

Notizen

Thermischer Zerfall isomerer Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide¹⁾

Helmut Quast* und Frieder Kees

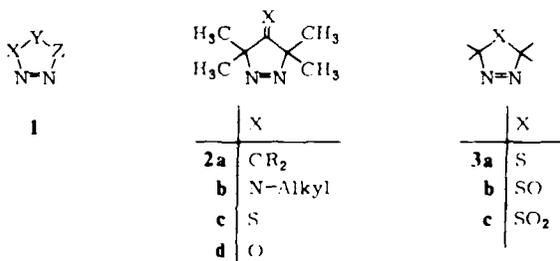
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 2. Juni 1980

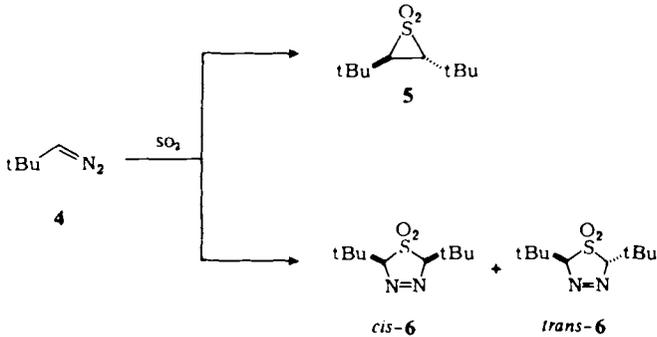
Thermal Decomposition of Isomeric Dihydro-1,3,4-thiadiazole 1,1-Dioxides¹⁾

After a review of both the thermolysis and the photolysis of 2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazoles **3**, containing sulfur of various levels of oxidation, the thermolysis of the isomeric di-*tert*-butyl-dihydrothiadiazole 1,1-dioxides *cis*-**6**, *trans*-**6**, and **17** is described. Loss of sulfur dioxide and formation of the azine **16** from *cis*-**6** occur smoothly already at 50°C. In contrast, only above 145°C *trans*-**6** as well as **17** split into the alkylidenehydrazide **18** and sulfur monoxide which disproportionates into sulfur and sulfur dioxide. A concerted [4 + 1]cycloelimination of sulfur dioxide from *trans*-**6** is avoided because of unfavourable steric interactions. Since on the linear cheletropic path, decomposition had to proceed in the disrotatory way the result would be the sterically impossible (*E,Z,s-cis*)-conformation of the azine **16**.

Die hohe Stabilität des Stickstoffmoleküls macht seine thermische und photochemische [3 + 2]-Cycloeliminierung aus Fünfringen vom Typ **1**^{2,3)} zur fast unerschöpflichen Quelle instabiler, 1,3-reaktiver Spezies, die Singulett- oder Triplett-Diradikale sind oder eher als Dipole betrachtet werden können⁴⁾ und meistens in dreigliedrige Ringe übergehen. Wenn jedoch auch Y als relativ stabiles Teilchen in einer [4 + 1]Cycloeliminierung aus **1** abgespalten werden kann, ist neben dem Verlust von Stickstoff ein cheletroper Zerfall von **1** zu erwarten. Welche Möglichkeit zum Zuge kommt, hängt von Y und der außer Stickstoff gebildeten 1,3-Spezies ab. So verlieren die Dihydropyrazole **2a** – e photochemisch Stickstoff und bilden Methylencyclopropane⁵⁾, Tetramethylcyclopropanimine⁶⁾ bzw. das Tetramethylmethylenithiran⁷⁾, während **2d** auch Kohlenmonoxid abspaltet und in Acetonazin übergeht⁷⁾. Eine ähnliche Situation besteht im Falle der 2,5-Dihydro-

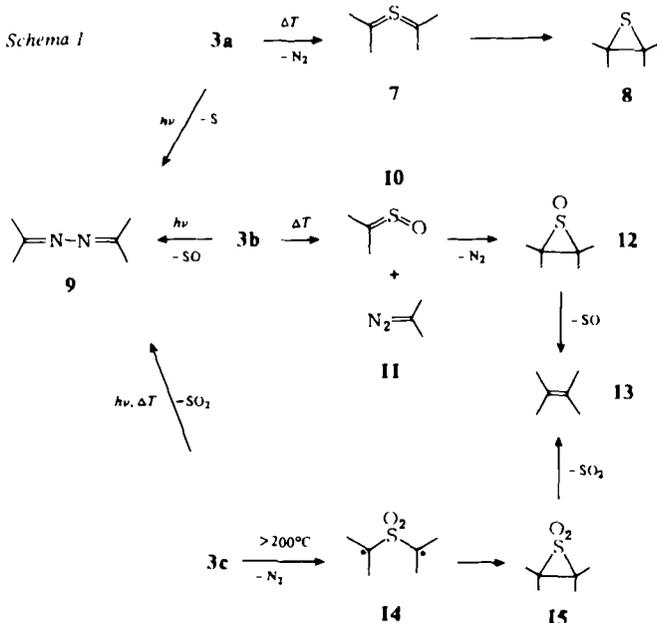


1,3,4-thiadiazole 3^{2b}). Bei der *Staudinger-Pfenninger-Reaktion* des *tert*-Butyldiazomethans (4) erhielten wir neben dem Thiiran-1,1-dioxid 5 diastereomere 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxide (*cis*-6 und *trans*-6)⁸), über deren thermischen Zerfall wir hier berichten.



Zerfall von 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen. Stand der Kenntnis

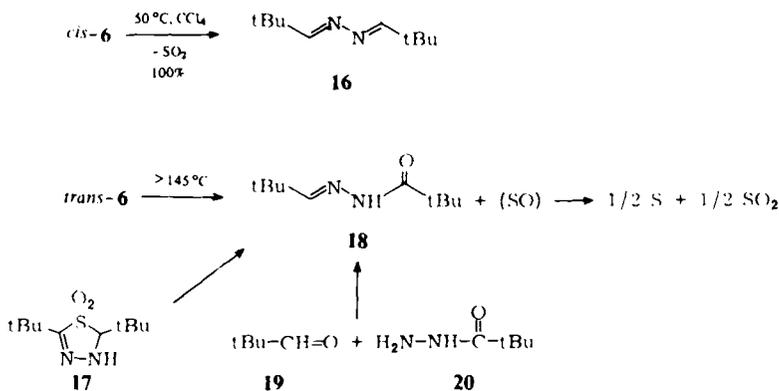
Die bisherigen Ergebnisse der Thermolyse und Photolyse von 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen 3 sind in Schema 1 zusammengefaßt. 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole 3a zerfallen beim Erwärmen stereospezifisch in Stickstoff und die abfangbaren Thiocarbonyl-ylide 7, die conrotatorisch in Thiirane 8 übergehen^{2b}). Photolyse liefert dagegen Ketazin 9 und Schwefel⁹). Die [3 + 2]Cycloeliminiierung der thermisch empfindlichen 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1-oxide 3b führt in Umkehrung der Synthese zu Sulfinen 10 und Diazoverbindungen 11^{10,11}), die miteinander zu Thiiran-1-oxiden 12 reagieren können¹¹⁻¹³). Durch deren Zerfall dürften die bei der Thermolyse von 3b erhaltenen geringen Mengen Olefin 13⁹) entstanden sein. Beim Belichten spalten die Dihydrothiadiazoloxide 3b Schwefelmonoxid ab und bilden wie 3a Ketazine 9^{9,10}).



Weniger klar liegen die Verhältnisse im Falle der Dihydrothiadiazoldioxe **3c**. Da tetrasubstituierte Dioxide **3c** aus Diazoalkanen und Schwefeldioxid^{14,15} oder durch Oxidation entsprechender 1-Oxide^{9,10} leicht zugänglich sind, wurde ihre Thermolyse und Photolyse im Hinblick auf die Synthese tetrasubstituierter Olefine **13** untersucht¹⁶. Dabei erhielt bereits 1957 Hesse durch zweifache Extrusion stabiler Fragmente Olefine¹⁴. Das zugrundeliegende Syntheseprinzip wurde später von Barton verallgemeinert⁹. Beim Erhitzen auf 180°C¹⁴ oder durch Chromatographie an Aluminiumoxid^{10,14} verloren die Dioxide **3c** Schwefeldioxid und gaben Ketazine **9**. Rasches Erhitzen auf 205 – 240°C lieferte daneben ca. 10% Olefin^{9,10}. Strömungspyrolyse über Kupfer bei 500 – 550°C steigerte die Olefin-Ausbeute auf ca. 25%¹⁵. Photolyse versagte¹⁰ oder ergab 18%⁹ bzw. 70% Ketazin neben Schwefelwasserstoff (!) und Spuren Olefin¹⁵. Wahrscheinlich entstehen die Olefine aus **3c** nicht auf ähnlichem Wege wie aus **3b**. Plausibel erscheint die Diradikal-Zwischenstufe **14**, zumal sich analoge Diradikale durch thermische Ringöffnung von Thiadiaziridin-1,1-dioxiden bilden¹⁷. Das Tetraphenyldiradikal vom Typ **14** wurde bereits 1952 von Kloosterziel und Backer als Zwischenstufe der thermischen 1,3-Verschiebung des Tetraphenylthiirandioxids zum 1,1,3-Triphenyl-1,7a-dihydrobenzo[*c*]thiophen-2,2-dioxid formuliert¹⁸. Da Pyrolyse reiner Diazoverbindungen über Kupfer Olefine liefert¹⁹, ist diese nach einer thermischen [3 + 2]Cycloelimierung von **3c** in Sulfen und Diazoalkan sich ergebende Möglichkeit allerdings nicht auszuschließen.

Zerfall der 2,5-Di-*tert*-butyl-2,5-dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxe *cis*-6 und *trans*-6

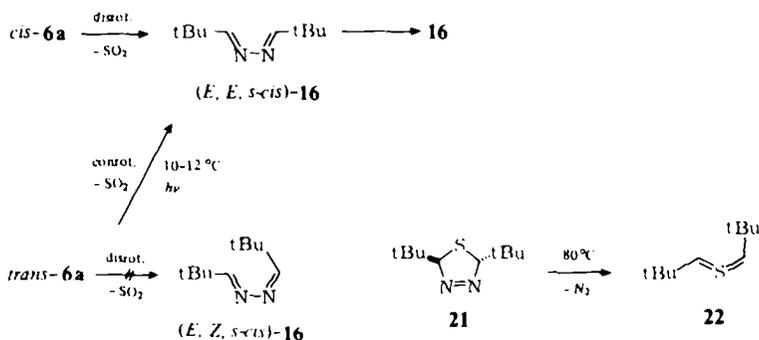
Die Dihydrothiadiazoldioxe **6**, deren Reaktionen sich besonders einfach ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen lassen, verhielten sich beim Erhitzen völlig verschieden. Das nur in Lösung dargestellte *cis*-**6** war thermisch noch empfindlicher als das Thiirandioxid **5** und zerfiel bereits bei 50°C in zwei Stunden quantitativ unter Verlust von Schwefeldioxid in das Azin **16**⁸. *trans*-**6** war thermisch wesentlich stabiler. Erst einige Grade oberhalb seines Schmelzpunkts von 144 – 145°C beobachtete man rasche Schwefeldioxid-Entwicklung gefolgt von Erstarren der Schmelze, die dann erneut unscharf bei 200 – 210°C schmolz. Das Thermolyseprodukt war aber *nicht* das niedrigschmelzende Azin **16**, sondern kristallisierte in farblosen Nadeln vom Schmp. 216 – 217°C. Dasselbe Verhalten wie *trans*-**6** beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zeigte das isomere 2,3-Dihydrothiadiazoldioxid **17** (Schmp. 111 – 112°C⁸). Auch bildete es das gleiche Thermolyseprodukt. Dessen Analyse, Molmasse und Spektren bewiesen die Alkyldienhydrazid-Struktur **18**, die durch die unabhängige Synthese aus 2,2-Dimethylpropanal (**19**) und 2,2-Dimethylpropan-säurehydrazid (**20**) bestätigt wurde.



trans-**6** entwickelte in siedendem Mesitylen (Sdp. 164.7 °C) in einer Stunde nur 0.5 mol Schwefeldioxid. Neben 48% **18** isolierte man Schwefel. Dieser und Schwefeldioxid entstanden sehr wahrscheinlich durch Disproportionierung von Schwefelmonoxid. Damit dürfte die Stöchiometrie des thermischen Zerfalls von *trans*-**6** feststehen.

Der Unterschied im thermischen Verhalten von *cis*-**6** und *trans*-**6** läßt sich aufgrund des Prinzips der Erhaltung der Orbitalsymmetrie verstehen. Alle bisher untersuchten konzertierten [4 + 1]Cycloelimierungen benutzen den *linearen* cheletropen Weg (Least Motion Path²⁰) und verlaufen daher disrotatorisch²¹. Auf die SO₂-Abspaltung aus **6** angewandt bedeutet das, daß aus *cis*-**6** primär (*E,E,s-cis*)-**16** entsteht, aus *trans*-**6** aber das aus sterischen Gründen nicht realisierbare (*E,Z,s-cis*)-**16** gebildet werden müßte (Schema 2).

Schema 2



Offensichtlich sind die sterischen Verhältnisse bei (*E,Z,s-cis*)-**16** aber noch erheblich ungünstiger als im Falle des (*E,Z*)-Thiocarbonyl-ylids **22**, das durch thermische [3 + 2]Cycloelimierung von Stickstoff bei 80 °C aus dem *trans*-Dihydrothiadiazol **21** erzeugt werden konnte^{2b}. In der Thermolyse geht *trans*-**6** nicht den nichtlinearen cheletropen (Aus)Weg, der conrotatorisch verlaufen müßte und zu (*E,E,s-cis*)-**16** führen würde, wie es bei der quantitativ ablaufenden Photolyse von *trans*-**6** vermutlich der Fall ist (Schema 2)⁸. Da *trans*-**6** sich in das stabilere Tautomere **17** umlagern kann⁸ und aus diesem unter Schwefelmonoxid-Abspaltung auch **18** entsteht, könnte die Thermolyse von *trans*-**6** auch über **17** als Zwischenstufe verlaufen. Die Konstitution **18** des Thermolyseprodukts läßt vermuten, daß in jedem Fall aus dem Dihydro-1,3,4-thiadiazol-1,1-dioxid zunächst ein Dihydro-1,2,4,5-oxathiadiazin-2-oxid entsteht²², das dann (wahrscheinlich radikalisch) Schwefeldioxid abspaltet.

Die hier geschilderten Ergebnisse weisen die [4 + 1]Cycloelimierung von Schwefeldioxid aus Dihydrothiadiazol-1,1-dioxiden **3c** als orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß aus, den sterische Substituenteneffekte verzögern oder verhindern können, da das 4π-Fragment Azin **9** in der *s-cis*-Konformation entstehen muß. Damit werden die unerwartet hohe thermische Stabilität tetra-substituierter 2,5-Dihydrothiadiazoldioxide **3c** und die meist geringen Azinausbeuten ihrer Thermolyse¹⁶ verständlich. Ferner dürfte darin der Grund dafür liegen, daß bei solchen Dihydrothiadiazolen **3c** Stickstoffabspaltung zum Diradikal **14** und Olefinbildung überhaupt zum Zuge kommen können. Die gleichen sterischen Ursachen sind dafür verantwortlich, daß die [4 + 1]Cycloelimierung von Schwefeldioxid aus 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxiden nur sehr schwer oder überhaupt nicht gelingt²⁶.

Wir danken Herrn Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen siehe Lit.⁸⁾

Mesitylen wurde über eine 1-m-Vigreux-Kolonne fraktioniert (Sdp. 164 – 165 °C/755 Torr) und über Natrium destilliert.

2,2-Dimethylpropansäurehydrazid (**20**) wurde durch Erhitzen (24 h, 140 – 145 °C) von 13.0 g (0.1 mol) 2,2-Dimethylpropansäure-ethylester und 6.50 g (0.13 mol) Hydrazinhydrat im Autoklaven und anschließende Destillation i. Vak. in 63proz. Ausb. als farblose Kristalle mit Schmp. 57 – 58 °C (Lit.-Schmp. 65 °C²³), 67 – 68 °C²⁴⁾ erhalten.

N-(2,2-Dimethylpropyliden)-2,2-dimethylpropansäurehydrazid (**18**): In Anlehnung an Lit.²³⁾ erhielt man aus 430 mg (5 mmol) **19** und 585 mg (5 mmol) **20** in 20 ml Ethanol nach 5 h bei 20 – 25 °C 720 mg (79%) farblose Kristalle mit Schmp. 212 – 214 °C. – Aus Essigester kristallisierten farblose Nadeln mit Schmp. 216 – 217 °C. – IR (Nujol, cm⁻¹): 3220 (NH), 1645 (C=O, C=N); (CDCl₃, cm⁻¹): 3400 (NH), 1685 (C=O), 1625 (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ(ppm) = 1.13 (tBu), 1.29 (tBu), 7.63 (verbr., CH), 8.62 (verbr., NH). – MS (70 eV, Tiegeltemp. 20 °C, Temp. der Ionenquelle 200 °C): *m/e* (%) = 185 (M + 1, 1), 183 (M – 1, 0.5), 169 (M – CH₃, 3), 141 (2), 127 (M – C₄H₉, 100), 84 (C₄H₉–C≡NH, 19).

C₁₀H₂₀N₂O (184.3) Ber. C 65.18 H 10.94 N 15.20 Gef. C 64.98 H 10.61 N 15.26

Thermolyse von trans-6: Die beiden äußeren U-Rohre der Apparatur²⁵⁾ waren mit Diphosphorperoxyd, das mittlere mit Natronasbest gefüllt. 1.74 g (7.5 mmol) *trans-6*⁸⁾ wurden in 10 ml frisch destilliertem Mesitylen suspendiert. Man evakuierte mehrmals unter Rühren und belüftete mit Stickstoff, der über Diphosphorperoxyd getrocknet war. Danach leitete man Stickstoff über die Mischung bis zur Gewichtskonstanz des Natronasbest-U-Rohres. Unter einem schwachen Stickstoffstrom wurde die Mischung zum Sieden erhitzt, wobei sich nach 15 min ein Gas entwickelte und geringe Mengen Schwefel in den Kühler sublimierten. Nach 1 h betrug die Gewichtszunahme des Natronasbest-U-Rohrs 250 mg, nach 1.25 h 251 mg, entsprechend einer Ausbeute von 3.9 mmol Schwefeldioxid. In der Kälte kristallisierten 660 mg (48%) farblose Kristalle mit Schmp. 200 – 215 °C. Kristallisation aus 6 ml Essigester ergab 410 mg (30%) farblose Nadeln mit Schmp. 216 – 217 °C, identisch mit **18** (IR, ¹H-NMR, Misch.-Schmp.). Auf Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge kristallisierte langsam Schwefel in gelben Rhomben. Ein zweiter Versuch mit 232 mg (1 mmol) *trans-6* in 5 ml siedendem Mesitylen ergab nach 3 h 32.0 mg (0.5 mmol) Schwefeldioxid. Ein Versuch mit 230 mg (0.99 mmol) *trans-6* in 5 ml Paraffinöl ergab nach 0.5 h bei 140 – 150 °C 33.3 mg (0.52 mmol) Schwefeldioxid.

¹⁾ Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von F. Kees, Univ. Würzburg 1976.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} P. Dowd, Acc. Chem. Res. **5**, 242 (1972); J. A. Berson, ebenda **11**, 446 (1978); H. Dürr und B. Ruge, Top. Curr. Chem. **66**, 53 (1976); H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 876 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 835 (1977); S. Braslavsky und J. Hecklen, Chem. Rev. **77**, 473 (1977); P. S. Engel, ebenda **80**, 99 (1980); W. Adam und O. De Lucchi, Angew. Chem. **92**, 815 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 762 (1980). – ^{2b)} R. M. Kellogg, Tetrahedron **32**, 2165 (1976).

³⁾ H. Quast, L. Bieber und W. C. Danen, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1306 (1978).

⁴⁾ Zur Problematik der Beschreibung solcher 1,3-reaktiver, instabiler Spezies siehe L. Salem und C. Rowland, Angew. Chem. **84**, 86 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 92 (1972).

⁵⁾ R. J. Crawford und H. Tokunaga, Can. J. Chem. **52**, 4033 (1974); R. J. Bushby und M. D. Pollard, Tetrahedron Lett. **1978**, 3855.

⁶⁾ H. Quast, A. Fuß und A. Heublein, Angew. Chem. **92**, 55 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 49 (1980).

⁷⁾ H. Quast und A. Fuß, Angew. Chem. **93** (1981), im Druck.

- ⁸⁾ H. Quast und F. Kees, Chem. Ber. **114**, 787 (1981), vorstehend.
- ⁹⁾ D. H. R. Barton und B. J. Willis, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 305.
- ¹⁰⁾ B. F. Bonini, G. Maccagnani, A. Wagenaar, L. Thijs und B. Zwanenburg, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2490.
- ¹¹⁾ L. Thijs, A. Wagenaar, E. M. M. van Rens und B. Zwanenburg, Tetrahedron Lett. **1973**, 3589.
- ¹²⁾ B. Zwanenburg, A. Wagenaar, L. Thijs und J. Strating, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 73.
- ¹³⁾ B. F. Bonini und G. Maccagnani, Tetrahedron Lett. **1973**, 3585.
- ¹⁴⁾ G. Hesse und E. Reichold, Chem. Ber. **90**, 2101 (1957).
- ¹⁵⁾ H. H. Inhoffen, R. Jonas, H. Krösche und U. Eder, Liebigs Ann. Chem. **694**, 19 (1966).
- ¹⁶⁾ Zusammenfassungen: N. H. Fischer, Synthesis **1970**, 393; A. Lawson und R. B. Tinkler, Chem. Rev. **70**, 593 (1970).
- ¹⁷⁾ H. Quast und F. Kees, Chem. Ber. **110**, 1780 (1977).
- ¹⁸⁾ H. Kloosterziel und H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 1235 (1952).
- ¹⁹⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 611, Thieme, Stuttgart 1968.
- ²⁰⁾ J. Hine, Adv. Phys. Org. Chem. **15**, (1978).
- ²¹⁾ W. L. Mock in A. P. Marchand und R. E. Lehr, Pericyclic Reactions, 1. Aufl., Bd. 2, S. 141, Academic Press, New York 1977.
- ²²⁾ Ein vergleichbarer umgekehrter Vorgang, die Umlagerung β,γ -ungesättigter cyclischer Sulfinate, kinetisch kontrollierter Dien-Schwefeldioxid-[4 + 2]Cycloaddukte, in die thermodynamisch stabileren 2,5-Dihydrothiophen-1,1-dioxide ist bekannt: R. F. Heldeweg und H. Hogeveen, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2341 (1976), und dort zitierte Literatur.
- ²³⁾ F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, (Erf. O. Straub, H. Gutmann und P. Zeller), Schweiz. 373 400 (15. Jan. 1964) [Chem. Abstr. **61**, P 5522 a (1964)]; F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, Brit. 833 908 (4. Mai 1960) [Chem. Abstr. **56**, P 3330 g (1962)].
- ²⁴⁾ H. Wieland, A. Hintermaier und I. Dennstedt, Liebigs Ann. Chem. **452**, 1 (1927).
- ²⁵⁾ H. Quast und E. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. **732**, 43 (1970).
- ²⁶⁾ R. M. Kellogg und W. L. Prins, J. Org. Chem. **39**, 2366 (1974); A. G. Talma, J. G. M. Goorhuis und R. M. Kellogg, ebenda **45**, 2544 (1980).

[180/80]