

ZUR PHOTOLYSE VON 1,2,3-THIADIAZOLEN I

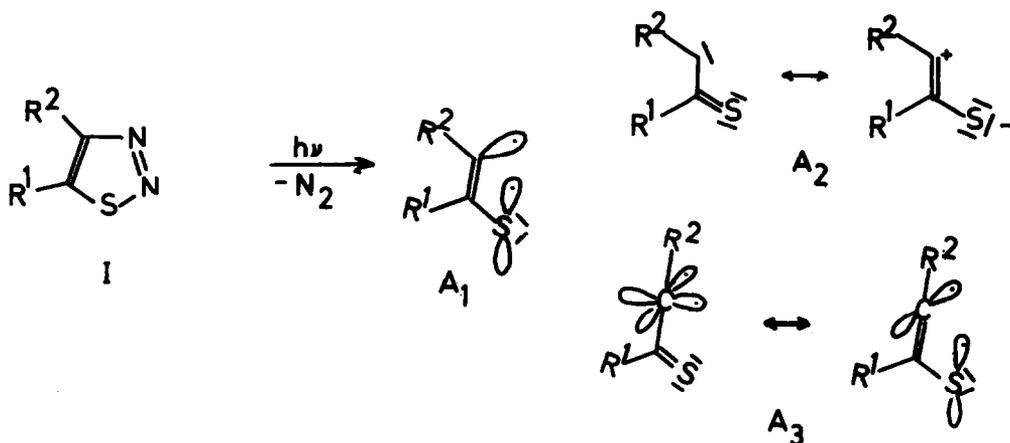
K. -P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller

Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

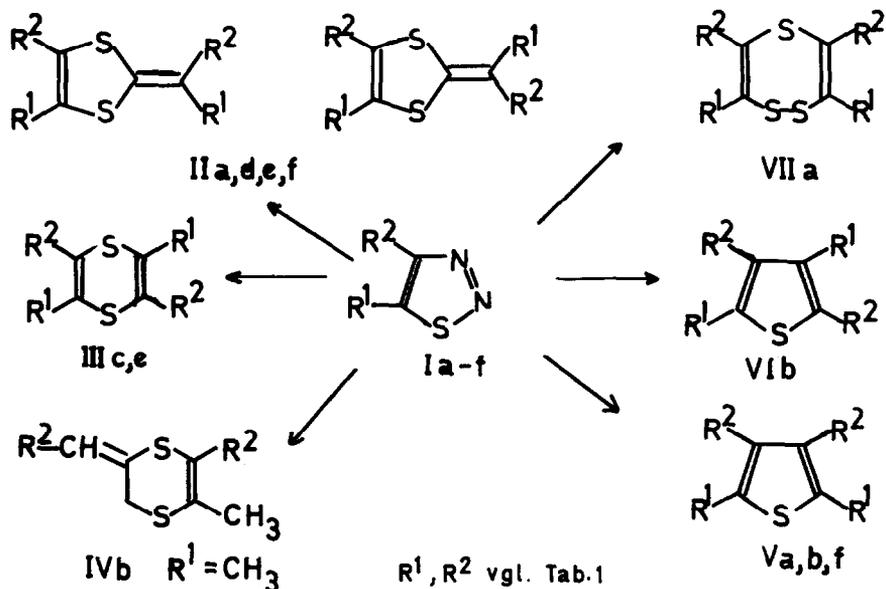
(Received in Germany 23 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Im Rahmen unserer vergleichenden Untersuchungen über die photolytische bzw. Elektronenstoß-induzierte Fragmentierung¹⁾ von Fünfring-Heterocyclen mit einer -N=N-Doppelbindung berichten wir in dieser Arbeit über die Photochemie einiger 1,2,3-Thiadiazole.

Bei der Einstrahlung in den langwelligsten $\pi\pi^*$ -Übergang der 1,2,3-Thiadiazole I beobachtet man eine quantitative Stickstoff-Eliminierung, die zu einer instabilen Zwischenstufe führt, für die eine 1,3-Diradikalformel A_1 und mesomere Grenzstrukturen eines Thioacylcarbens im Singulett-²⁾ bzw. Triplettzustand (A_2 bzw. A_3) zur Diskussion stehen³⁾:



Dieser reaktive Zwischenzustand stabilisiert sich sowohl bei der Gasphasenphotolyse wie bei der Bestrahlung der 1,2,3-Thiadiazole in Benzol als inertem Solvens durch Dimerisation. Dabei kann zusätzlich ein Schwefelatom abgespalten oder aufgenommen werden. Die beobachteten Photoprodukte sind im folgenden Schema zusammengefaßt:



Die Tabelle 1 gibt die relativen Ausbeuten der erhaltenen Reaktionsprodukte wieder. Zum Vergleich mit den von uns untersuchten 1, 2, 3-Thiadiazolen I a - c wurden die von KIRMSE und HORNER²⁾ an aromatisch substituierten 1, 2, 3-Thiadiazolen (I d - f) erhaltenen Ergebnisse mit aufgenommen.

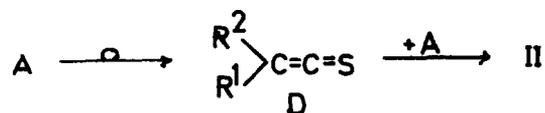
Tabelle 1: Relative Ausbeute der Photoprodukte

Ausgangsverbindung		II	III	IV	V	VI	VII
R ¹	R ²						
I a	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	100	-	-	6	-	-
		100 ⁺⁾	-	-	5 ⁺⁾	-	9 ⁺⁾
I b	CH ₃ COC ₆ H ₅	-	-	35	100	65	-
I c	Benzothiadiazol	-	100	-	-	-	-
		-	100 ⁺⁾	-	-	-	-
I d	H C ₆ H ₅	100	-	-	-	-	-
I e	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	100	25	-	-	-	-
I f	C ₆ H ₅ CO ₂ CH ₃	10	-	-	100	-	-

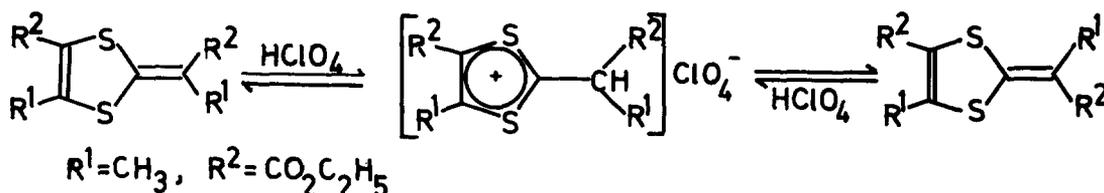
450-Watt Hanovia, I a, b Vycor-Filter; I c Pyrex-Filter; 0,01 - 0,1 m Lösung in Benzol

⁺⁾ 450-Watt Hanovia, Belichtung einer bei 0,1 Torr und ca. 100 °C mit der Schmelze im Gleichgewicht stehenden Dampfphase.

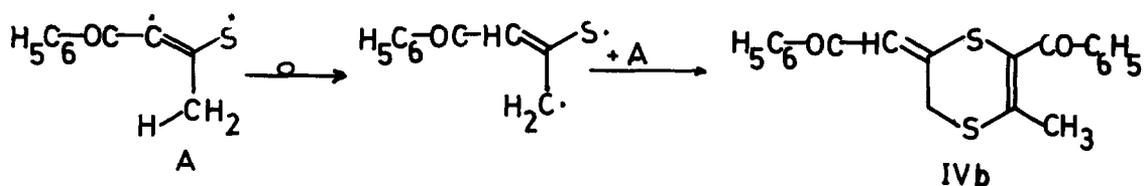
Die auf den photochemischen Primärschritt der N_2 -Eliminierung folgende Dimerisation kann direkt zur Bildung von 1,4-Dithiinen III führen. Auf diese Weise entsteht aus Benzothiadiazol I c in Analogie zur Thermolyse ⁴⁾ neben nicht näher untersuchtem Polymerem ausschließlich Thianthren III c. Aus A kann aber auch in einer Art Wolffschen Umlagerung ein Thioketen D entstehen ²⁾, das mit einem unveränderten Fragment A die 1,3-Dithiole II bildet:



Beim 2-(1-Äthoxycarbonyl-äthyliden)-4-äthoxycarbonyl-5-methyl-1,3-dithiol II a lassen sich cis-trans-Isomere NMR-spektroskopisch nachweisen. In aprotischen Lösungsmitteln beobachtet man bis 200 °C keine thermische Isomerisierung. In 40% Perchlorsäure tritt sie dagegen schon bei Raumtemperatur auf.



Ein dritter Dimerisierungsweg, der bei der Photolyse von 4-Benzoyl-5-methyl-1,2,3-thiadiazol beschrieben wird, bedingt eine 1,3-H-Verschiebung im Molekülrumpf A:



Bei der Dimerisierung des unveränderten Fragments A kann vor dem Ringschluß Schwefel abgespalten werden. Dabei entstehen die substituierten Thiophene V und VI. Das intermediäre Auftreten von Acetylenen durch unmittelbare Schwefelabspaltung aus A läßt sich bei der Lösungsphotolyse von I a durch Zugabe von Methylacetylen-carbonsäure-äthylester ausschließen. Man beobachtet nicht nur keine Ausbeutesteigerung an Thiophen V a, sondern die schon bekannte Photocycloaddition des Alkins an das Lösungsmittel Benzol zu einem Cyclooctatetraenderivat ⁵⁾. Bei der Gasphasenphotolyse von I a kann neben der Schwefelabspaltung auch in situ erzeugter Schwefel bei der Dimerisierung zum 1,2,5-Trithiepinderivat VII a eingebaut werden.

Tabelle 2: Spektroskopische Daten der Photoprodukte

Verbindung	NMR-Absorption (τ)	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon_{\max}$
II a	5,72 zwei ineinander geschobene q 4 H; 7,52 s, 7,50 s 3 H; 8,06 s, 8,05 s 3 H; 8,67 zwei ineinander geschobene t 6 H	323,5	4,68
V a	5,65 q J = 7 Hz 4 H; 7,53 s 6 H; 8,63 t J = 7 Hz 6 H	278	4,07
VII a	5,73 q J = 7 Hz 4 H; 7,83 s 6 H; 8,67 t J = 7 Hz 4 H	311	4,19
IV b	2,0 - 2,7 m 11 H; 7,80 s 2 H; 7,88 s 3 H	250,5	4,38
V b	2,3 - 2,9 m 10 H; 7,59 s 6 H	249	4,10
VI b	2,0 - 2,7 m 10 H; 7,67 s 3 H; 7,75 s 3 H	251,5	4,23

Einzelheiten der Strukturaufklärung und experimentelle Angaben teilen wir in einer späteren Veröffentlichung mit.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Wirtschaftsministerium von Baden-Württemberg für ihre Unterstützung. K. -P. Zeller dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Stipendium.

Literatur und Anmerkungen

- 1) K. -P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller, Org. Mass Spectr., im Druck
- 2) W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958); W. Kirmse, Carben Chemistry, Academic Press New York (1964), S. 139.
- 3) ESR-Untersuchungen dazu sind im Gange.
- 4) P. Jacobsen und H. Jansen, Liebigs Ann. Chem. 277, 209, 218 (1893).
- 5) F. A. L. Anet und B. Gregorovich, Tetrahedron Letters 1966, 5961.