

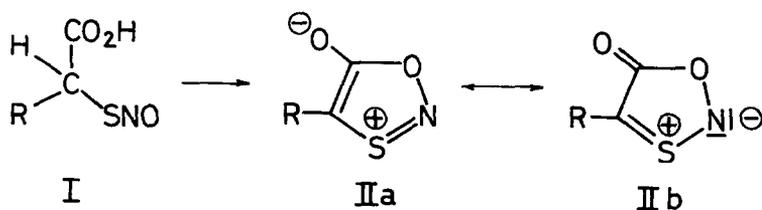
DARSTELLUNG UND PHOTOLYSE DER 4-ARYL-1.3.2-OXATHIAZOLIUM-5-OXIDE

Hans Gotthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 18 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Versetzt man die eiskühle ätherische Lösung aus  $\alpha$ -Mercapto-phenyl-essigsäure, Äthylnitrit und einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure mit 2 Moläquivalenten N.N'-Dicyclohexyl-carbodiimid, so schlägt die rote Farbe der Nitrosomercapto-Verbindung I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, unter Ausscheidung des schwerlöslichen N.N'-Dicyclohexyl-harnstoffs nach Gelb um. Die Aufarbeitung liefert 87-90% gelbe Nadeln des mesoionischen Aromaten II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Analog stellt man die weiteren Verbindungen der Tabelle dar.

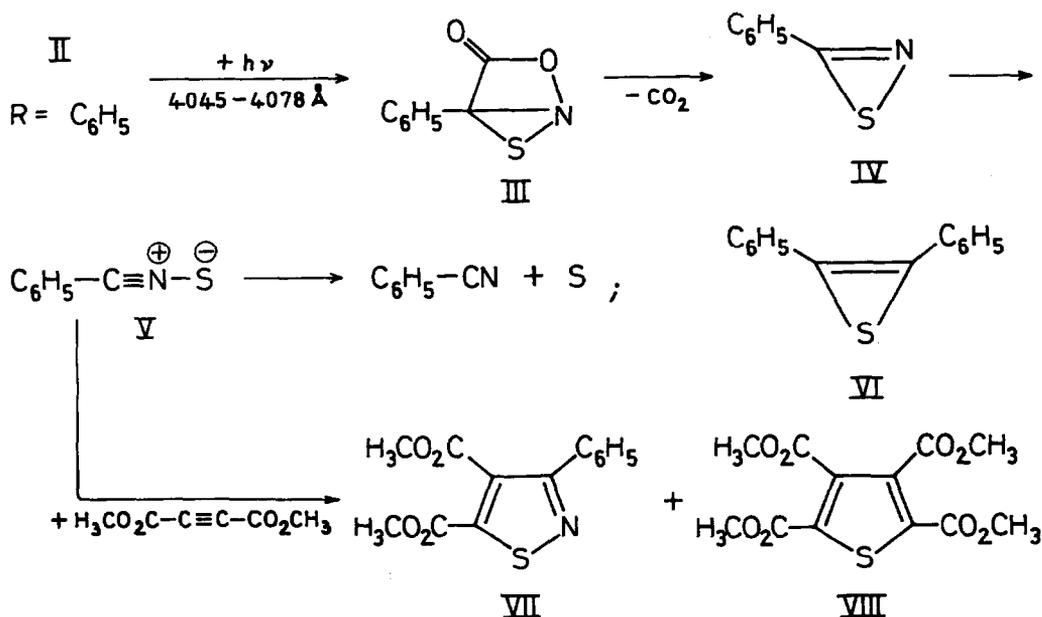


R	%		IR	UV (Dioxan)
II	Ausbeute	Zers.-P.	C=O, cm <sup>-1</sup>	$\nu_{\max} \cdot 10^{-3}/\text{cm}, (\log \epsilon)$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87-90	125-126°	1700	24.40 (3.95)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	103.5-104°	1698	24.02 (3.96)
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	134-135°	1704, 1733	24.28 (3.97)

Die konstitutionelle Sicherung dieser nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbaren 1.3.2-Oxathiazolium-5-oxide II stützt sich auf Elementaranalyse, physikalische Daten (Tabelle) und chemische Reaktionen. Oktett-Grenzformel IIb läßt das 1.3-dipolare System eines in den Ring eingebauten Thiocarbonyl-imins vermuten. Tatsächlich verhält sich II gegenüber aktiven Dipolarophilen als 1.3-Dipol (1).

Den ersten Vertreter dieses mesoionischen  $6\pi$ -Aromaten (2) beschrieben 1960 T. Bacchetti und A. Alemagna (3). Die Autoren erhielten bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Mercapto-phenylessigsäure mit Natriumnitrit in Acetanhydrid 30-40% II,  $R=C_6H_5$ , neben Benzonitril und Schwefel.

Die Bestrahlung von II,  $R=C_6H_5$ , mit Licht der Wellenlänge  $4045-4078\text{\AA}$  führt unter Kohlendioxid-Freisetzung zu Benzonitril (77%) und Schwefel (>90%). Vermutlich erfolgt im ersten Schritt ein disrotatorischer Ringschluß zum Bicyclus



III, der unter  $\text{CO}_2$ -Abgabe - möglicherweise über das antiaromatische  $4\pi$ -Thiazirin IV - in das 1,3-dipolare System des Thiobenzonitril-oxids V übergeht. Daß V als Zwischenstufe in Frage kommt, lehrt das Ergebnis eines Abfangversuchs. Nimmt man den lichtinduzierten Zerfall von II,  $R=C_6H_5$ , in Acetylendicarbonsäure-dimethylester vor, so gelangt man zu 3-Phenyl-isothiazol-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (VII, 9.8%). Daneben werden noch unterschiedliche Mengen Thiophen-tetracarbonsäure-tetramethylester (VIII), Benzonitril und Schwefel gebildet. VII (4) und VIII (5) sind mit authentischem Material identisch.

Ähnliche photochemische Zerfallsschemata wurden jüngst für 3-Phenyl-sydnon (6) und einige weitere mesoionische Aromaten (7,8) angegeben. In Übereinstimmung mit den Befunden von H. Kato und Mitarbeiter (7) fanden auch wir vor zwei

Jahren als Photolyseprodukte des 2.4-Diphenyl-1.3-dithiolium-5-oxids (9) Tetraphenyl-dithiin, Diphenyl-acetylen und Schwefel (10). Als Zwischenstufe wurde das Thiiren VI postuliert (7).

## LITERATUR

1. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters, nachstehend.
2. Mescionische Aromaten: M. Ohta und H. Kato, "Sydnones and other Mescionic Compounds" in J.P. Snyder "Nonbenzenoid Aromatics, I", Academic Press, 1969, 117.
3. T. Bacchetti und A. Alemagna, Atti accad.nazl.Lincei, Rend., Classe sci. fis., mat.e nat. 28, 646 (1960); C.A. 55, 9382 (1961).
4. J.E. Franz und L.L. Black, Tetrahedron Letters 1970, 1381.
5. A. Michael, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 1633 (1895).
6. C.H. Krauch, J. Kuhls und H.J. Piek, Tetrahedron Letters 1966, 4043.
7. H. Kato, M. Kawamura, T. Shiba und M. Ohta, Chem.Commun. 1970, 959.
8. H. Kato, T. Shiba, H. Yoshida und S. Fujimori, Chem. Commun. 1970, 1591.
9. H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters 1968, 4743.
10. H. Gotthardt und B. Christl, unveröffentlichte Versuche.