

Uwe Timm und Herbert Meier\*

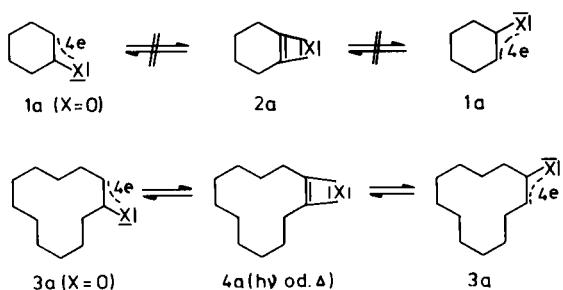
aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, West Germany  
Eingegangen am April 30, 1979

The generation of thiirenes in the thermal and photochemical nitrogen elimination of 1,2,3-thiadiazoles is discussed in relation to oxirene formation. Isotope labelling experiments were performed with 4-phenyl-[4-<sup>13</sup>C]-1,2,3-thiadiazole (**7**) as the substrate.

*J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 1295 (1979).

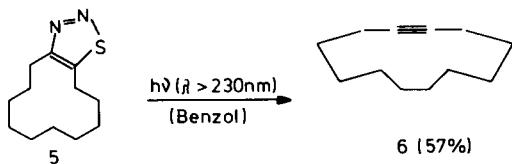
Sir:

Bei der direkten Photolyse von  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen entstehen  $\alpha$ -Oxocarbene, die eine 1,2-Sauerstoff-Verschiebung über die Stufe der Oxirene zeigen (1). Mit Ausnahmen ist lediglich bei der Annellierung kleiner oder mittlerer Ringe zu rechnen (2,3). Bei der Thermolyse drehen sich die Verhältnisse gerade um: die Oxirenbildung ist die Ausnahme (4). Schön zum Ausdruck kommen diese Befunde beim Vergleich von 6- und 12-Ringsystemen (2,4):

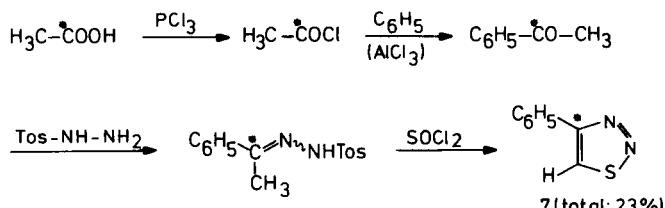


Die entarteten Umlagerungen lassen sich mit Hilfe von Isotopen- oder "Substituenten"-Markierungen verfolgen.

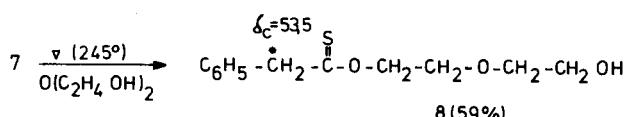
Wir haben versucht diese Ergebnisse auf die Thiirenbildung zu übertragen. Die zu den  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen analogen Schwefelverbindungen liegen cyclisch vor als 1,2,3-Thiadiazole. Das aus 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo-1,2,3-thiadiazol thermisch oder photolytisch durch Stickstoff-Abspaltung zugängliche Primärfragment **1b** ( $X = S$ ) zeigt in der Tat keine Thiirenbildung (5). Beim entsprechenden 12-Ring-System entsteht ganz überwiegend unter zusätzlicher Schwefeleliminierung Cycloclodecin:



Daher haben wir auf ein monocyclisches System zurückgegriffen, das die Schwefelabspaltung nicht oder in nur ganz untergeordnetem Ausmaß zeigt (6). Aus [ $1\text{-}^{13}\text{C}$ ]-Essigsäure wurde auf folgendem Weg 4-Phenyl-[4-<sup>13</sup>C]-1,2,3-thiadiazol **7** synthetisiert:

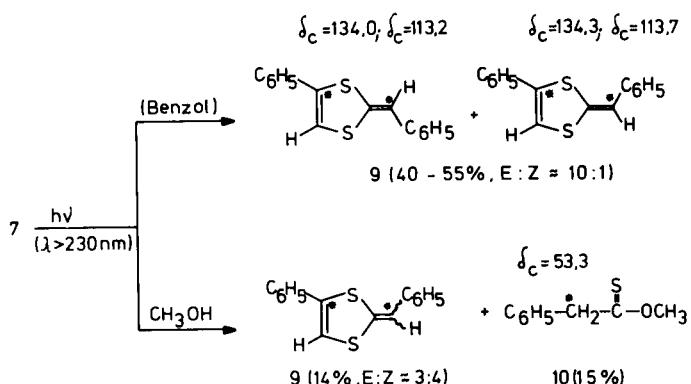


Die Thermolyse in Diglykol liefert neben geringen Mengen 2-Benzyliden-4-phenyl-1,3-dithiol (**7**) als Hauptprodukt den Ester **8**:



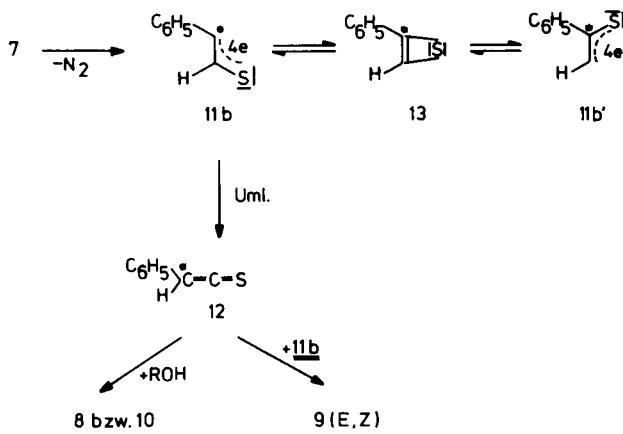
Die <sup>13</sup>C-Markierung befindet sich ausschließlich in der durch den Stern gekennzeichneten Position - es ist also kein 1,2-Schwefel-Shift zu beobachten.

Die Photolyse von **7** führt in Benzol zu 2-Benzyliden-4-phenyl-1,3-dithiol **9** (**8**). In Methanol bildet sich **9** in einem anderen Stereoisomeren-Verhältnis und zusätzlich der Thiocarbonsäure-O-ester **10**:



Die Isotopenverteilung besagt, daß die Bildung von **9** und **10** auf das aus **7** entstehende Primärfragment **11b** und das durch Wasserstoff-Wanderung daraus resultierende Thioketen **12** zurückgeht. Eine 1,2-Schwefelverschiebung **11b** → **11b'** über das Thiiren **13** ist nicht nachweisbar. Bei der photochemisch induzierten Umlagerung von offen-

kettigen  $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen wird grundsätzlich ein 1,2-Sauerstoff-Shift über das intermediäre Oxiren gefunden (1).



Dieses Ergebnis ist höchst überraschend und zeigt, daß die bei der Matrix-Photolyse bestimmter 1,2,3-Thiadiazole gefundene Thiürenbildung (9) keinesfalls verallgemeinert

werden darf. Matrix-Isolierungs-Experimente mit 7b und die Untersuchung von 11b' aus 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol sind im Gang.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- (1) H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.*, **87**, 52 (1975) und dort zit. Literatur.
- (2) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *Tetrahedron*, **33**, 453 (1977).
- (3) Zu Gasphasenpyrolysen vgl. S. A. Matlin und P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2623 (1972); *ibid.*, 2851 (1973).
- (4) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *Chem. Ber.*, **111**, 1549 (1978).
- (5) U. Timm, H. Bühl und H. Meier, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 697 (1978).
- (6) Da atomarer Schwefel sich wieder an Alkine addieren kann, könnte ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus zum selben Ergebnis führen wie ein 1,2-S-Shift!
- (7) H. Bühl, B. Seitz und H. Meier, *Tetrahedron*, **33**, 449 (1977).
- (8) Vgl. W. Kirmse und L. Horner, *Ann. Chem.*, **614**, 4 (1958).
- (9) A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4842 (1977); *ibid.*, **96**, 6768 (1974); J. Laureni, A. Krantz und R. A. Hajdu, *ibid.*, **98**, 7872 (1976).