

# OXIDE DER 1,2,3-THIADIAZOLE—III<sup>1</sup>

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER CYCLOALKENO-1,2,3-THIADIAZOLE UND IHRER MONO- UND TRIOXIDE

H. P. BRAUN und H. MEIER\*

Aus dem Chemischen Institut der Universität, 74 Tübingen, Germany

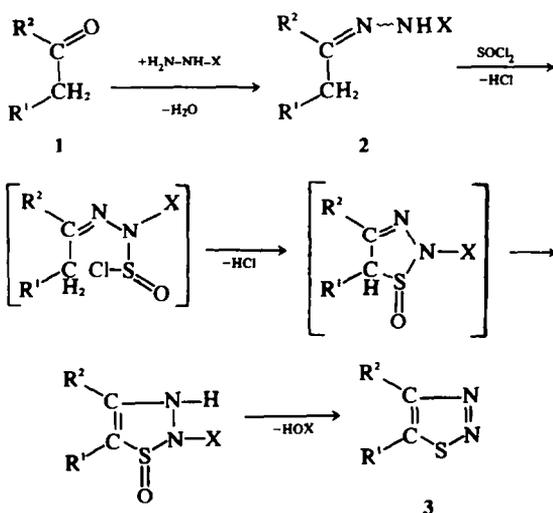
(Received in Germany 27 August 1974; Received in the UK for publication 17 October 1974)

**Zusammenfassung**—Aus den Tosylhydrazonen der Cycloalkanone (**2a–d**) entstehen mit  $\text{SOCl}_2$  die Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole (**3a–d**). Mit Peressigsäure lassen sie sich in die 2-Oxide (**4a–d**) und die 1,1,2-Trioxide (**5a–c**) überführen. Anhand von UV-, IR-, NMR- und Massenspektren werden diese drei Verbindungsklassen charakterisiert.

**Abstract**—Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazoles (**3a–d**) can be prepared from cycloalkanone-tosylhydrazones (**2a–d**) by treatment with  $\text{SOCl}_2$ . Oxidation of **3a–d** with peracetic acid yields 1,2,3-thiadiazole-2-oxides (**4a–d**) and 1,2,3-thiadiazole-1,1,2-trioxides (**5a–c**). A characterisation of these three classes of compounds is performed by discussion of their UV, IR, NMR and mass spectra.

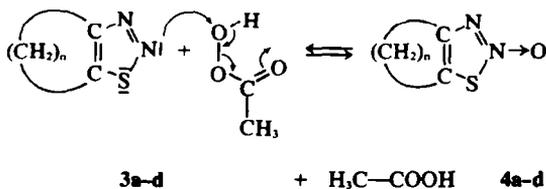
### SYNTHESEN

In der Literatur sind zahlreiche Synthesemöglichkeiten für die Darstellung von 1,2,3-Thiadiazolen beschrieben.<sup>2–6</sup> Besonders einfach sind diese Fünfring-Heteroaromaten nach der Methode von Hurd und Mori<sup>5</sup> zugänglich.

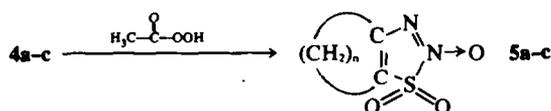


Verb.	R <sup>1</sup> ... R <sup>2</sup>	Kp <sub>10</sub> -2	Ausbeute [%] bez. auf 1a–d
3a	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	77–82	96
3b	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	70–74	98
3c	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	51–55	90
3d	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	42–46	22

4a–d über:



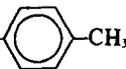
Die Weiteroxidation in Anwesenheit überschüssiger Persäure führt bei 4a–c zu den Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxiden 5a–c:



Die intermediär gebildete 1,2-Dioxidstufe ist im Gegensatz z.B. zum 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-System nicht abzufangen.

Verb.	Kp <sub>10</sub> -2 Fp	Ausbeute (%)	Verb.	Fp	Ausbeute [%]
4a	121–124	77	5a	72	5
4b	57	76	5b	101	5
4c	85	75	5c	140	5
4d	130	36	—	—	—

Als Abgangsgruppe X ist der Acetylrest gebräuchlich. Zur Darstellung der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole versagt das Verfahren zwar mit  $\text{X} = -\text{CO}-\text{CH}_3$ , gelingt jedoch mit

der Variante  $\text{X} = \text{SO}_2$    $-\text{CH}_3$ . Aus den Cycloalka-

nonen **1a–d** sind somit über die Stufe der Tosylhydrazone die Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole **3a–d** in guten Ausbeuten erhältlich.

Bei der Oxidation mit Peressigsäure gehen die Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole **3a–d** wie die arylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazole<sup>1</sup> in die entsprechenden 2-Oxide

Die Charakterisierung der Verbindungsklassen 3, 4 und 5 erfolgt aufgrund einer ausführlichen spektroskopischen Untersuchung.

#### UV-Spektren

Die UV-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole 3a-d sind in Abb. 1 wiedergegeben. Bei der Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel beobachtet man zwei distinkte Maxima im Bereich von 221 (A) bzw. 263 nm (B) sowie eine intensitätsschwache Schulter ( $\lambda \approx 300$  nm), welche in Äthanol durch Rotverschiebung zu einem dritten ausgeprägten Maximum C ( $\lambda_{\max} = 320$  nm) niedriger Intensität ( $\epsilon_{\max}$ : 60–130) wird. Entsprechend der Interpretation bei anderen 1,2,3-Thiadiazolen<sup>7</sup> wird das Maximum bei 320 nm einem partiell verbotenen Übergang aus einem in der Ringebene liegenden Orbital der aufgespaltenen n-Zustände der cyclischen Azogruppe in eine antibindende  $\pi^*$ -Bahnfunktion zugeschrieben. Die beiden kurzwelligen intensitätsstarken Absorptionen bei 263 bzw. 221 nm werden Symmetrie-erlaubten Elektronenübergängen aus dem  $\pi$ -System in antibindende  $\pi^*$ -Zustände zugeordnet<sup>7</sup> (Tabelle 1).

Vergleicht man die UV-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole und der entsprechenden Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole,<sup>8</sup> so fällt auf, dass der Übergang B bei den 1,2,3-Selenadiazolen intensitäts-schwächer ist als die vergleichbare Absorption bei den 1,2,3-Thiadiazolen, die Bande selbst aber bei einer grösseren Wellenlänge liegt. Die durch den Ersatz eines elektronegativen Elementes durch ein elektropositiveres Atom verursachte hypochrome Rotverschiebung der UV-Absorption entspricht dem beobachteten Verhalten von Selenophenen gegenüber Thiophenen,<sup>9</sup> 1,3,4-Thiadiazolen gegenüber 1,3,4-Oxadiazolen<sup>10</sup> oder 1,2,3-Triazolen gegenüber 1,2,3-Phosphadiazolen bzw. 1,2,3-Arsadiazolen.<sup>11</sup> Bei der Bildung der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazol-2-oxide 4 erfahren die Banden A und B eine kurzwellige Verschiebung (Tabelle 1), während eine dritte intensive Bande C' bei  $\sim 300$  nm auftritt (Abb. 2). In polaren Lösungsmitteln zeigt

Tabelle 1. UV-Absorptionen der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole 3a-d und ihrer 2-Oxide 4a-d (Äthanol)

Verbindung	1,2,3-Thiadiazol 3		1,2,3-Thiadiazol-2-oxid 4	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$
a: 8-Ring	320 (C)	$1.0 \times 10^2$	299 (C')	$8.2 \times 10^3$
	262 (B)	$3.6 \times 10^3$	242 (B)	$2.6 \times 10^3$
	219 (A)	$4.7 \times 10^3$	216 (A)	$7.0 \times 10^3$
b: 7-Ring	322 (C)	$6.0 \times 10$	299 (C')	$8.5 \times 10^3$
	261 (B)	$3.7 \times 10^3$	242 (B)	$2.6 \times 10^3$
	219.5 (A)	$4.6 \times 10^3$	217 (A)	$7.2 \times 10^3$
c: 6-Ring	321 (C)	$1.3 \times 10^2$	297 (C')	$9.6 \times 10^3$
	261 (B)	$3.6 \times 10^3$	242 (B)	$2.6 \times 10^3$
	219 (A)	$4.5 \times 10^3$	211 (A)	$6.2 \times 10^3$
d: 5-Ring	320 (C)	$6.4 \times 10$	297 (C')	$9.8 \times 10^3$
	266 (B)	$3.5 \times 10^3$	245 (B)	$2.9 \times 10^3$
	219 (A)	$4.1 \times 10^3$	210 (A)	$5.5 \times 10^3$

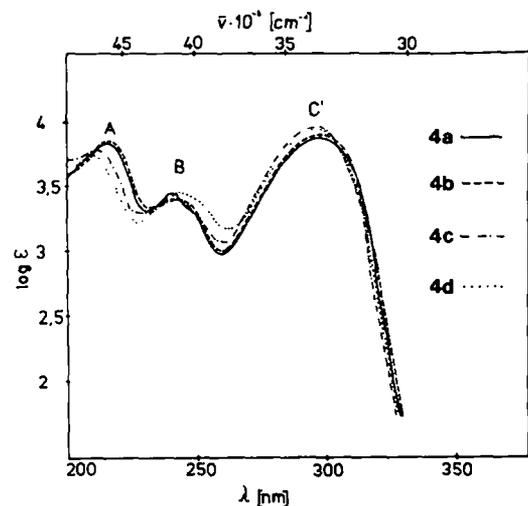


Abb. 2. UV-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazol-2-oxide 4a-d (Äthanol).

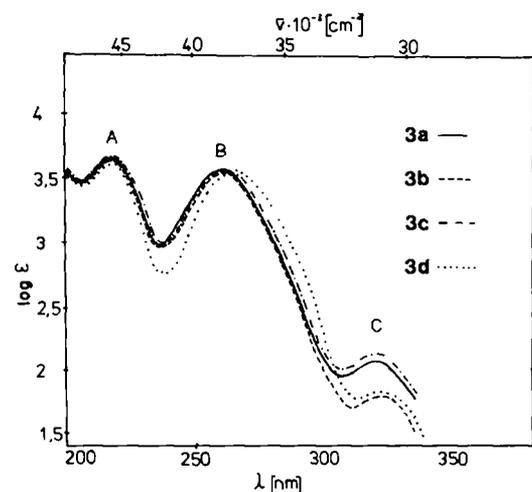


Abb. 1. UV-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole 3a-d (Äthanol).

C' eine einheitliche Blauverschiebung. Wir ordnen dieser Bande einen Elektronenübergang von dem an der Mesomerie unbeteiligten p-Orbital des Sauerstoffs zum untersten  $\pi^*$ -Niveau des Ringsystems zu.<sup>1</sup>

Die UV-Spektren der Trioxide 5a-c zeigen lediglich ein ausgeprägtes Maximum bei  $\sim 250$  nm ( $\epsilon \approx 6.5 \times 10^3$ ), welches sich in polaren Solventien geringfügig zu kürzeren Wellen verschiebt, während der langwellige Teil des Spektrums aus einer Kurve dicht beieinander liegender Übergänge besteht und den Einfluss der mit einem ungesättigten System in Konjugation stehender  $\text{SO}_2$ -Gruppe widerspiegelt.<sup>12,13</sup>

#### IR-Spektren

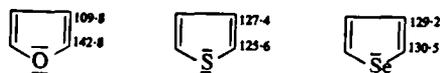
Die IR-Spektren der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole 3a-d weisen an übereinstimmenden Banden die synchro-

nen und nicht synchronen CH-Valenzschwingungen der Methylengruppen um  $2900\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei entsprechend der Zunahme der Ringspannung beim kondensierten 5-Ring-Thiadiazol **3d** die höchsten Wellenzahlen erreicht werden. Während die Verbindungen **3a-d** bzw. **4a-d** in dem für Aromaten charakteristischen Bereich eine schwache Absorption ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ) zeigen, beobachtet man bei den Trioxiden **5a-c**, die keine heteroaromatischen Eigenschaften mehr besitzen sollten, eine Absorption im Doppelbindungsbereich ( $\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ ). Um  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  liegen bei den Verbindungen **3a-d**, **4a-d**, **5a-c** die  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen, die bei den Trioxiden in bis zu 3 Banden aufspalten. Als intensivste Absorption tritt in den IR-Spektren von **4a-d** die NO-Valenzschwingung bei  $1365\text{--}90\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie ist mit Ringerüstschwingungen gekoppelt.<sup>14</sup> Ihre grosse Intensität ist eine Folge der Polarität der NO-Gruppe, bei der eine Valenzschwingung das Dipolmoment stark verändern muss. Vergleicht man die gefundene Bandenlage mit den NO-Absorptionen in aliphatischen Aminoxiden oder im Pyridin-N-oxid, so fällt die Verschiebung zu höherer Energie auf. Die Zunahme der Kraftkonstanten der NO-Streckschwingung entspricht einem Anwachsen des Doppelbindungscharakters der NO-Bindung. Dieser Effekt verstärkt sich noch erheblich durch den Elektronenzug der  $\text{SO}_2$ -Gruppe. So beobachtet man die NO-Valenzschwingung der Trioxide **5a-c** im Bereich von  $1513\text{--}1504\text{ cm}^{-1}$ . Ausserdem tritt in den IR-Spektren der Trioxide **5a-c** das erwartete intensive Dublett der SO-Valenzschwingungen der  $\text{SO}_2$ -Gruppe ( $1350/1150\text{ cm}^{-1}$ ) auf.

### <sup>13</sup>C-Kernresonanz-Spektren

In der Tabelle 2 sind die mit Hilfe der PFT-Technik erhaltenen <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Kohlenstoffe C-4 und C-5 des heteroaromatischen Ringes der Verbindungen **3a-d**, ihrer Monoxide **4a-d** bzw. Trioxide **5a-c** sowie des unsubstituierten 1,2,3-Thiadiazols **3e** zusammengefasst. Die eindeutige Zuordnung der Signale in **3e** gelingt mit Hilfe des 4-Deutero-1,2,3-thiadiazols. Der dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoff C-4 liegt um 11.2 ppm bei tieferem Feld als der dem Schwefel benachbarte Kohlenstoff C-5. Derselbe Effekt tritt bei den Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazolen auf. Vergleicht man die <sup>13</sup>C-Signale der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole und der entsprechenden Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole,<sup>9</sup> so stellt man fest, dass

der Ringkohlenstoff C-4 nahezu dieselbe Resonanzlage hat, während C-5 bei der Nachbarschaft zum Schwefel um 8–10 ppm bei höherem Feld liegt als in der Nachbarschaft zum Selen. Betrachtet man dieses Ergebnis im Hinblick auf die <sup>13</sup>C-Absorptionen in der Reihe Furan,<sup>15</sup> Thiophen,<sup>15</sup> Selenophen,<sup>16</sup> so ergibt



sich, dass die auf verschiedener Elektronegativität und d-Orbitalbeteiligung basierenden Anisotropieunterschiede einen entscheidenden Sprung vom Sauerstoff- zum Schwefelheterocyclen erfahren. Bei den Selen-Fünfring-Heteroaromaten bewirkt die "Grösse" der d-Orbitale gegenüber den Schwefelanaloge eine zusätzliche Tieffeldverschiebung des Nachbarkohlenstoffes. Bei der Oxidation zu den 2-Oxiden **4a-d** erfahren C-4 und C-5 eine Verschiebung bis zu 123 ppm zu höheren Feldstärken ( $\Delta$ -Werte in Tabelle 2). Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der Bildung der 1,1,2-Trioxide nur am C-4 eine weitere Hochfeldverschiebung, während die stark elektronenziehende  $\text{SO}_2$ -Gruppierung am C-5 eine Tieffeldverschiebung von bis zu 6.5 ppm gegenüber den 2-Oxiden bewirkt. ( $\Delta'$ -Werte in Tabelle 2).

### Massenspektren

Die Elektronenstoss-induzierte Fragmentierung der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole **3a-d** wird stets von der Eliminierung des im heterocyclischen 5-Ringes bereits vorgebildeten Stickstoff-Moleküls eingeleitet. Der zweite Abbauschritt ist die Eliminierung von  $\text{SH}\cdot$ , auf die eine nicht einheitliche Weiterfragmentierung folgt. Der massenspektroskopische Zerfall der 2-Oxide **4a-d** beginnt im Einklang mit dem Verhalten anderer N-Oxide<sup>17</sup> mit der Abspaltung von Sauerstoff und entspricht dann den 1,2,3-Thiadiazolen selbst. Die Hauptfragmentierung der 1,1,2-Trioxide **5b, c** führt zu den Fragmentionen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}]^+$  mit gerader Elektronenzahl:



**5a** bildet dagegen das Radikalkation  $\text{C}_8\text{H}_{12}]^+$ , das in seinem Zerfallsmuster dem Cyclooctin<sup>8</sup> entspricht. Die

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole **3a-d**, ihrer 2-Oxide **4a-d** und ihrer 1,1,2-Trioxide **5a-c**. ( $\delta$ -Werte bez. TMS, in  $\text{CDCl}_3$  als Solvens)

Verbindung	(3) C-4	Versch. $\Delta$	Versch. $\Delta'$	(3) C-5	Versch. $\Delta$	Versch. $\Delta'$
		von 4 gegenüber 3	von 5 gegenüber 4		von 4 gegenüber 3	von 5 gegenüber 4
<b>3a/4a/5a</b>	161.2	-9.1	-12.2	150.6	-8.2	+6.5
<b>3b/4b/5b</b>	163.0	-8.8	-13.2	151.9	-6.8	+4.9
<b>3c/4c/5c</b>	157.8	-7.2	-10.8	147.4	-6.5	+6.1
<b>3d/4d</b>	172.2	-13.0	—	155.4	-3.7	—
<b>3e</b>	147.5	—	—	136.3	—	—

unterschiedlichen Zerfallsfolgen von **5a** und **5b,c** sind auf die Vermeidung der ungünstigen Acetylenstruktur beim 6- und 7-Ring zurückzuführen.

#### EXPERIMENTELLES

Allgemeines: Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr bzw. in reiner Phase mit einem IR-Spektralphotometer 21 der Firma Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit einem Spektralphotometer Cary 15 und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> (TMS als interner Standard) mit dem Gerät A 60 der Firma Varian gemessen. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> mit dem Gerät HFX 90 der Firma Bruker (Puls-Fourier-Transform-Technik) und die Massenspektren mit dem AEI-Massenspektrometer MS 9 bei 70 eV und einer Temperatur der Ionenquelle von ca 200° aufgenommen.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole **3a-d**

(a) 0-05 Mol *p*-Toluolsulfonylhydrazid werden in 50 ml abs. Äthanol gelöst, in der Hitze mit 0-05 Mol Cycloalkanon versetzt und ca 3 h am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen kristallisieren fast quantitativ die Tosylhydrazone aus:

*Cyclooctantonosylhydrazon (2a)*. C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (294) Fp 140°. Ber: C, 61-20; H, 7-49; N, 9-52; S, 10-90. Gef: C, 61-63; H, 7-61; N, 9-50; S, 10-81. *Cycloheptantonosylhydrazon (2b)*. C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (280) Fp 148°. Ber: C, 60-00; H, 7-14; N, 10-00; S, 11-40. Gef: C, 60-13; H, 7-30; N, 9-91; S, 11-70. *Cyclohexantonosylhydrazon (2c)*. C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (266) Fp 153°. Ber: C, 58-50; H, 6-76; N, 10-50; S, 12-01. Gef: C, 58-43; H, 6-84; N, 10-46; S, 11-90. *Cyclopentantonosylhydrazon (2d)*. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (252) Fp 183°. Ber: C, 57-10; H, 6-35; N, 11-10; S, 12-70. Gef: C, 57-08; H, 6-49; N, 11-11; S, 12-89.

(b) 0-05 Mol des Hydrazons werden mit ca 30 ml frisch destilliertem Thionylchlorid übergossen und bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung ungefähr 3 h stehen gelassen. Anschließend wird das überschüssige SOCl<sub>2</sub> am Rotationsverdampfer abgezogen, und die Reaktionsmischung über SiO<sub>2</sub> mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man *p*-Toluolsulfochlorid und als zweite die gewünschten 1,2,3-Thiadiazole als farblose bis gelbe, destillierbare Öle.

*Cycloocteno-1,2,3-thiadiazol (3a)*. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S, Kp<sub>10</sub>-: 77-82° M<sup>+</sup> = 168. <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1-3-2-0 (4 CH<sub>2</sub>-Gruppen)/3-0-3-4 (2 CH<sub>2</sub>-Gruppen). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 161-2 (C-4)/150-6 (C-5)/30-6/29-3/25-3/24-6/24-6/22-3. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 262 (2-7 × 10<sup>3</sup>)/222(5-5 × 10<sup>3</sup>). Ber: C, 57-10; H, 7-14; N, 16-60; S, 19-05. Gef: C, 56-90; H, 7-30; N, 16-52; S, 19-20.

*Cyclohepteno-1,2,3-thiadiazol (3b)*. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, Kp<sub>10</sub>-: 70-74° M<sup>+</sup> = 154. <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1-5-2-0 (3 CH<sub>2</sub>-Gruppen)/2-9-3-4 (2 CH<sub>2</sub>-Gruppen). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 163-0 (C-4)/151-9 (C-5)/30-7/28-2/26-7/25-8/24-1. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 261-5 (2-5 × 10<sup>3</sup>)/220(4-7 × 10<sup>3</sup>). Ber: C, 54-50; H, 6-50; N, 18-20; S, 20-80. Gef: C, 54-70; H, 6-43; N, 17-93; S, 21-00.

*Cyclohexeno-1,2,3-thiadiazol (3c)*. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S, Kp<sub>10</sub>-: 51-55° M<sup>+</sup> = 140. <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1-75-2-05 (2 CH<sub>2</sub>-Gruppen)/2-85-3-25 (2 CH<sub>2</sub>-Gruppen). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 157-8(C-4)/147-4 (C-5)/23-7/22-4/21-9/21-7. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 263-5 (2-4 × 10<sup>3</sup>)/221(4-9 × 10<sup>3</sup>). Ber: C, 51-40; H, 5-70; N, 20-00; S, 22-80. Gef: C, 51-70; H, 5-80; N, 19-91; S, 22-75.

*Cyclopenteno-1,2,3-thiadiazol (3d)*. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, Kp<sub>10</sub>-: 42-46° M<sup>+</sup> = 126. <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2-5-3-3 (Multiplett). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 172-2 (C-4)/155-4 (C-5)/30-2/25-6/24-5. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 266 (2-3 × 10<sup>3</sup>)/220 (4-5 × 10<sup>3</sup>). Ber: C, 47-70; H, 4-77; N, 22-20; S, 25-40. Gef: C, 47-66; H, 4-63; N, 21-07; S, 24-82.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazol-oxide **4a-d**, **5a-c**

0-02 Mol des 1,2,3-Thiadiazols werden in 200 ml Eisessig gelöst, mit 50 ml 30% igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und durch 8-tägiges Stehenlassen bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Oxiden umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mehrmals extrahiert, die gesammelten Auszüge mit NaHCO<sub>3</sub> entsäuert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend über eine SiO<sub>2</sub>-Säule mit Benzol-Äther-Gemischen langsam steigender Polarität chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man das Trioxid **5**, anschließend nicht umgesetztes Ausgangsmaterial **3** und zuletzt das 2-Oxid **4**.

*Cycloocteno-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (4a)*. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO, Kp<sub>10</sub>-: 121-124° M<sup>+</sup> = 184. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 152-1 (C-4)/142-4(C-5)/29-5/25-4/25-4/24-9/23-7/23-7. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 312 (6-5 × 10<sup>3</sup>)/226 (6-6 × 10<sup>3</sup>). IR (reine Phase): ν<sub>NO</sub>: 1370 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 52-10; H, 6-52; N, 15-20; S, 17-40. Gef: C, 51-40; H, 6-47; N, 14-91; S, 16-97.

*Cyclohepteno-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (4b)*. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SO, Fp: 57° M<sup>+</sup> = 170. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 154-0 (C-4)/144-9 (C-5)/30-6/27-4/26-6/26-4/24-9. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 312 (6-6 × 10<sup>3</sup>)/226-5 (6-6 × 10<sup>3</sup>). IR (KBr) ν<sub>NO</sub>: 1365 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 49-40; H, 5-87; N, 16-50; S, 18-80. Gef: C, 49-26; H, 5-96; N, 16-46; S, 18-00.

*Cyclohexeno-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (4c)*. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>SO, Fp: 85° M<sup>+</sup> = 156. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 150-6 (C-4)/140-9 (C-5)/23-4/22-1/21-2/20-2. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 310 (7-6 × 10<sup>3</sup>)/223 (6-1 × 10<sup>3</sup>). IR (KBr) ν<sub>NO</sub>: 1380 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 46-10; H, 5-13; N, 17-95; S, 20-53. Gef: C, 46-14; H, 5-17; N, 17-97; S, 20-50.

*Cyclopenteno-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (4d)*. C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SO, Fp: 130° M<sup>+</sup> = 142. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 159-2 (C-4)/151-7 (C-5)/29-7/27-7/24-2. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 310 (6-5 × 10<sup>3</sup>)/224 (4-2 × 10<sup>3</sup>). IR (KBr): ν<sub>NO</sub>: 1390 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 42-20; H, 4-22; N, 19-70; S, 22-60. Gef: C, 42-24; H, 4-27; N, 19-81; S, 22-65.

*Cycloocteno-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxid (5a)*. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Fp. 72° M<sup>+</sup> = 216. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 148-9 (C-5)/139-9 (C-4)/26-4/25-1/25-1/24-9/21-8/21-1. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 254 (6-7 × 10<sup>3</sup>). IR (KBr): ν<sub>NO</sub>: 1513 cm<sup>-1</sup>/ν<sub>SO<sub>2</sub></sub>: 1343/1169 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 44-40; H, 5-55; N, 12-98; S, 14-80. Gef: C, 44-09; H, 5-58; N, 13-25; S, 14-91.

*Cyclohepteno-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxid (5b)*. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Fp: 101° M<sup>+</sup> = 202. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 150 (C-5)/141 (C-4)/28-2/26-3/24-6/24-2/21-8. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 251 (6-1 × 10<sup>3</sup>). IR (KBr): ν<sub>NO</sub>: 1510 cm<sup>-1</sup>/ν<sub>SO<sub>2</sub></sub>: 1343/1165 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 41-60; H, 4-95; N, 13-88; S, 15-88. Gef: C, 41-28; H, 4-89; N, 13-64; S, 16-30.

*Cyclohexeno-1,2,3-thiadiazol-1,1,2-trioxid (5c)*. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Fp. 140° M<sup>+</sup> = 188. <sup>13</sup>C-NMR: δ = 147 (C-5)/140 (C-4)/20-7/20-3/20-0/19-4. UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε<sub>max</sub>): 251 (6-7 × 10<sup>3</sup>). IR (KBr): ν<sub>NO</sub>: 1504 cm<sup>-1</sup>/ν<sub>SO<sub>2</sub></sub>: 1347/1176 cm<sup>-1</sup>. Ber: C, 38-40; H, 4-26; N, 14-90; S, 17-00. Gef: C, 38-49; H, 4-38; N, 14-97; S, 16-98.

**Danksagung**—Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>II. Mitteilung: H. P. Braun, K.-P. Zeller u. H. Meier, *Chem. Ztg.* **97**, 567 (1973); I. Mitteilung: P. Braun, K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron* **28**, 5655 (1972)  
<sup>2</sup>P. Jacobson, *Chem. Ber.* **21**, 3104 (1888)  
<sup>3</sup>H. v. Pechmann u. A. Nold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29**, 2588 (1896)  
<sup>4</sup>L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **325**, 129 (1902); **333**, 1 (1904)  
<sup>5</sup>C. D. Hurd u. R. J. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5359 (1955)

- <sup>6</sup>U. Schmidt, E. Heymann u. K. Kabitzke, *Chem. Ber.* **96**, 1478 (1963)
- <sup>7</sup>K.-P. Zeller, H. Meier u. Eu. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 32 (1972)
- <sup>8</sup>H. Meier u. E. Voigt, *Tetrahedron* **28**, 187 (1972)
- <sup>9</sup>H. H. Jaffé und M. Orchin, "Theory and Applications of UV-Spectroscopy", Wiley, New York (1970)
- <sup>10</sup>D. G. Ott *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5448 (1957)
- <sup>11</sup>G. Märkl u. C. Martin, *Tetrahedron Letters* 4503 (1973)
- <sup>12</sup>W. J. Bailey u. E. W. Cummius, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1932 (1954)
- <sup>13</sup>M. Prochazka, *Coll.* **30**, 1158 (1965)
- <sup>14</sup>E. Ochiai, "Aromatic Amine-Oxides", Elsevier, New York (1967)
- <sup>15</sup>T. F. Page, T. Alger u. D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5333 (1965)
- <sup>16</sup>F. J. Weigert u. J. D. Roberts, *Ibid.* **90**, 3543 (1968)
- <sup>17</sup>M. Bild u. M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1885 (1967)