

Uwe Timm, Hanspeter Bühl und Herbert Meier

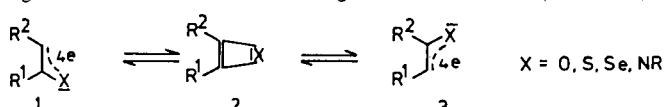
aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Germany  
Eingegangen am 9 Januar 1978

Photochemical nitrogen elimination of 1,2,3-thiadiazoles leads to primary fragments (**1**, X = S), which are able to cyclize to thiirenes (**2**, X = S). An exception is found for bicyclic systems like **4**. These results, gained by isotope labelling experiments are related to the oxirene formation of  $\alpha$ -oxocarbenes.

*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 697 (1978)

Sir:

Dreiring-Heterocyclen mit 4  $\pi$ -Elektronen haben in den letzten Jahren wegen ihres potentiell antiaromatischen Charakters steigendes theoretisches (1) und experimentelles (2) Interesse gefunden. Bei der Bildung und Reaktivität dieser Spezies stehen Valenzisomerisierungen als Ringschluss- bzw. Ringöffnungsreaktionen im Vordergrund. Photochemisch erzeugte  $\alpha$ -Oxocarbene (**1**, X = O)



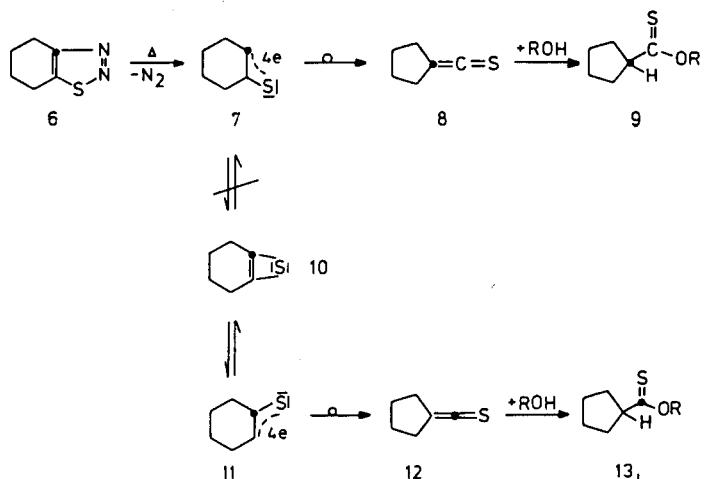
bilden Oxirene (**2**, X = O). Das Ausmass der Cyclisierung hängt dabei von den Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und vom Anregungsniveau ab (2a, 3). Ausnahmen bilden lediglich Systeme wie (**4**, X = O) (4) und (**5**, X = O) (5), bei denen die Aktivierungsbarriere für die Bildung solcher gespannter Bicyclen zu hoch ist.



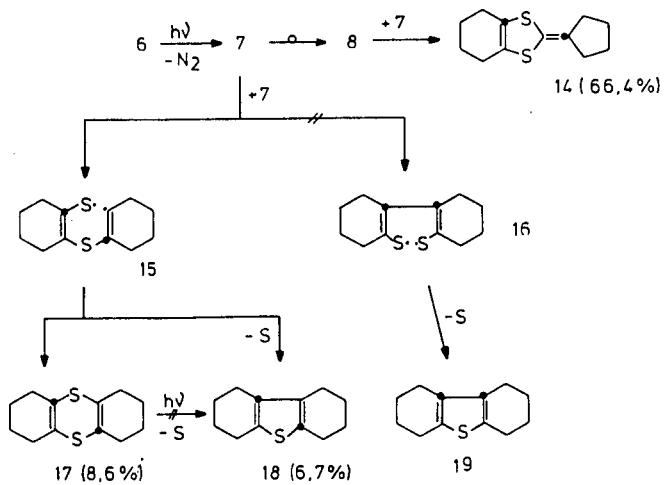
Bei thermisch erzeugten  $\alpha$ -Oxocarbenen ist die Oxirenbildung zumindest in Lösung ganz wesentlich eingeschränkt (6). Während die Situation bei X gleich Sauerstoff weitgehend geklärt ist, sind die Ergebnisse bei Thiirenen widersprüchlich. Als gesichert kann die Matrix-Isolierung des Grundkörpers (**2**, X = S, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H) bei der Tieftemperatur-Photolyse von 1,2,3-Thiadiazol gelten (7,8). Bei der Thermolyse von Benzo-1,2,3-thiadiazolen wurde die intermediäre Bildung von Benzothiirenen (**5**, X = S) einerseits bewiesen (9), andererseits ausgeschlossen (10). Zur weiteren Klärung haben wir die Thermolyse und Photolyse von 4,5,6,7-Tetrahydro-7a-[<sup>13</sup>C]cyclohexa-[1,2-*d*][1,2,3]thiadiazol (**6**) untersucht. Bei der Synthese von **6** greift man auf 1-[<sup>13</sup>C]Cyclohexanon zurück, das in einem vierstufigen Prozess aus Kalium <sup>13</sup>C-Cyanid zugänglich ist (4). Über das Tosylhydrazon erhält man (**6**) analog zur Synthese der nicht-markierten Verbindung (**11**) (Die Gesamtausbeute nach sechs Reaktionsschritten beträgt auf Kalium <sup>13</sup>C-Cyanid bezogen 13%).

Die Thermolyse des 1,2,3-Thiadiazols (**6**) wird in siedendem, wasserfreiem Äthylenglycol durchgeführt, das zugleich als Zersetzungsmittel und nukleophiles Reagenz dient (12). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopische Untersuchung des nahezu quantitativ entstehenden Cyclo-

pentanthiocarbonsäureesters (**9**) zeigt eine einheitliche Markierungsposition. Aus der Abwesenheit von (**13**) folgt, dass intermediiär kein Thiiren (**10**) gebildet wird. Aus Symmetriegründen müssten nämlich **7** und **11** und damit **9** und **13** zu praktisch gleichen Teilen aus **10** entstehen.

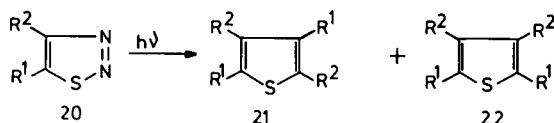


Bei der Photolyse ( $\lambda \geq 230$  nm) von **6** in Benzol lagert sich das Primärfragment (**7**) in das Thioketen (**8**) um, das durch Cycloaddition mit einem weiteren nicht umgelagerten Primärfragment (**7**) das 1,3-Dithiol (**14**) als Hauptprodukt bildet. Daneben isoliert man das 1,4-Dithiin (**17**) und das Thiophen (**18**).



Aus den beiden Positionen der Markierung in **14** folgt, dass auch photochemisch das Thiiren (**10**) nicht beteiligt ist.

Das Thiophen (**18**) ist kein Sekundärprodukt aus **17**, wie eine Belichtung von reinem **17** unter identischen Bedingungen zeigt. Die Markierungsverteilung in **18** beweist darüberhinaus den Reaktionsweg **6** → **7** → **15** → **18** und schliesst im Rahmen der Messgenauigkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie den Weg **7** → **16** → **19** aus. Das ist besonders interessant im Zusammenhang mit der Bildung der isomeren Thiophene **21** und **22** aus 1,2,3-Thiadiazolen (**20**) mit ungleichen Resten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  (**13**): Verbindung



**21** entsteht aus **1** analog zum Weg **7** → **15** → **18**. Wenn für **22**, wie experimentell geprüft, die Bildung aus **21** durch Gerüstumlagerung (**13**) und die Bildung aus **1** und freiem Alkin  $\text{R}^1\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$  ausgeschlossen ist (**13**), und wenn ein Reaktionsweg analog zu **7** → **16** → **19** unter C-C-Verknüpfung der Primärfragmente ebenfalls ausscheidet, dann beinhaltet das folgerichtig die Thiirenbeteiligung bei der Bildung von **22**.



Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der Bildung von Thiirenen bei der Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen zu rechnen ist. Ausnahmen bilden bicyclische

Thiirene wie **10**. Dieser Befund entspricht den zu Beginn beschriebenen Ergebnissen am Oxirensystem.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- (1a) M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 688 (1973); (b) A. C. Hopkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 794 (1973); (c) W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 40, 1 (1973); (d) O. P. Strausz, R. K. Gosavi, A. S. Denes und I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4784 (1976).
- (2) Zusammenfassende Artikel: (a) H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.*, 87, 52 (1975); (b) C. Wentrup, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 62, 173 (1976); (c) H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.*, 89, 876 (1977).
- (3) K.-P. Zeller, *ibid.*, 89, 827 (1977).
- (4) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *Tetrahedron*, 33, 453 (1977).
- (5) K.-P. Zeller, *Chem. Ber.*, 108, 3566 (1975).
- (6) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *ibid.*, im Druck.
- (7) A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4842 (1977); 96, 6768 (1974).
- (8) J. Laureni, A. Krantz und R. A. Hajdu, *ibid.*, 98, 7872 (1976).
- (9) T. Wooldridge und T. D. Roberts, *Tetrahedron Letters*, 31, 2643 (1977).
- (10) L. Benati, P. C. Monteverchi und G. Zanardi, *J. Org. Chem.*, 42, 575 (1977).
- (11) H. P. Braun und H. Meier, *Tetrahedron*, 31, 631 (1975).
- (12) H. Meier und H. Bühl, *J. Heterocyclic Chem.*, 12, 605 (1975).
- (13) K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Ann. Chem.*, 766, 32 (1972).