

## Die Thermische Wolff-Umlagerung der 1,2,3-Thiadiazole

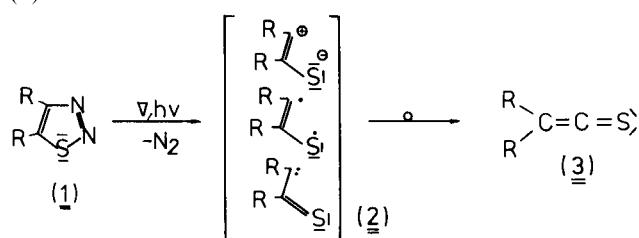
Herbert Meier\* und Hanspeter Bühl

aus dem Chemischen Institut der Universität, D-7400 Tübingen, Germany

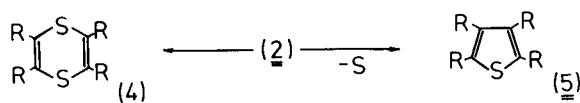
Eingegangen am 18 März 1975

Sir:

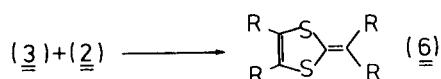
Bei der thermischen (1) oder photochemischen (1,2) Stickstoff-Eliminierung aus 1,2,3-Thiadiazolen (**1**) entstehen die Primärfragmente (**2**), die sich in Thioketene (**3**) umlagern können. Dieser Prozess steht in völliger Analogie zur Bildung der Ketene bei der Wolff-Umlagerung der aus  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen zugänglichen  $\alpha$ -Oxocarbene (**3**). Zum ersten Mal unter Thermolysebedingungen verifiziert wurde er am 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol (**1a**) (1).



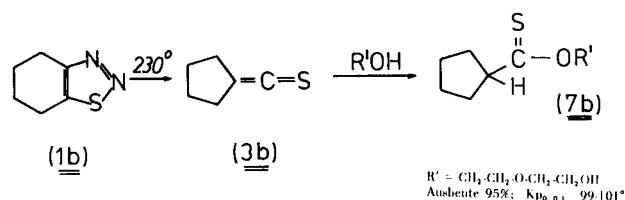
In Abwesenheit nukleophiler Agentien stabilisieren sich die thermisch oder photolytisch erzeugten Intermediate (**2**) allerdings bevorzugt durch Dimerisierung mit teilweiser Schwefel-Abspaltung zu den 1,4-Dithiinen (**4**) bzw. Thionphenen (**5**).



Die Thioketene (**3**) treten als Fänger für nicht umgelagerte Primärfragmente (**2**) auf:



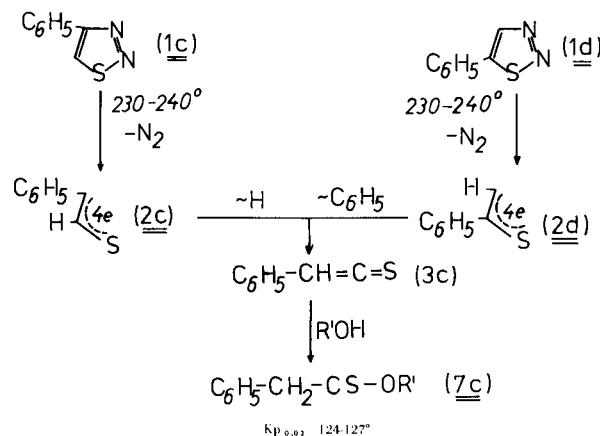
In Gegenwart nukleophiler Reagentien kann die Bildung der 1,3-Dithiole (**6**) unterdrückt werden. Als Thermolysemedium hat sich insbesondere das hochsiedende Diglykol bewährt. Auf diese Weise gelingt es aus den präparativ leicht zugänglichen 1,2,3-Thiadiazolen (**4**) in bequemer Weise über die Stufe der Thioketene z. B. Thionsäureester herzustellen:



$R' = CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2OH$

Ausbeute 95%;  $K_{p,0,1}$  99-101°

Besonders theoretisch interessant sind das 4-Phenyl- und das 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (**1c**) bzw. (**1d**), die durch Wasserstoff- bzw. Phenyl-Wanderung mit 36% bzw. 30% Ausbeute zum selben Endprodukt führen:



$K_{p,0,2}$  124-127°

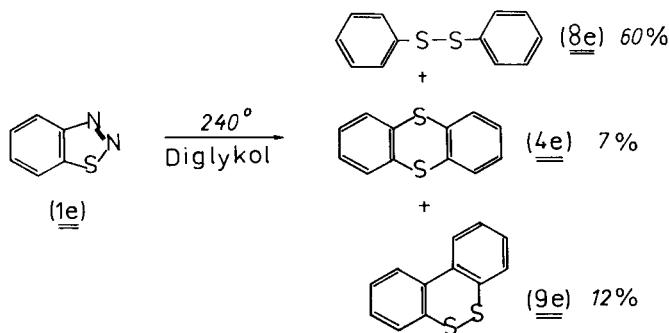
Die Identifizierung der Thionsäureester geschah mit Hilfe der üblichen analytischen und spektroskopischen Daten, von denen hier in Tab. I die  $^{13}C$ -Kernresonanzsignale angegeben sind.

Im Gegenstaz zu diesem Ergebnis steht die Thermolyse von Benzo-1,2,3-thiadiazol (**1e**), bei der keine Umlagerung beobachtet wird. Außer den beiden Möglichkeiten der Dimerisierung zu (**4e**) und (**9e**) erhält man vor allem die S-S-Verknüpfung unter H-Abstraktion zu (**8e**):

Tabelle 1

<sup>13</sup>C-Kernresonanzabsorptionen der Thionsäureester in Deuterochloroform  
(ppm-Werte bez. auf TMS als Standard)

<b>7b</b>	$\text{CH}_2 \cdot \overset{\text{3}}{\underset{\text{2}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{4}}{\underset{\text{1}}{\text{O}}} \cdot \overset{\text{5}}{\underset{\text{6}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{7}}{\underset{\text{8}}{\text{S}}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$							
	C-7	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8 + C-10
<b>7b</b>	61,6	72,9	71,2	68,8	229,1	55,7	33,8	26,0
<b>7c</b>	61,7	72,5	71,6	68,5	220,7	53,7	136,1	126,3/128,7/129,3



Weitere Untersuchungen über die thermische, katalytische und photolytische Fragmentierung der 1,2,3-Thiadiazole sind im Gang. Insbesondere gehen wir der Frage nach, ob mit der Primärstufe (**2**) ein antiaromatices Thiiren im Gleichgewicht steht (**5**):



Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

#### LITERATUR

- (1) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Ann. Chem.*, **766**, 32 (1972).
- (2) W. Kirmse und L. Horner, *ibid.*, **614**, 4 (1958). K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron Letters*, 537 (1971); P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron*, **27**, 5953 (1971); H. Meier, IUPAC-Symp. Photochemistry, Baden-Baden 1972, Abstr. S. 163.
- (3) H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.*, **87**, 52 (1975).
- (4) H. P. Braun und H. Meier, *Tetrahedron*, **31**, 631 (1975); P. Jacobson, *Chem. Ber.*, **21**, 3104 (1888); H. V. Pechmann und A. Nold, *Ber.*, **29**, 2588 (1896); L. Wolff, *Ann. Chem.*, **325**, 129 (1902); *ibid.*, **333**, 1 (1904); C. D. Hurd und R. J. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5359 (1955); U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, *Chem. Ber.*, **96**, 1478 (1963).
- (5) Vgl. dazu A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6768 (1974); J. I. G. Cadogen, J. T. Sharp, M. J. Trattles, *Chem. Commun.*, 900, (1974).

#### English Summary

Thermal nitrogen elimination of 1,2,3-thiadiazoles leads to primary fragments, which rearrange to thioketenes. In the presence of high boiling alcohols like diglycol, the corresponding esters can be isolated in good yields. Benzo-1,2,3-thiadiazole, which does not rearrange, is an exception, because of the integrity of the aromatic nucleus.