

## ZUR PHOTOLYSE VON 1,2,3-THIADIAZOLEN—II<sup>1</sup> ESR-STUDIEN ZUR STICKSTOFF-ELIMINIERUNG

P. KRAUSS, K.-P. ZELLER, H. MEIER und E. MÜLLER

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen, Germany

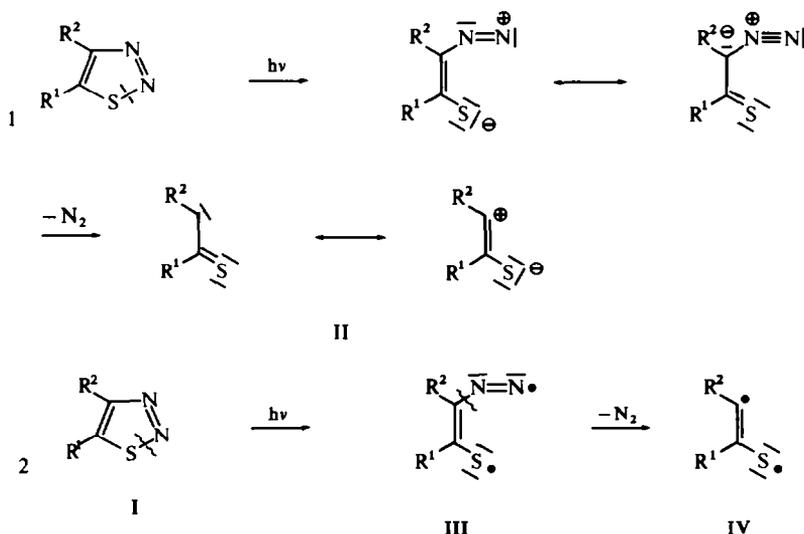
(Received in Germany 12 July 1971; Received in the UK for publication 21 July 1971)

**Abstract**—The photochemically induced elimination of nitrogen from 1,2,3-thiadiazoles (I) is investigated by ESR spectroscopy. Crystalline probes and probes embedded in a matrix are irradiated at  $-170^\circ$  in the ESR cavity. The observed signals show the sulphur pattern and indicate a radical mechanism for the nitrogen elimination.

**Zusammenfassung**—Die photochemische Eliminierung von Stickstoff aus 1,2,3-Thiadiazolen (I) wird ESR-spektroskopisch untersucht. Kristalline und in einer Matrix eingebettete Proben werden bei  $-170^\circ$  in der ESR-Cavity bestrahlt. Die beobachteten eindeutig Schwefelradikalen zuzuordnenden Signale zeigen einen radikalischen Mechanismus für die Stickstoff-Abspaltung an.

### EINLEITUNG

BEI DER Bestrahlung mit UV-Licht eliminieren die 1,2,3-Thiadiazole (I) Stickstoff.<sup>1,2</sup> Dadurch entstehen in der ursprünglichen Ringebene dehydrokonjugierte Orbitale.<sup>3</sup> Die Anwendung des Orbital-Symmetrie-Prinzips auf die Stickstoff-Abspaltung aus Fünfring-Heteroaromaten<sup>4</sup> zeigt, dass dieser Prozess photochemisch (aus dem niedrigsten angeregten Zustand) als Synchron-Reaktion nicht erlaubt ist. Das bedeutet: Die  $N_2$ -Abspaltung muss im zeitlichen Nacheinander in zwei Stufen—entweder polar (1) oder radikalisch (2)—ablaufen. Dafür spricht im speziellen Fall der 1,2,3-Thiadiazole zusätzlich die unterschiedliche Bindungsstärke der C—N- und der S—N-Bindung.



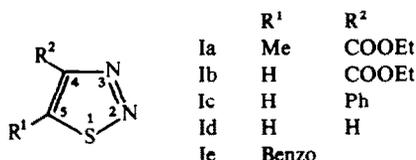
Nach dem polaren Mechanismus (1) entsteht als primäres Photoprodukt ein Thioketocarbon (II), für das ein Singulett- oder ein Triplett-Zustand in Frage kommt. Auf dem radikalischen Weg (2) bilden sich die diradikalischen Fragmente III und IV, für die neben dem "echten" Diradikalzustand (zwei Dublett-Terme ohne Wechselwirkung) ebenfalls ein Singulett- und ein Triplett-Zustand in Betracht zu ziehen sind.

Obwohl anschliessend an die photolytische Stickstoff-Abspaltung aus Fünfring-Heterocyclen häufig Carben- oder Diradikal-Zwischenstufen postuliert werden,<sup>5</sup> gibt es wenig experimentelle Anhaltspunkte. So wurden etwa bei der N<sub>2</sub>-Eliminierung aus Benzodiazolen 1.3-Diradikale im Triplett-Zustand ESR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>6</sup>

#### ERGEBNISSE DER ESR-UNTERSUCHUNGEN

Die ESR-Untersuchung der direkt in der Cavity bei  $-170^\circ$  belichteten 1,2,3-Thiadiazole Ia-e zeigt das Auftreten radikalischer Spezies an. Bei der Messung in einer Lösungsmittelmatrix aus Hexafluorbenzol wird dasselbe Ergebnis wie bei der Bestrahlung reiner, kristalliner Proben erhalten. Die durch Bestrahlung erzeugten Radikale bleiben bei  $-170^\circ$  tagelang stabil. Auch bei Raumtemperatur lässt sich durch Belichtung kristalliner Proben eine stationäre Radikalkonzentration erreichen.

Ein Spektrum, das für die bei der Photolyse der 1,2,3-Thiadiazole entstehenden Radikale typisch ist, zeigt Abb. 1 für den Fall des 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazols (Ic).



Das Signal ist asymmetrisch und besitzt eine stark gegliederte Struktur. Seine Lage ist gegenüber dem Wert des freien Elektrons weit nach kleinerem Feld, d. h. zu höheren  $g$ -Werten, verschoben. Überlagert wird das Spektrum durch ein ca. 1 Gauss

TABELLE 1.  $g$ -WERTE DER DURCH BELICHTUNG BEI  $-170^\circ$  AUS 1,2,3-THIADIAZOLEN UND DEN MODELL-VERBINDUNGEN THIOPHENOL UND DIVINYLSULFID ERZEUGTEN RADIKALE

Verbindung	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$	$g_5$
Ia	2.052	2.041	2.028	2.012	2.00 <sup>a</sup>
Ib	2.052	2.039	2.027	2.012	2.00 <sup>a</sup>
Ic	2.050	2.036	2.022	2.013	2.00 <sup>a</sup>
Id	2.050	2.036	—	2.012	2.00 <sup>a</sup>
Ie	2.072	2.036	—	2.012	2.00 <sup>a</sup>
Ph—SH	2.050	2.038	2.022	2.012	1.996
(CH <sub>2</sub> =CH) <sub>2</sub> S	(2.073)	2.050	2.036	2.012	2.00 <sup>a</sup> 1.989

<sup>a</sup> Diese  $g$ -Werte konnten wegen des benachbarten Störsignals Q aus dem Quarz-Dewar nicht genauer gemessen werden.

breites Signal Q, das einem F-Zentrum im Quarz des Kühldevars in der ESR-Cavity zuzuschreiben ist. Dieses sehr scharfe Signal diente bei den  $g$ -Wert-Bestimmungen als Bezugspunkt ( $g = 2.001$ ).

In Tabelle 1 sind die  $g$ -Werte der untersuchten 1,2,3-Thiadiazole und der gewählten Vergleichssubstanzen Thiophenol und Divinylsulfid zusammengefasst. Da die Signale keine einer bestimmten Symmetrie zuzuordnende Gliederung aufweisen, wurden nur die Signalspitzen entsprechend Abb. 1 vermessen.

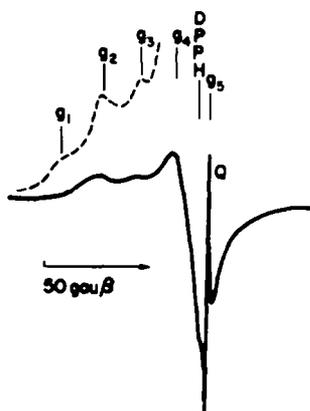


ABB 1. ESR-Spektrum nach Belichtung von 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol bei  $-170^\circ$  (----- vierfach verstärkt)

Wie zu erwarten war, erstreckte sich das Signal, das bei der Photolyse von 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol entstand, zu tieferem Feld als bei der S-homologen Verbindung (Abb. 2).

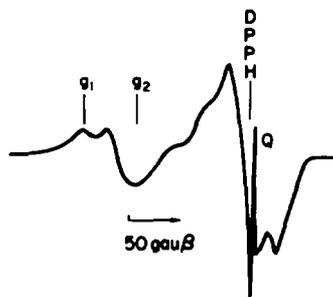


ABB 2. ESR-Spektrum nach Belichtung von 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol bei  $-170^\circ$

#### DISKUSSION

Bei der Tieftemperaturphotolyse färben sich alle untersuchten 1,2,3-Thiadiazole gelb. Beim Auftauen der in einer Lösungsmittelmatrix belassenen Proben lässt sich eine Stickstoffentwicklung beobachten. Gleichzeitig verblasst die Färbung. Für die mechanistische Aufklärung des Reaktionsverlaufes ist es entscheidend, dass mit Hilfe der ESR-Spektroskopie paramagnetische Zentren festgestellt werden, deren

Konzentration proportional zur Einstrahlzeit zunimmt. Die erhaltenen  $g$ -Werte liegen etwa zwischen  $g = 2.06$  und  $g = 2.00$ , die mittleren  $g$ -Werte bei  $g = 2.01$ .

Als Quelle dieser Resonanzen kommen ungepaarte Elektronen an Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatomen in Betracht. Die hohe Lage der  $g$ -Werte, die grosse Signalbreite und die Asymmetrie sprechen für den Schwefel als Ort höchster Spindichte. Bei Kohlenstoff und Stickstoff sind erfahrungsgemäss  $g$ -Faktoren um den Wert des freien Elektrons ( $g = 2.003$ ) zu erwarten.

Um den Typus des Schwefelradikals genauer zu erfassen, haben wir Divinylsulfid und Thiophenol unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Die dabei entstandenen Primärradikale bewirken nahezu dieselbe Linienform (das sogenannte "sulphur pattern") wie die photolysierten Thiadiazole. Auch die  $g$ -Werte stimmen gut überein (s. Tabelle 1).

Da aus Thiophenol<sup>7,8</sup> und Divinylsulfid bei Bestrahlung Phenyl- bzw. Vinyl-Schwefelradikale entstehen, ist damit gesichert, dass bei der Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen im Primärschritt radikalische Zentren am Schwefelatom auftreten.

Bei der Homolyse der S—N-Bindung der 1,2,3-Thiadiazole muss neben dem Schwefelradikal ein Stickstoffradikal entstehen, das seine Radikaleigenschaften unter  $N_2$ -Eliminierung auf den Kohlenstoff übertragen kann (Gleichung 2). Sowohl am Stickstoff wie am Kohlenstoff sollte sich das einsame Elektron zunächst in einem  $\sigma$ -Orbital befinden.

Die Signalausbeute bei der ESR-Spektroskopie von  $\sigma$ -Radikalen<sup>9</sup> ist bei den von uns erreichten Temperaturen gering. Darin kann der Grund gesehen werden, warum sowohl bei Divinylsulfid als Modellsubstanz wie bei den untersuchten 1,2,3-Thiadiazolen neben dem Schwefel-Signal kein weiteres Signal beobachtet werden kann. Da man im Gegensatz zu dem breiten "sulphur pattern" beim Kohlenstoff ein scharfes Signal erwarten sollte, ist es auch wenig wahrscheinlich, dass es vom Schwefelsignal verdeckt wird.

Eine Löschung der Kohlenstoffabsorption durch Signalverbreiterung auf Grund von gelöstem  $O_2$  scheidet bei der Messung in kristalliner Phase aus und wurde bei der Messung in  $C_6F_6$  durch sorgfältiges Spülen mit gereinigtem Stickstoff ausgeschlossen.

Die Untersuchung des 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazols unter den gleichen Bedingungen zeigt auch für diese photolytische  $N_2$ -Eliminierung einen radikalischen Reaktionsverlauf an. Die oberen  $g$ -Werte des erhaltenen ESR-Spektrums ( $g_1 = 2.132$ ;  $g_2 = 2.087$ ) lassen sich mit Literaturdaten<sup>10</sup> korrelieren. Der Signalteil bei höherem Feld kann mit dem Auftreten von Kohlenstoffradikalen nicht erklärt werden.

Von den eingangs diskutierten Mechanismen für die photolytische  $N_2$ -Eliminierung der 1,2,3-Thiadiazole scheidet die Singulett- und Triplett-Zustände (keine Halbfeldübergänge für  $m = 2$ ) sowohl für das Carben wie für das Diradikal aus. Übrig bleibt die Diradikalzwischenstufe ohne Wechselwirkung der einsamen Elektronen. Unseres Wissens ist ein solches Verhalten bei 1,3-Diradikalen bisher nicht beobachtet worden.<sup>6</sup> Das entspricht der Erfahrung, dass ein einsames Elektron am Schwefel auch mit aromatischen  $\pi$ -Elektronensystemen nicht nennenswert in Wechselwirkung tritt.<sup>8</sup>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle untersuchten Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren synthetisiert: 1,2,3-Thiadiazole;<sup>11,12</sup> Divinylsulfid;<sup>13</sup> 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol.<sup>14</sup>

Thiophenol wurde aus dem Handel bezogen und vor der Messung durch mehrfache Destillation gereinigt. Zu den ESR-Untersuchungen diente das Varian-Gerät X-Band-V-4502 II. Die Temperaturkontrolle wurde mit der Variable temperature assembly V-4540 durchgeführt.

Zur Erzeugung der Radikale wurde die UV-Strahlung einer 125-Watt-Lampe Philipps HPK mit einer Quarzlinse direkt auf die ESR-Cavity fokussiert.

*Danksagungen*—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung. P. Krauss dankt Herrn Prof. Dr. E. Bayer für die grosszügige Förderung.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> I. Mitteilung, K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller. *Tetrahedron Letters* 537 (1971)
- <sup>2</sup> W. Kirmse und L. Horner. *Liebigs Ann.* **641**, 4 (1958)
- <sup>3</sup> Zum Begriff Dehydrokonjugierte Orbitale vgl.: R. Hoffmann, A. Imamura und W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1499 (1968)
- <sup>4</sup> P. Beak und W. R. Messer in O. L. Chapman (Ed), *Organic Photochemistry*, S, 126. Vol. 2. Dekker, New York (1969)
- <sup>5</sup> Vgl.: W. Kirmse, *Carbon Chemistry*, S, 139 Academic Press New York, 1964; M. Märky, Th. Doppler, H.-J. Hansen. *Chimia* **23**, 230 (1969); E. M. Burgess, R. Carithers und L. McCullagh. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1923 (1968)
- <sup>6</sup> G. L. Gloss, L. R. Kaplan und V. I. Bendall. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3367 (1967); Weitere Beispiele: A. B. Evin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky und E. Strom. *Ibid.* **92**, 6218 (1970)
- <sup>7</sup> F. Fehér, T. Gladden und D. Kurz. *Z. Naturforsch.* **25b**, 1215 (1970)
- <sup>8</sup> W. Rundel. *Chem. Ber.* **102**, 359 (1969); **102**, 1649 (1969)
- <sup>9</sup> E. L. Cochran, F. J. Adrian und V. A. Bowers. *J. Chem. Phys.* **40**, 213 (1964); R. W. Fassenden und R. H. Schüler. *Ibid.* **39**, 2147 (1963)
- <sup>10</sup> I. I. Windle, A. K. Wiersema und A. L. Tappel. *Ibid.* **41**, 1996 (1964)
- <sup>11</sup> L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **333**, 4 (1904)
- <sup>12</sup> C. D. Hurd and R. I. Mori. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5359 (1955)
- <sup>13</sup> W. L. Ruigh und A. E. Erickson. *Ibid.* **61**, 915 (1939)
- <sup>14</sup> I. Lalezari und A. Shafiee. *Tetrahedron Letters* 5105 (1969)