

Uwe Timm, Hanspeter Bühl und Herbert Meier

aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Germany

Eingegangen am 9 Januar 1978

Photochemical nitrogen elimination of 1,2,3-thiadiazoles leads to primary fragments (1, X = S), which are able to cyclize to thiirenes (2, X = S). An exception is found for bicyclic systems like 4. These results, gained by isotope labelling experiments are related to the oxirene formation of α -oxocarbenes.

J. Heterocyclic Chem., 15, 697 (1978)

Sir:

Dreiring-Heterocyclen mit 4 π -Elektronen haben in den letzten Jahren wegen ihres potentiell antiaromatischen Charakters steigendes theoretisches (1) und experimentelles (2) Interesse gefunden. Bei der Bildung und Reaktivität dieser Spezies stehen Valenzisomerisierungen als Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktionen im Vordergrund. Photochemisch erzeugte α -Oxocarbene (1, X = O)



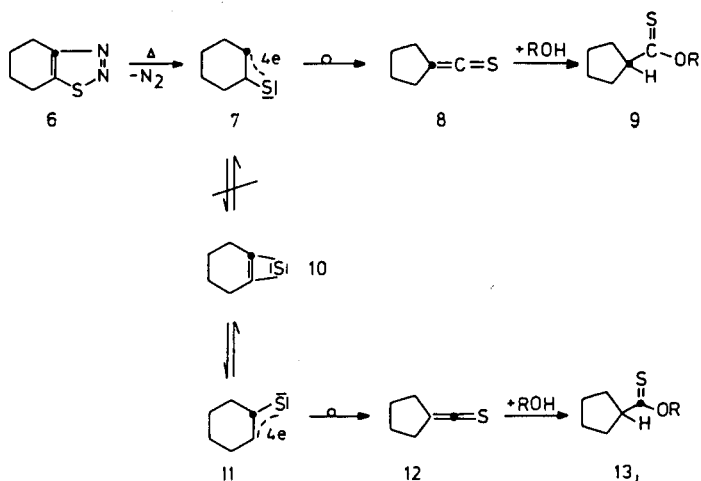
bilden Oxirene (2, X = O). Das Ausmass der Cyclisierung hängt dabei von den Substituenten R^1 und R^2 und vom Anregungsniveau ab (2a, 3). Ausnahmen bilden lediglich Systeme wie (4, X = O) (4) und (5, X = O) (5), bei denen die Aktivierungsbarriere für die Bildung solcher gespannter Bicyclen zu hoch ist.



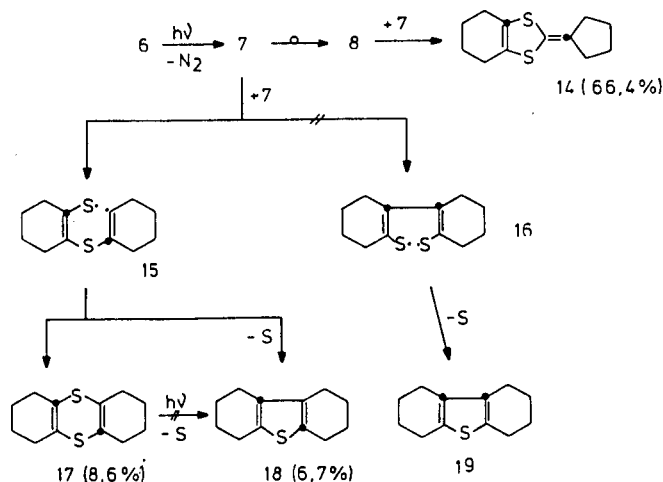
Bei thermisch erzeugten α -Oxocarbenen ist die Oxiren-Bildung zumindest in Lösung ganz wesentlich eingeschränkt (6). Während die Situation bei X gleich Sauerstoff weitgehend geklärt ist, sind die Ergebnisse bei Thiirenen widersprüchlich. Als gesichert kann die Matrix-Isolierung des Grundkörpers (2, X = S, $R^1 = R^2 = H$) bei der Tieftemperatur-Photolyse von 1,2,3-Thiadiazol gelten (7,8). Bei der Thermolyse von Benzo-1,2,3-thiadiazolen wurde die intermediäre Bildung von Benzothiirenen (5, X = S) einerseits bewiesen (9), andererseits ausgeschlossen (10). Zur weiteren Klärung haben wir die Thermolyse und Photolyse von 4,5,6,7-Tetrahydro-7a-[^{13}C]cyclohexa-[1,2-d][1,2,3]thiadiazol (6) untersucht. Bei der Synthese von 6 greift man auf 1-[^{13}C]Cyclohexanon zurück, das in einem vierstufigen Prozess aus Kalium ^{13}C -Cyanid zugänglich ist (4). Über das Tosylhydrazon erhält man (6) analog zur Synthese der nicht-markierten Verbindung (11) (Die Gesamtausbeute nach sechs Reaktionsschritten beträgt auf Kalium ^{13}C -Cyanid bezogen 13%).

Die Thermolyse des 1,2,3-Thiadiazols (6) wird in siedendem, wasserfreiem Äthylendiglycol durchgeführt, das zugleich als Zersetzungsmedium und nukleophiles Reagenz dient (12). Die ^{13}C -NMR-Spektroskopische Untersuchung des nahezu quantitativ entstehenden Cyclo-

pentanthiocarbonsäureesters (9) zeigt eine einheitliche Markierungsposition. Aus der Abwesenheit von (13) folgt, dass intermediär kein Thiiren (10) gebildet wird. Aus Symmetriegründen müssten nämlich 7 und 11 und damit 9 und 13 zu praktisch gleichen Teilen aus 10 entstehen.

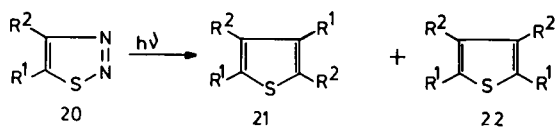


Bei der Photolyse ($\lambda \geq 230$ nm) von 6 in Benzol lagert sich das Primärfragment (7) in das Thioketen (8) um, das durch Cycloaddition mit einem weiteren nicht umgelagerten Primärfragment (7) das 1,3-Dithiol (14) als Hauptprodukt bildet. Daneben isoliert man das 1,4-Dithiin (17) und das Thiophen (18).

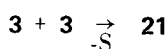


Aus den beiden Positionen der Markierung in **14** folgt, dass auch photochemisch das Thiiren (**10**) nicht beteiligt ist.

Das Thiophen (**18**) ist kein Sekundärprodukt aus **17**, wie eine Belichtung von reinem **17** unter identischen Bedingungen zeigt. Die Markierungsverteilung in **18** beweist darüberhinaus den Reaktionsweg **6** → **7** → **15** → **18** und schliesst im Rahmen der Messgenauigkeit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie den Weg **7** → **16** → **19** aus. Das ist besonders interessant im Zusammenhang mit der Bildung der isomeren Thiophene **21** und **22** aus 1,2,3-Thiadiazolen (**20**) mit ungleichen Resten R^1 und R^2 (**13**): Verbindung



21 entsteht aus **1** analog zum Weg **7** → **15** → **18**. Wenn für **22**, wie experimentell geprüft, die Bildung aus **21** durch Gerüstumlagerung (**13**) und die Bildung aus **1** und freiem Alkin $\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$ ausgeschlossen ist (**13**), und wenn ein Reaktionsweg analog zu **7** → **16** → **19** unter C-C-Verknüpfung der Primärfragmente ebenfalls ausscheidet, dann beinhaltet das folgerichtig die Thiirenbeitragsung bei der Bildung von **22**.



Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der Bildung von Thiirenen bei der Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen zu rechnen ist. Ausnahmen bilden bicyclische

Thiirene wie **10**. Dieser Befund entspricht den zu Beginn beschriebenen Ergebnissen am Oxirensystem.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

(1a) M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 688 (1973); (b) A. C. Hopkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 794 (1973); (c) W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 40, 1 (1973); (d) O. P. Strausz, R. K. Gosavi, A. S. Denes und I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4784 (1976).

(2) Zusammenfassende Artikel: (a) H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.*, 87, 52 (1975); (b) C. Wentrup, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 62, 173 (1976); (c) H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.*, 89, 876 (1977).

(3) K.-P. Zeller, *ibid.*, 89, 827 (1977).

(4) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *Tetrahedron*, 33, 453 (1977).

(5) K.-P. Zeller, *Chem. Ber.*, 108, 3566 (1975).

(6) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *ibid.*, im Druck.

(7) A. Krantz und J. Laurenzi, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4842 (1977); 96, 6768 (1974).

(8) J. Laurenzi, A. Krantz und R. A. Hajdu, *ibid.*, 98, 7872 (1976).

(9) T. Wooldridge und T. D. Roberts, *Tetrahedron Letters*, 31, 2643 (1977).

(10) L. Benati, P. C. Montevicchi und G. Zanardi, *J. Org. Chem.*, 42, 575 (1977).

(11) H. P. Braun und H. Meier, *Tetrahedron*, 31, 631 (1975).

(12) H. Meier und H. Bühl, *J. Heterocyclic Chem.*, 12, 605 (1975).

(13) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Ann. Chem.*, 766, 32 (1972).