zu den Dihydrothiadiazoldioxid *trans*-7e und 11 wie bei der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion. Offenbar waren lediglich *cis*-7e und etwa die Hälfte von *trans*-7e unter dem Einfluß des Triethylamins in 11 übergegangen. *Opitz* und *Fischer* hatten diastereomere 2,3-Dimethylthiiran-1,1-dioxide und 2,3-Diphenylthiiran-1,1-dioxide (9f) mit dem gleichen *cis/trans*-Verhältnis erhalten unabhängig davon, ob das Diazoalkan mit Schwefeldioxid oder mit Sulfonylchlorid in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt worden war^{5,6)}. Ihr Schluß auf eine gemeinsame Sulfen-Zwischenstufe wird durch die jetzt mit 5e erzielten Ergebnisse bestätigt.



Einfluß des Lösungsmittels auf die Staudinger-Pfenninger-Reaktion von Aryldiazoalkanen

Der bemerkenswerte Solvenseffekt bei der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion von **5e** warf die Frage auf, ob und wie weit sich die Reaktion anderer Diazoalkane, zum Beispiel von Aryldiazoalkanen, durch das Lösungsmittel steuern läßt. Wie bereits oben erwähnt, soll das Verhältnis *cis*-Stilben/*trans*-Stilben [(*Z*)-**10f**/(*E*)-**10f**] mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels abnehmen^{6,23)}, doch liegen die Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Autoren in der gleichen Größenordnung wie die vermuteten Effekte (Tab. 2).

Tab. 2. *cis/trans*- bzw. (*Z*)/(*E*)-Diastereomerenverhältnisse bei der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion der Aryldiazomethane **5f**–**h** in verschiedenen Lösungsmitteln sowie bei der Reaktion von **5f** mit Phenylsulfen nach *Opitz* und *Fischer*

Aryldiazo- methan	Solvens	Temp. [°C]	Verhältnis <i>cis</i> - 9 : <i>trans</i> - 9 = (<i>Z</i>)- 10 :(<i>E</i>)- 10	Lit.
5f	Pentan	– 40 bis – 60	45:55	39)
		– 25	43:57	diese Arbeit
	Hexan	– 20	60:40	23)
		0	41:59	23)
	Ether	– 20	23:77	23)
		– 25	39:61	diese Arbeit
– 20	44:56 ^{a)}	6)		
	Acetonitril	– 25	50:50	diese Arbeit
5g ^{b)}	Ethanol	+ 20	36:64	15)
5h	Pentan	– 25	16:84	diese Arbeit
		– 25	17:83	diese Arbeit
	Acetonitril	– 25	31:69	diese Arbeit

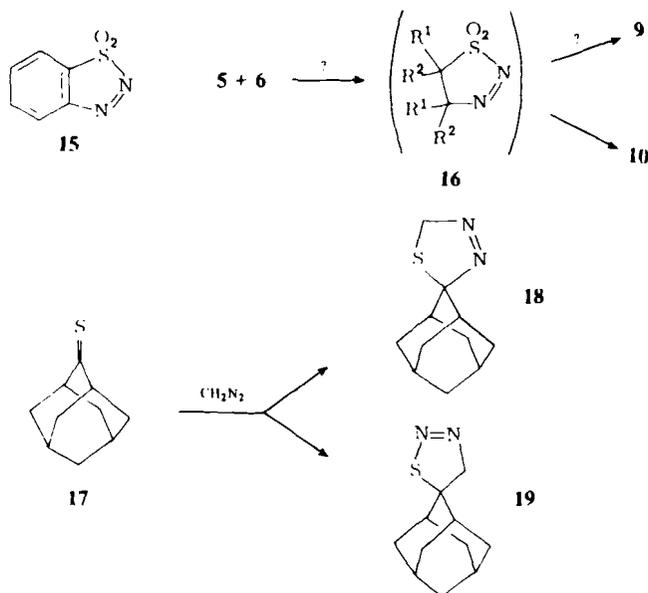
^{a)} Aus **5f** und Phenylsulfen nach *Opitz* und *Fischer*. – ^{b)} Neben 59% **10g** wurden 9% Azin **8g**, 4% 4-Methylbenzaldehyd und 23% 4-Methylbenzylsulfonsäureester erhalten.

Wir haben deswegen die Aryldiazoalkane **5f** und **5h** in verschiedenen Lösungsmitteln mit Schwefeldioxid bei – 25°C umgesetzt und auch bei dieser Temperatur das Solvens abdestilliert. In allen Fällen erhielten wir ein Gemisch der diastereomeren Thiirandioxide **9f**, **9h**, deren stereospezifischer cheletroper Zerfall in Schwefeldioxid und die Alkene **10f**, **10h** sich bequem ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen ließ (Tab. 2). Aus **5f** entstand kein Azin **8f**, während **5h** über eine thermisch sehr empfindliche Zwischenstufe, vermutlich das 2,5-Dihydrothiadiazoldioxid **7h**, 11–13% Acetophenonazin (**8h**) bildete. In Übereinstimmung mit *Bordwell*, der für die Zerfallsgeschwindigkeiten die Reihenfolge *trans*-**9f**, *cis*-**9h** > *trans*-**9h** > *cis*-**9f** abschätzte⁴⁰⁾, zersetzten sich *trans*-**9f**,

cis-**9h** und *trans*-**9h** bereits bei 34 °C in einer Stunde vollständig, während das thermisch relativ stabile *cis*-**9f**^{23, 30, 39)} durch Kristallisation aus Ether rein erhalten wurde. Im Widerspruch zu Literaturangaben^{6, 23)} und im Gegensatz zu den mit *tert*-Butyldiazomethan (**5e**) erzielten Ergebnissen beeinflusst das Lösungsmittel den Verlauf der Reaktion überhaupt nicht und das *cis/trans*-Verhältnis der Thiirandioxide **9f**, **9h** nur unwesentlich. Anders lautende Befunde²³⁾ dürften auf die Analysenmethode zurückzuführen sein. Bildung von Azinen **8b** und Überwiegen der *trans*-Thiirandioxide *trans*-**9b** bzw. der *trans*-Alkene (*E*)-**10b** wie im Falle des 1-Phenyldiazomethans (**5h**) wurde bei allen untersuchten Alkylaryldiazomethanen **5b** beobachtet^{6, 41)}.

Mechanismen der Reaktionen zwischen Diazoalkanen und Sulfenen

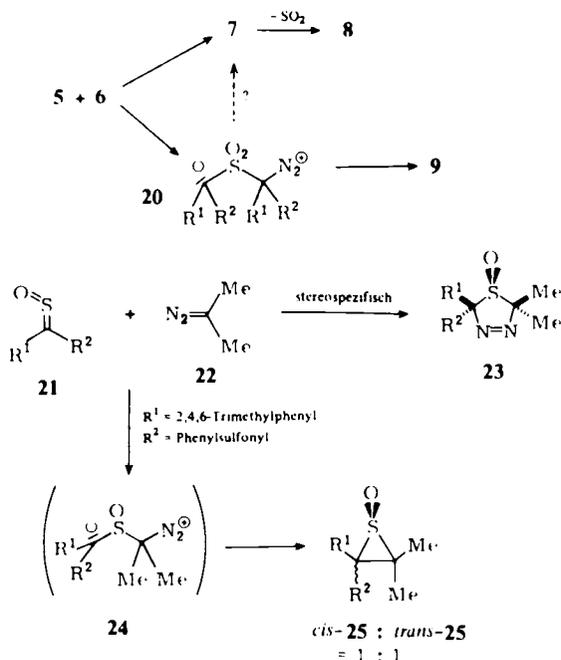
Zur Erklärung der verschiedenen Produkte von Diazoverbindungen **5** und Sulfenen **6** (Schema 1) wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen. *Staudinger*⁴⁾ und in neuerer Zeit *Neureiter*³²⁾ vermuteten als Vorstufen der Thiirandioxide **9** die noch unbekannt¹⁸⁾, wie **15** sicher recht instabilen 4,5-Dihydro-1,2,3-thiadiazol-1,1-dioxide (**16**). Tatsächlich hängt zum Beispiel die Richtung der [3 + 2]Cycloaddition von Diazomethan an die C = S-Bindung des Adamantanthions (**17**) vom Lösungsmittel ab: In Petrolether überwiegt das 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol (**18**: **19** = 87:13), in Methanol das 4,5-Dihydro-1,2,3-thiadiazol (**18**: **19** = 22:78)⁴²⁾.



In Anbetracht der Atomorbitalkoeffizienten der für die [3 + 2]Cycloaddition von **5** und **6** entscheidenden Grenzorbitale (Diazoalkan-HO und Sulfen-LU, Abb. 2) ist aber die Bildung von **16** unwahrscheinlich. Außerdem ist schwer einzusehen, daß **16** *nur* Stickstoff abspalten und die Thiirandioxide **9** bilden soll anstatt unter Verlust von

Stickstoff und Schwefeldioxid in die Alkene **10** überzugehen. Die durch Stickstoffeliminierung aus **16** hervorgehende, acyclische Spezies dürfte nämlich dem Übergangszustand des cheletropen Zerfalls der Thiirandioxide ⁴³⁾ **9** sehr nahe kommen.

Nach Hesse²⁶⁾ entstehen zunächst Zwitterionen (**20**), die wie die α -Halogensulfon-Carbanionen der *Ramberg-Bäcklund-Reaktion*^{10,40)} in die Thiirandioxide **9** oder durch Ringschluß in die 2,5-Dihydrothiadiazoldioxide **7** übergehen. *Inhoffen*²⁰⁾ betrachtete dagegen **7** als Produkt einer 1,3-dipolaren Cycloaddition.



Die Bildung der Zwitterionen **20** dürfte durch die Polarität des Lösungsmittels stärker begünstigt werden als die [3 + 2]Cycloaddition zu **7**. Damit gibt die Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung bei der *Staudinger-Pfenninger-Reaktion* von **5e** den ersten experimentellen Hinweis darauf, daß **7** und **9** nicht aus einer gemeinsamen zwitterionischen Zwischenstufe entstehen, die Dichotomie der Reaktion vielmehr auf zwei verschiedenen, annähernd gleich günstigen Reaktionsmöglichkeiten von Diazoverbindung **5** und Sulfen **6** beruht. Die Effekte der Substituenten passen gut in dieses Bild: Carbanion-stabilisierende Gruppen wie Arylreste begünstigen **20** und damit die Thiiran-1,1-dioxide **9**. Eine oder zwei Alkylgruppen verändern dagegen teilweise oder ganz die Balance zugunsten von **7**. Die durch das Lösungsmittel wenig oder gar nicht beeinflussten Diastereomerenverhältnisse *cis*-**7**/*trans*-**7** und *cis*-**9**/*trans*-**9** sind wahrscheinlich das Resultat sterischer Substituenteneffekte.

Eine mögliche (evtl. reversible) Protonierung des Zwitterions **20e** in Alkoholen spielt offenbar keine Rolle, wie der Vergleich der *Staudinger-Pfenninger-Reaktion* des *tert*-Butyldiazomethans (**5e**) in Methanol und [OD]Methanol zeigt (Tab. 1). Weder ändert

sich in [OD]Methanol das Produktverhältnis signifikant, noch wird Deuterium in ein Produkt eingebaut. Es erscheint plausibel, daß der Ringschluß von **20e** zum Thiirandioxid **9e** mit der möglichen Protonierung von **20e** durch Alkohole erfolgreich konkurrieren kann, da er wegen der ausgezeichneten Abgangsgruppe Stickstoff sehr rasch verlaufen sollte.

Ein ähnliches Verhalten zeigten Sulfinen (**21**) gegenüber 2-Diazopropan (**22**). Während im allgemeinen **22** mit Sulfinen **21** in einer stereospezifischen [3 + 2]Cycloaddition 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1-oxide **23** bildete, entstanden bei Anwesenheit eines sperrigen Substituenten aus sterisch einheitlichen Sulfinen **21** wahrscheinlich auf dem Weg über die Zwitterionen **24** (1 : 1)-Gemische diastereomerer Thiiran-1-oxide **25**⁴¹⁾.

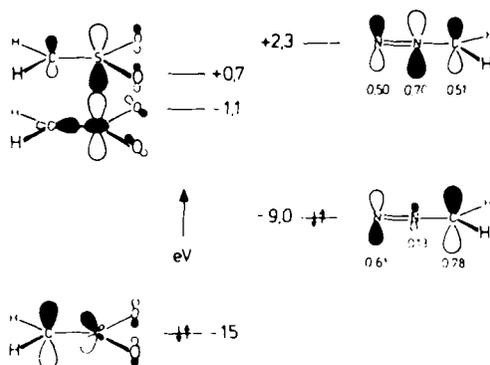


Abb. 2. Mit CNDO/2 berechnete Grenzorbitale von Sulfen⁴⁵⁾ und Diazomethan sowie Atomorbitalkoeffizienten für HO und LU des Diazomethans⁴⁶⁾

Die verschiedenen Reaktionsweisen der Sulfene **6** mit Diazoverbindungen **5** lassen sich anhand der Grenzorbitale verstehen (Abb. 2). Nach *Houk* besitzen Sulfene zwei relativ tief liegende unbesetzte MO's, von denen nur eines π -Symmetrie hat. Unabhängig davon, ob ihre in Abb. 2 wiedergegebene Reihenfolge richtig ist, sind beide „composed of orbitals heavily localized on sulfur and out of plane (π) at the sulfur atom“⁴⁵⁾. Bei den Reaktionen einer Diazoverbindung mit einem Sulfen gibt aufgrund der relativen Grenzorbital-Energien sicher die Wechselwirkung des Diazoalkan-HO mit unbesetzten Sulfen-Orbitalen den Ausschlag. Für eine konzertierte [3 + 2]Cycloaddition eignet sich nur das leere Sulfen-MO mit π -Symmetrie, für die Bildung des Zwitterions **20** das andere. Damit ließe sich die Dichotomie der *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion auf die Existenz zweier tiefliegender, energetisch ähnlicher „LUMO's“ beim Sulfen zurückführen.

Wir danken Herrn Dr. *N. Pelz* für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dipl.-Chem. *H.-M. Seidenspinner* für ergänzende Versuche und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen siehe Lit.^{2b,3a}).

Schwefeldioxid wurde über Diphosphorpentoxid getrocknet. *tert*-Butyldiazomethan (**5e**), *Phenyldiazomethan* (**5f**) und *1-Phenyldiazoethan* (**5h**) wurden aus den Natriumsalzen der entsprechenden Tosylhydrazone durch trockene Pyrolyse bei 90–140°C/10⁻³ Torr hergestellt^{2b}). Nach Literaturangaben wurden erhalten: *2,2-Dimethylpropanalazin* (**8e**), farblose Kristalle mit Schmp. 77–78°C nach Sublimation bei 35–40°C/14 Torr (Lit.²⁴) Schmp. 79–80°C, aus Ethanol); *Acetophenonazin* (**8h**), aus Ethanol gelbe Kristalle mit Schmp. 122–123°C (Lit.⁴⁷) Schmp. 124°C).

trans-2,3-Di-*tert*-butylthiiran-1,1-dioxid (**3** = *trans*-**9e**): Über eine Lösung von 5.9 g (ca. 60 mmol) **5e** in 70 ml trockenem Ether wurde bei –8°C unter Rühren Schwefeldioxid geleitet, so daß die Lösung nach ca. 15 min entfärbt war. Danach destillierte man bei 0°C/0.1 Torr das Lösungsmittel ab. Man erhielt 6.5 g eines farblosen Feststoffs, der laut ¹H-NMR-Spektrum aus **3**, *cis*-**7e**, *trans*-**7e** und **11** im Verhältnis 29:4:63:4 bestand. Er wurde in 350 ml trockenem Ether gelöst und in einer Bestrahlungsapparatur mit wassergekühltem Vycor-Tauchschacht und GWCA-1965-Filterrohr⁵³) mit einer 450-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe, Canrad Hanovia, Typ L, Nr. 679 A-36, bei 10–12°C 1 h belichtet. Danach destillierte man den Ether bis auf 25 ml ab, filtrierte und kühlte auf –20°C. Man erhielt 0.80–0.98 g (13–16%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 90–91°C. Ein Versuch in Acetonitril bei –45°C ergab 32% **3** mit gleichem Zers.-P. – MS (12 eV, Tiegeltemp. 20°C, Temp. der Ionenquelle 200°C): *m/e* (%) = 140 (M – SO₂, 9), 125 (M – SO₂ – CH₃, 31), 97 (M – SO₂ – C₃H₇, 23), 83 (M – SO₂ – C₄H₉, 61), 70 (C₅H₁₀, 100), 69 (C₅H₉, 48), 64 (SO₂, 5), 57 (C₄H₉, 16).

C₁₀H₂₀O₂S (204.3) Ber. C 58.78 H 9.87 S 15.69 Gef. C 59.05 H 9.88 S 15.71

2,5-Di-tert-butyl-2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxid (**11**): Die im voranstehenden Versuch erhaltene Mutterlauge von **3** wurde i. Vak. eingeengt und auf –20°C gekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden zweimal aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 98 mg (1.4%) farblose Kristalle mit Schmp. 111–112°C. – IR (KBr, cm⁻¹): 3320 (NH), 1590 (C=N), 1303, 1138 (SO₂). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 20°C, Temp. der Ionenquelle 220°C): *m/e* (%) = 127 (M – SO – C₄H₉, 5), 111 (M – SO₂ – C₄H₉, 16), 84 (tBu-C≡NH, 100), 70 (C₅H₁₀, 75), 64 (SO₂, 5), 57 (C₄H₉, 100).

C₁₀H₂₀N₂O₂S (232.4) Ber. C 51.70 H 8.68 N 12.06 S 13.80

Gef. C 51.61 H 8.51 N 12.66 S 13.78

Molmasse 235 (osmometr. in Chloroform)

trans-2,5-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxid (*trans*-**7e**): Nach der Vorschrift für **3** wurden aus 7.6 g (77 mmol) **5e** in 150 ml Ether bei –60°C 9.2 g Gemisch erhalten, das in 150 ml Petrolether (50–70°C) 2 h unter Rückfluß gekocht wurde. Nach Filtrieren und Abkühlen auf +4°C kristallisierten 3.12 g (35%) farblose Blättchen mit Zers.-P. 135–137°C. Kristallisation aus Petrolether (50–70°C) erhöhte den Zers.-P. auf 144–145°C. – MS (70 eV, Tiegeltemp. 25°C, Temp. der Ionenquelle 200°C): *m/e* (%) = 232 (M, 31), 153 (M – SO₂ – CH₃, 45), 126 (39), 121 (55), 111 (M – SO₂ – C₄H₉, 41), 86 (25), 70 (C₅H₁₀, 100).

C₁₀H₂₀N₂O₂S (232.4) Ber. C 51.70 H 8.68 N 12.06 S 13.80

Gef. C 52.02 H 8.44 N 12.11 S 13.71

Umsetzung von 5e mit 2,2-Dimethylpropan sulfonylchlorid (**14**) und Triethylamin: Aus einem auf –45°C gekühlten Tropftrichter wurde unter Rühren in 1 h eine Lösung von 1.64 g (8 mmol) **5e** und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 15 ml Acetonitril zur –24 bis –27°C kalten Lösung von 1.36 g (8 mmol) **14**³⁸) in 15 ml Acetonitril getropft. Nach 1 h bei –25 bis –15°C wurde bei dieser

Tab. 3. In Tetrachlormethan gemessene IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten von *tert*-Butyldiazomethan (**5e**), den Produkten seiner *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion, den Alkenen **10e** sowie den Folgeprodukten von **7e** (vgl. Schema 2). Literaturwerte in eckigen Klammern

Verb.	IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	
		tBu	CH
5e		1.10	3.30
<i>cis</i> - 7e	–	1.38	4.10
<i>trans</i> - 7e	1121, 1323 (SO_2)	1.33	4.56
8e	1650 (C=N, Nujol) [1650 (CHCl_3) ²⁴⁾	1.10 [1.14	7.60 7.67 (CDCl_3) ²⁴⁾
3 = trans-9e	1162, 1315 (SO_2)	1.13	2.90
(<i>Z</i>)- 10e	[728, 1424, 1630, 3005 ⁴⁸⁾	[1.15	5.15 ⁴⁹⁾
(<i>E</i>)- 10e		0.97	5.32
		[0.99	5.34 ⁴⁹⁾
11	1142, 1318 (SO_2), 3380 (NH)	1.17, 1.33 1.10, 1.28	3.68 ^{a)} 4.00 ^{b)}

a) Verbreitert, in Gegenwart von 1 mol Triethylamin Dublett, $J = 1.6$ Hz, nach Schütteln mit D_2O scharfes Singulett; NH: 6.07 ppm (verbreitert). – b) Verbreitert, in $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid; NH: 8.87 ppm (verbreitert).

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Phenyldiazoalkane **5f** und **h** sowie der möglichen Produkte ihrer *Staudinger-Pfenninger*-Reaktion (Schema 1). Literaturwerte in eckigen Klammern

Verb.	Lösungs- mittel	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	
		R^1 (s)	Ph
		$\text{R}^1 = \text{H}$	
5f	CCl_4 [CCl_4 ⁵⁰⁾	4.83	6.7 – 7.4
		4.58	6.90]
8f	[CDCl_3 ²⁴⁾	8.66]	
<i>cis</i> - 9f	CDCl_3 [a)	4.82	7.05 – 7.35
		5.21	7.23]
<i>trans</i> - 9f ^{b)}	CDCl_3	4.53	c)
(Z)- 10f ^{b)}	CDCl_3 [CDCl_3 ⁵¹⁾	6.53	7.13
		6.55	7.18 \pm 0.03]
(E)- 10f ^{b)}	CDCl_3 [CDCl_3 ⁵¹⁾	7.02	c)
		7.10]	
		$\text{R}^1 = \text{Me}$	
5h	CCl_4	2.15	6.7 – 7.4
7h ^{b)}	CDCl_3	2.45	c)
8h	CCl_4 [CDCl_3 ²⁴⁾	2.32	7.25 – 7.45 (6H), 7.8 – 8.0 (4H)
		2.31]	
<i>cis</i> - 9h ^{b)}	CDCl_3	2.08	7.15 (verbr. s)
<i>trans</i> - 9h ^{b)}	CDCl_3	1.57	7.47 (verbr. s)
(Z)- 10h ^{b)}	CDCl_3 [CCl_4 ⁵²⁾	2.15	7.02 (verbr. s)
		2.15]	
(E)- 10h ^{b)}	CDCl_3 [CCl_4 ⁵²⁾	1.87	7.30 (verbr. s)
		1.88]	

a) Kein Lösungsmittel angegeben²³⁾. – b) Nur im Gemisch mit anderen Verbindungen erhalten. – c) Die chemischen Verschiebungen der Phenylprotonen konnten wegen Überlagerungen nicht bestimmt werden.

Temperatur das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Man löste den Rückstand in Tetrachlormethan, filtrierte das Triethylammoniumchlorid ab und bestimmte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch das Produktverhältnis.

Umsetzung der Diazoverbindungen 5e, 5f, 5h mit Schwefeldioxid in verschiedenen Lösungsmitteln. Allgemeine Vorschrift: Ein thermostatisierbarer 50-ml-Doppelmantelzweihalskolben mit Magnetrührer wurde mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gespült. Darin wurde über die Lösung von 4–5 mmol Diazoverbindung in 15 ml Lösungsmittel (Uvasol, Merck) bei der in Tab. 1 und 2 angegebenen Temperatur unter Rühren Schwefeldioxid geleitet, so daß in ca. 5 min Entfärbung eintrat. Nach weiteren 10 min wurde bei $-25^\circ\text{C}/10^{-2}$ bis 10^{-3} Torr das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produktverhältnis wurde anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte (bei 5e in Tetrachlormethan unter Zugabe von 0.5 mmol 1,4-Dichlorbenzol als Standard bei 7.23 ppm und TMS als Lock-Signal, Tab. 3; bei 5f und 5h in CDCl_3 , Tab. 4) aus 6 Messungen der Peakhöhen der Methinprotonensignale bei 5e und 5f bzw. der Methylprotonensignale bei 5h errechnet (Tab. 1 und 2).

a) In dem Versuch mit 5e in Pentan bei $+25^\circ\text{C}$ wurde die Reaktionsmischung nach Entfärbung sofort auf -25°C abgekühlt.

b) In dem Versuch mit 5e in Acetonitril in Gegenwart von 1 mol Triethylamin wurde nach Entfärbung noch 1 h bei -25 bis -40°C gerührt.

c) In dem Versuch mit 5e in Acetonitril in Gegenwart von 0.5 mmol Triethylammoniumchlorid rührte man noch 2.5 h bei -25 bis -35°C nach.

d) Die aus 5f und 5h erhaltenen Rohprodukte waren zitronengelbe Feststoffe.

cis-2,3-Diphenylthiuran-1,1-dioxid (cis-9f): 100 mg eines 1 : 1-Gemischs von *cis-9f* und *trans-9f* wurden aus 15 ml Ether bei -20°C umkristallisiert. Man erhielt 30 mg (60%) blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. $85-86^\circ\text{C}$ (Lit.²²⁾ Schmp. $85-86^\circ\text{C}$), die in siedendem Tetrachlormethan quantitativ *cis*-Stilben (*cis-10f*) ergaben.

¹⁾ Dreigliedrige Heterocyclen, 9. Mitteil. Die Ergebnisse sind der Dissertation von F. Kees, Univ. Würzburg 1976, entnommen. 8. Mitteil.: Lit. ^{2b)}.

²⁾ ^{2a)} H. Quast und F. Kees, Angew. Chem. **86**, 816 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 742 (1974). – ^{2b)} Chem. Ber. **114**, 774 (1981), vorstehend.

³⁾ ^{3a)} H. Quast und F. Kees, Chem. Ber. **110**, 1780 (1977), und dort zitierte Literatur. – ^{3b)} H.-H. Chang und B. Weinstein, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1601.

⁴⁾ H. Staudinger und F. Pfenninger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1941 (1916); B. Eistert, M. Reitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 852, Thieme, Stuttgart 1968.

⁵⁾ G. Opitz, Angew. Chem. **79**, 161 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 107 (1967).

⁶⁾ N. H. Fischer, Synthesis **1970**, 393.

⁷⁾ T. Nagai und N. Tokura, Int. J. Sulfur Chem., Part B **7**, 207 (1972).

⁸⁾ J. F. King, Acc. Chem. Res. **8**, 10 (1975).

⁹⁾ D. S. Wulfinan, G. Linstrumelle und C. F. Cooper in S. Patat, The Chemistry of the Diazonium and Diazo Groups, 1. Aufl., Teil 2, S. 878, Wiley, New York 1978.

¹⁰⁾ L. A. Paquette, Acc. Chem. Res. **1**, 209 (1968); Int. J. Sulfur Chem., Part C **7**, 73 (1972); Org. React. **25**, 1 (1977); F. G. Bordwell, Acc. Chem. Res. **3**, 281 (1970); S. W. Schneller, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 579 (1976); P. D. Magnus, Tetrahedron **33**, 2019 (1977).

¹¹⁾ E. Vilsmaier, R. Tropitzsch und O. Vostrowsky, Tetrahedron Lett. **1974**, 3987, und dort zitierte Literatur.

¹²⁾ K. Kondo und A. Negishi, Tetrahedron **27**, 4821 (1971).

¹³⁾ P. Reynolds, S. Zonnebelt, S. Bakker und R. M. Kellogg, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3146 (1974).

¹⁴⁾ J. F. King und Y. I. Kang, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 52.

¹⁵⁾ T. Tanabe und T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 1459 (1978).

¹⁶⁾ T. Tanabe und T. Nagai, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 1179 (1977).

¹⁷⁾ B. Eistert, M. Reitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 611, Thieme, Stuttgart 1968.

- 18) Zusammenfassung über 1,3,4-Thiadiazole: A. Lawson und R. B. Tinkler, Chem. Rev. **70**, 593 (1970).
- 19) G. Hesse und E. Reichold, Chem. Ber. **90**, 2101 (1957).
- 20) H. H. Inhoffen, R. Jonas, H. Krösche und U. Eder, Liebigs Ann. Chem. **694**, 19 (1966).
- 21) D. H. R. Barton und B. J. Willis, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 305.
- 22) S. Rossi und S. Maiorana, Tetrahedron Lett. **1966**, 263.
- 23) N. Tokura, T. Nagai und S. Matsumura, J. Org. Chem. **31**, 349 (1966); S. Matsumura, T. Nagai und N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 635 (1968).
- 24) J. Elguero, R. Jacquier und C. Marzin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 1374.
- 25) P. Vouros und L. A. Carpino, J. Org. Chem. **39**, 3777 (1974); P. Vouros, J. Heterocycl. Chem. **12**, 21 (1975).
- 26) G. Hesse, E. Reichold und S. Majmudar, Chem. Ber. **90**, 2106 (1957).
- 27) G. Opitz und K. Fischer, Angew. Chem. **77**, 41 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 70 (1965).
- 28) L. A. Paquette, L. S. Wittenbrook und V. V. Kane, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4487 (1967).
- 29) L. A. Carpino und R. H. Rynbrandt, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5682 (1966).
- 30) L. A. Carpino und L. V. McAdams, III, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5804 (1965).
- 31) Zur Diskussion der Auswirkung des Dreirings auf die SO₂-Valenzschwingungen siehe Lit. 2b).
- 32) N. P. Neureiter, J. Am. Chem. Soc. **88**, 558 (1966).
- 33) R. J. Crawford und A. Mishra, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3768 (1965).
- 34) J. Buter, S. Wassenaar und R. M. Kelloq, J. Org. Chem. **37**, 4045 (1972).
- 35) H. Quast und F. Kees, Chem. Ber. **114**, 802 (1981), nachstehend.
- 36) T. Tanabe und T. Nagai, Tetrahedron Lett. **1978**, 1545.
- 37) C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- 38) H. Quast und F. Kees, Synthesis **1974**, 489.
- 39) F. G. Bordwell, J. M. Williams jr., E. B. Hoyt jr., und B. B. Jarvis, J. Am. Chem. Soc. **90**, 429 (1968).
- 40) F. G. Bordwell und E. Doomes, J. Org. Chem. **39**, 2526 (1974).
- 41) L. v. Vargha und E. Kovács, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 794 (1942); J. G. Bennet jr., und S. C. Bunce, J. Org. Chem. **25**, 73 (1960); P. C. Petrellis, G. W. Griffin, M. E. Hendrick und M. Jones jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1002.
- 42) A. P. Krapcho, M. P. Silvon, I. Goldberg und E. G. E. Jahnigen jr., J. Org. Chem. **39**, 860 (1974).
- 43) W. L. Mock in A. P. Marchand und R. E. Lehr, Pericyclic Reactions, 1. Aufl., Bd. 2, S. 141, Academic Press, New York 1977.
- 44) L. Thijs, A. Wagenaar, E. M. M. van Rens und B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. **1973**, 3589; siehe auch B. Zwanenburg, A. Wagenaar, L. Thijs und J. Strating, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 73; B. F. Bonini und G. Maccagnani, Tetrahedron Lett. **1973**, 3585.
- 45) K. N. Houk, R. W. Strozier und J. A. Hall, Tetrahedron Lett. **1974**, 897; K. N. Houk in A. P. Marchand und R. E. Lehr, Pericyclic Reactions, 1. Aufl., Bd. 2, S. 181, Academic Press, New York 1979; K. N. Houk, Top. Curr. Chem. **79**, 1 (1979).
- 46) R. Huisgen, J. Koszinowski, A. Ohta und R. Schiffer, Angew. Chem. **92**, 198 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 202 (1980).
- 47) T. Curtius und K. Thun, J. Prakt. Chem. (2) **44**, 161 (1891).
- 48) F. H. A. Rummens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 5 (1965).
- 49) Ohne Lösungsmittel gemessen: P. P. Nicholas, C. J. Carman, A. R. Turpley jr., und J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. **76**, 2877 (1972).
- 50) A. Ledwith und E. C. Friedrich, J. Chem. Soc. **1964**, 504.
- 51) N. S. Bhacca, L. F. Johnson und I. N. Shoolery, NMR Spectra Catalog, 1. Aufl., Varian Associates, Palo Alto, California 1962.
- 52) N. Inamoto, S. Masuda, Y. Nagai und O. Simamura, J. Chem. Soc. **1963**, 1433. Die auf 0.4% Cyclohexan als internen Standard bezogenen Literaturwerte wurden mit $\delta(\text{Cyclohexan}) = 1.437$ ppm auf TMS als Standard umgerechnet.
- 53) Diesen Filter verdanken wir Herrn Prof. E. A. Koerner von Gustorf, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr). Zur Lichtdurchlässigkeit siehe J. Streith, J. P. Luttringer und M. Nastasi, J. Org. Chem. **36**, 2962 (1971).

[179/80]