

OXIDE DER 1,2,3-THIADIAZOLE V<sup>1)</sup>

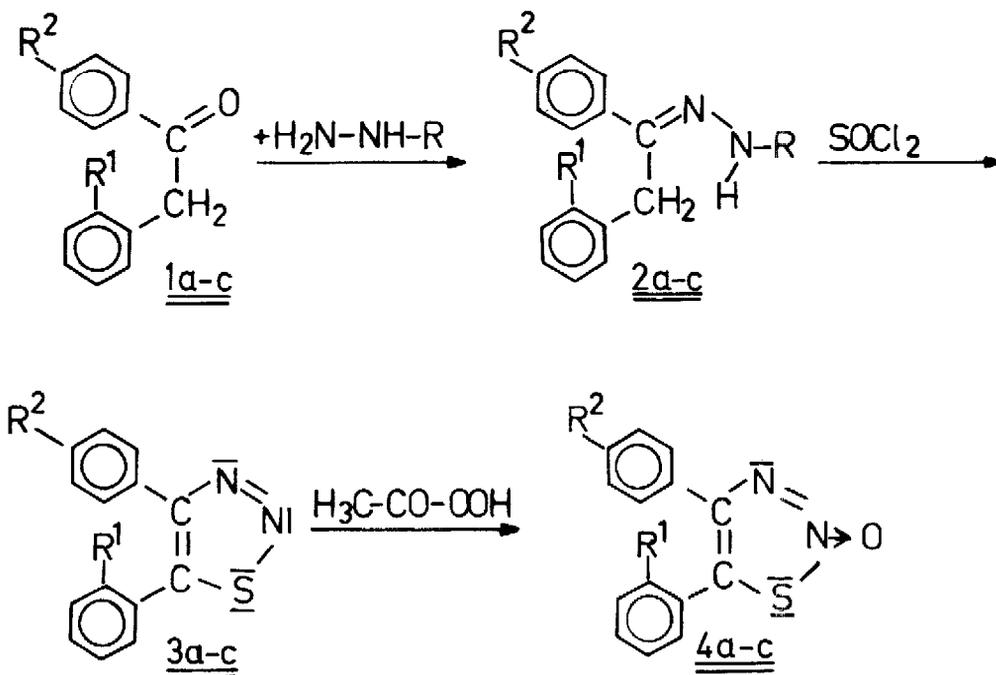
PHOTOLYSE DER 1,2,3-THIADIAZOL-1,1,2-TRIOXIDE

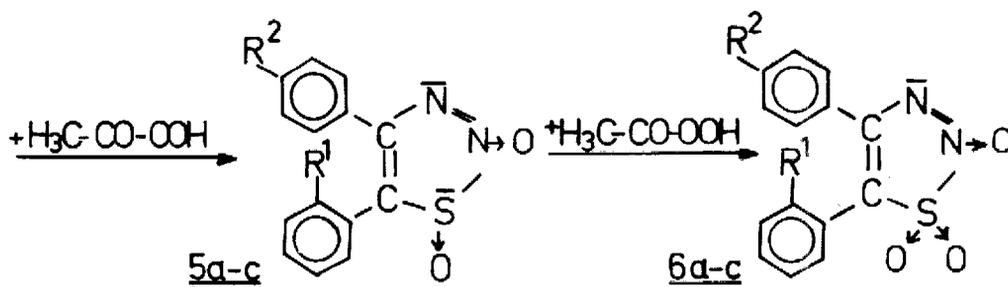
Herbert Meier, Georg Trickes und Hans Peter Braun

Institut für Organische Chemie der Universität D-74 Tübingen, Germany

(Received in Germany 25 November 1975; received in WK for publication 8 December 1975)

Bei der thermischen oder photochemischen Anregung von 1,2,3-Thiadiazolen<sup>2)</sup> oder ihren 1,1-Dioxiden<sup>3)</sup> tritt eine Fragmentierung des heterocyclischen Rings unter Abspaltung von Stickstoff und gegebenenfalls Schwefeldioxid auf. Bei den 2- und 3-Oxiden ist dieser Mechanismus blockiert - insbesondere ist keine Eliminierung von N<sub>2</sub>O zu beobachten<sup>1,4)</sup>. Um das Verhalten der 1,1,2-Trioxide daraufhin zu untersuchen, haben wir aus den Ketonen 1 über die Stufe der Hydrazone 2 die 4,5-Diaryl-1,2,3-thiadiazole 3a-c hergestellt<sup>5)</sup>. Mit überschüssiger Peressigsäure geben sie über die 2-Oxide 4 und die 1,2-Dioxide 5 die gewünschten 4,5-Diaryl-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxide 6a-c:

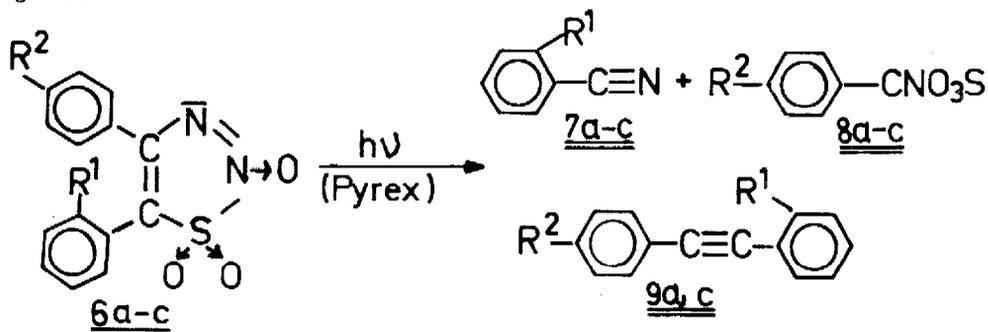


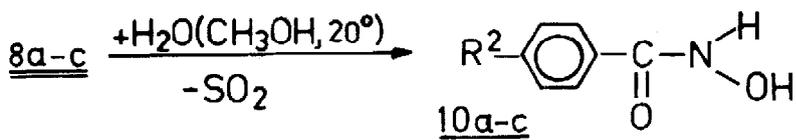


Tab. 1: Darstellung der 4,5-Diaryl-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxide 6a-c aus den Phenyl-benzyl-ketonen 1a-c.

		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>6</u>	
		Fp.	Ausbeute	Fp.	Ausbeute	Fp.	Ausbeute <u>3</u> → <u>6</u>
<u>a</u>	R <sup>1</sup> = H , R <sup>2</sup> = H (R = -CO-CH <sub>3</sub> )	151°	67 %	93°	69 %	146°	36 %
<u>b</u>	R <sup>1</sup> = OCH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub> (R = -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> )	130°	98 %	126°	89 %	139°	36 %
<u>c</u>	R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> = OCH <sub>3</sub> (R = -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> )	148°	98 %	94°	94 %	134°	30 %

Bei der Photolyse der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide entstehen im photochemischen Primärschritt neben unbedeutenden Anteilen an Diarylalkinen 9 die Nitrile 7 und die Zwischenprodukte 8, die bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart von wässrigem Methanol in einer sekundären Dunkelreaktion Schwefeldioxid abspalten und in die Hydroxamsäuren 10 übergehen.



Tab. 2: Photolyseprodukte der 4,5-Diaryl-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxide 6

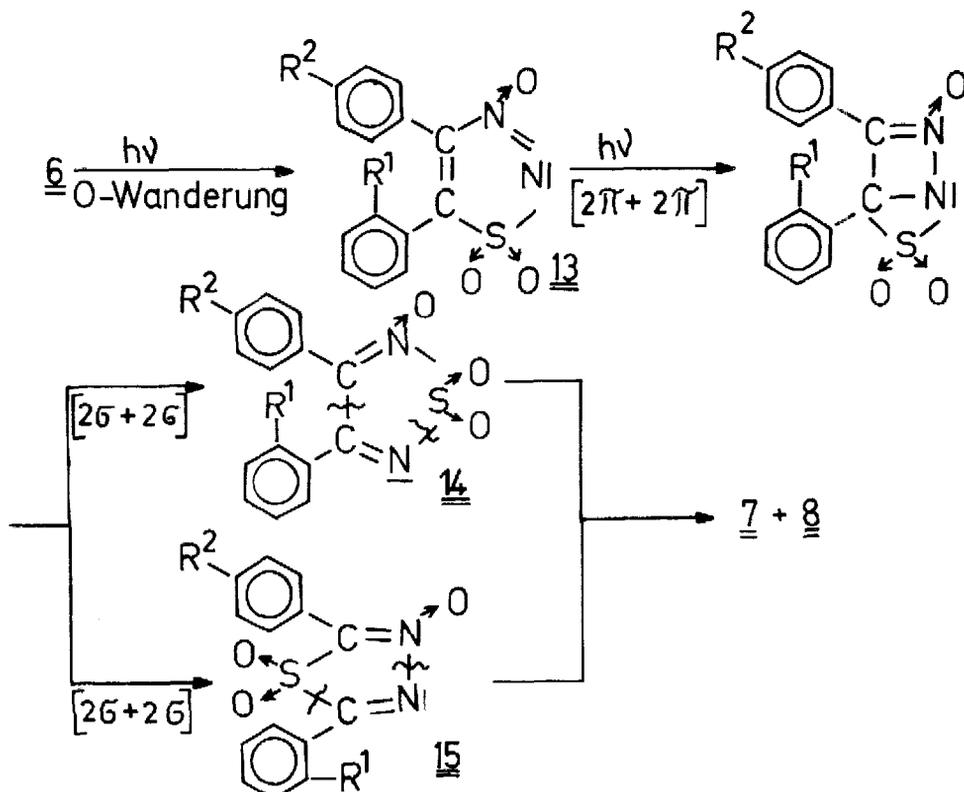
Ausgangsverb.	<u>7</u>		<u>9</u>		<u>10</u>	
	Kp. 760	Ausbeute	Fp.	Ausbeute	Fp.	Ausbeute
<u>6a</u>	190 <sup>o</sup>	93 %	62 <sup>a</sup>	7 %	130 <sup>o</sup>	85 %
<u>6b</u>	256 <sup>o</sup>	45 %	—	—	166 <sup>o</sup>	38 %
<u>6c</u>	205 <sup>a</sup>	50 %	75 <sup>o</sup>	2 %	166 <sup>a</sup>	40 %

Dieses Ergebnis ist in zweierlei Hinsicht überraschend:

1. Die Produktbildung (7 und 10) setzt eine Spaltung gerade der beiden Bindungen mit den größten Dissoziationsenergien im Thiadiazolring voraus - nämlich der CC- und der NN-Doppelbindung.
2. Diese Fragmentierung führt nicht zu den in 6 schon als "Baustein" enthaltenen Nitrilen 11 und den Hydroxamsäuren 12, sondern zu den Verbindungen 7 und 10 mit vertauschten Resten.



Der IR-spektroskopisch verfolgte und durch die Identifizierung der Endprodukte festgelegte Reaktionsablauf läßt sich nur über eine im photochemischen Primärschritt stattfindende Isomerisierung des Ringgerüsts erklären. Der Weg 6 → 13 → 14 im folgenden Reaktionsschema steht in Analogie zu der beim 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid gefundenen Isomerisierung<sup>1)</sup>. 6 → 13 → 15 → 7 + 8 stellt eine Alternative dar:



Besonderes Interesse wird in diesem Zusammenhang der Struktur der thermolabilen Verbindung 8 zukommen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

#### Literatur

- 1) IV. Mitteilung: H.P. Braun, K.-P. Zeller u. H. Meier, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1257.
- 2) W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958);  
 K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Tetrahedron Letters 1971, 537;  
 K.-P. Zeller; H. Meier u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 766, 32 (1972);  
 H. Meier u. H. Bühl, J. Heterocyclic Chem. 12, 605 (1975).
- 3) G. Wittig u. R.W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).
- 4) H.P. Braun, K.-P. Zeller u. H. Meier, Chem. Ztg. 97, 567 (1973).
- 5) Vgl. dazu C.D. Hurd u. R.J. Mori, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5359 (1955) und  
 H.P. Braun u. H. Meier, Tetrahedron 31, 637 (1975).