

THERMOLYSE VON 1,2,3-THIADIAZOLEN

HANSPETER BÜHL, BARBARA SEITZ und HERBERT MEIER*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Germany

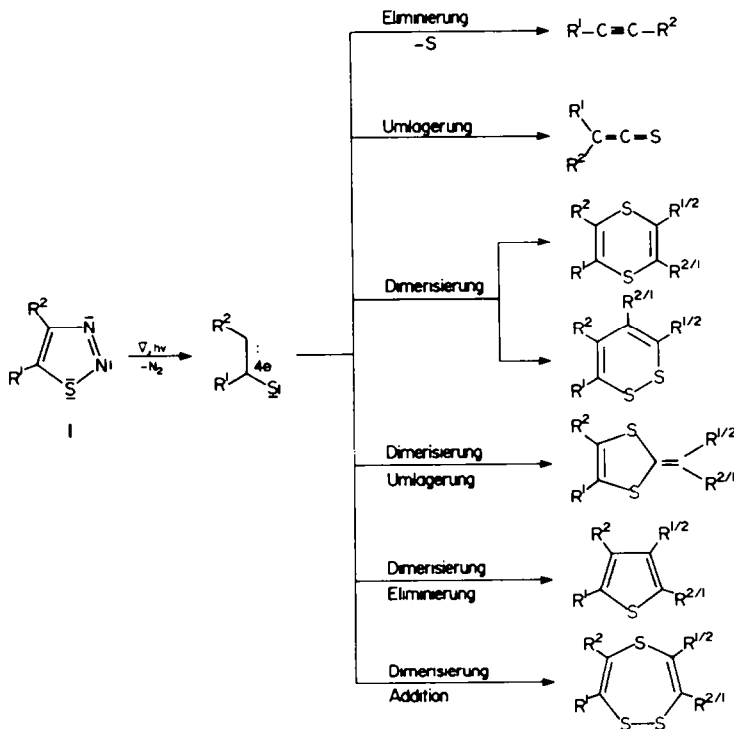
(Received in Germany 23 April 1976)

Zusammenfassung—Bei der Thermolyse spalten 1,2,3-Thiadiazole Stickstoff ab und bilden Primärfragmente, die sich auf verschiedenen Wegen stabilisieren können. Synthetisch besonders wertvoll ist die Umlagerung zu Thioketenen, die in Gegenwart von Alkoholen in die entsprechenden Thiocarbonsäure-O-ester übergehen.

Abstract—Thermolysis of 1,2,3-thiadiazoles leads to nitrogen and primary fragments, which are able to react on several routes. The rearrangement to thioketenes is particularly useful for the synthesis of thiocarboxylic acid-O-esters, which are formed in the presence of alcohols.

Bei Belichtung¹⁻⁴ oder Zufuhr thermischer Energie⁴⁻⁷ spalten 1,2,3-Thiadiazole leicht Stickstoff ab. Die resultierenden Primärfragmente können sich auf verschiedenen Wegen stabilisieren:

übergehen. Als Thermolysemedium und nukleophiles Reagens hat sich Diglykol bewährt, dessen Siedepunkt (242°C) über der Zersetzungstemperatur der untersuchten 1,2,3-Thiadiazole liegt.



Neben den einfachen Reaktionsweisen Eliminierung, Umlagerung und Dimerisierung beobachtet man noch zusammengesetzte Prozesse, bei denen mit der Dimerisierung eine partielle Umlagerung, Eliminierung oder Addition einhergeht. Die Dimerisierungen sind präparativ interessant für die Synthese von Fünf-, Sechs- und Siebenringssystemen mit einem, zwei oder drei Schwefelatomen. In dieser Arbeit wird speziell die Umlagerung zu Thioketenen untersucht, die mit Nukleophilen in die entsprechenden Thiocarbonsäurederivate

Die Cycloalkeno-1,2,3-thiadiazole 1a-d liefern dabei die Cycloalkanthiocarbonsäure - O - ester 3a-d, deren Ringe um ein C-Atom verengt sind. Selbst die Vierringbildung läuft dabei noch mit einer Ausbeute von 52% ab. Die Reaktion ist direkt vergleichbar mit der Wolff-Umlagerung der 2-Diazo-cycloalkanone zu den ring-verengten Cycloalkan-carbonsäurederivaten.⁸

Aus den mono-phenylsubstituierten Thiadiazolen 1e und 1f erhält man in 30 bzw. 36% iger Ausbeute denselben Phenylthioessigsäure - O - ester 3e = 3f. Es besteht also kein nennenswerter Unterschied in der absoluten Wanderungsfähigkeit von Wasserstoff und Phenylrest. Charakteristisch ist, dass die phenylsubstituierten 1,2,3-Thiadiazole 1e-h im wesentlichen Umfang Konkurrenzreaktionen zur Umlagerung eingehen. Wir führen das auf die grössere Stabilität und Lebensdauer der

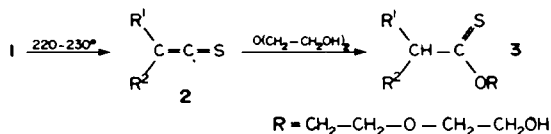


Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Absorptionen der Thiocarbonsäure-O-ester 3 (δ -Werte in CDCl_3 bez. TMS als int. Standard)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	$\alpha\text{-CH}_2\text{—}$	$\beta\text{-CH}_2$	$\gamma\text{-CH}_2$	Aromatische C
3a	61.6	72.5	70.8	68.6	229.9	56.7	34.3	28.1	26.6	—
3b	61.4	72.4	70.6	68.4	228.5	54.4	32.3	25.6	25.6	—
3c	61.6	72.9	71.2	68.8	229.1	55.7	33.8	26.0	—	—
3d	61.4	72.2	70.7	68.3	226.6	48.8	28.3	18.1	—	—
3e = 3f	61.7	72.5	71.6	68.5	220.7	53.7	—	—	—	136.1/129.3 128.6/127.3
3h	61.8	72.4	71.9	68.4	222.3	63.8	—	—	—	158.8/138.9/130.3 128.3/127.3/126.0 113.9 OCH ₃ 55.3 CH ₃ 19.9

Methylengruppen von C-3 und C-4 geben dagegen ein ausgeprägtes AA'BB'-System, dessen Schwerpunkt bei 4.2–4.3 ppm liegt.

Die ^{13}C -PFT-NMR-Spektren von 3 sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Das Signal des Thiocarbonylkohlenstoffs liegt mit $220 < \delta < 230$ ppm bei sehr tiefem Feld.⁹ Die Zuordnung der einzelnen Absorptionen wurde mit Hilfe von Off-Resonanz-Messungen und durch Vergleich mit den Spektren von Diglykol und seinen Carbonsäureestern getroffen. Die Massenspektren der Thiocarbonsäure - O - ester 3 zeigen keine Molekülpeaks. Vielmehr wird als Signal mit dem höchsten m/e-Wert $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ gefunden. Weitere wichtige Fragmente sind $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ und $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3]^+$. Auch die den Thioketenen zuzuordnenden Peaks $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3]^+$ werden mit hoher Intensität registriert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge oder als Film mit einem Spektrographen Perkin-Elmer 21 gemessen.

Die ^{13}C -PFT-NMR-Spektren wurden mit den Multikernspektrometern HFX-90 und WP-60 der Firma Bruker Physik, Karlsruhe, aufgenommen. TMS diente als interner Standard und Deuteriochloroform als Lösungsmittel. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in CCl_4 gegen TMS als internem Standard gemessen—die 60 MHz-Spektren an den Geräten EM 360 und A 60 der Firma Varian, die 90 MHz-Spektren mit dem HFX-90 Multikernspektrometer der Firma Bruker Physik. Zur Spektrenakkumulation bei einigen 90 MHz-Spektren diente ein Time-Average-Gerät 1074 der Firma Fabritec. Die messenspektrometrischen Messungen wurden mit einem Gerät MS 9 der Firma AEI, Manchester unter Verwendung eines Direkteinlasssystems bei einer Ionenquellentemperatur von ca. 200°C ausgeführt.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach den in der Literatur beschriebenen Methoden synthetisiert: 1a–d,¹⁰ 1e,¹¹ 1f, g,¹² 1h,¹³ 1i.¹⁴

Thermolyse der Cyloalka[d]-1,2,3-thiadiazole 1a–d

Ca. 5–20 mM 1,2,3-Thiadiazol werden mit 40 ml frisch destilliertem wasserfreiem Diäthylenglykol versetzt und unter Rühren im Ölbad erhitzt. Die Temperatur wird sowohl im Reaktionsgefäß als auch im Ölbad kontrolliert. Die günstigste Reaktionstemp. beträgt 230–240°C. Der Fortgang der Reaktion wird entweder dünnschichtchromatographisch oder durch Messung des freigesetzten Stickstoffs in einem einfachen Gasometer verfolgt. (Die N_2 -Messung wird durch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff geringfügig verfälscht). Die Reaktion ist normalerweise nach 2–3 h beendet. Nach dem Abkühlen werden die Reaktionsmischungen in ca. 100 ml Wasser aufgenommen und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer eingeeengt und an einer Säule mit 150 g Kieselgel 60/g Gemisch (Merck, Darmstadt) chromatographiert. Als Elutionsmittel dienen Lösungsmittelgemische mit zunehmender Polarität (Petroläther, Benzol, Äther). Die einzelnen Frak-

tionen werden mit DC untersucht. Die Thiocarbonsäure - O - ester erhält man stets als Hauptanteil nach einigen Vorfraktionen. Sie können mit Spuren des entsprechenden Carbonsäureesters verunreinigt sein. Die weitere Reinigung erfolgt durch Vakuumdestillation.

Cycloheptanthiocarbonsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3a). Kp._{0.05} 116–120°; Ausb. 71% d. Th. $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{S}$ (246) Ber. C, 58.54; H, 8.94; Gef. C, 58.76; H, 9.02%.

Cyclohexanthiocarbonsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3b). Kp._{0.02} 99–100°; Ausb. 59% d. Th. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (232) Ber. C, 56.90; H, 8.62; Gef. C, 56.73; H, 8.75%.

Cyclopentanthiocarbonsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3c). Kp._{0.01} 99–101°; Ausb. 95% d. Th. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (218) Ber. C, 55.04; H, 8.25; Gef. C, 55.37; H, 8.24%.

Cyclobutanthiocarbonsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3d). Kp._{0.01} 81–82°; Ausb. 52% d. Th. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (204) Ber. C, 52.94; H, 7.84; Gef. C, 52.89; H, 7.97%.

Thermolyse von 5-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (1e)

Thermolyse und Aufarbeitung werden wie oben beschrieben durchgeführt. Als erste Fraktion bei der Chromatographie erhält man:

2,4-Diphenylthiophen (4e).¹⁵ Fp. 115° (Äthanol); Ausb. 10% d. Th. als zweite Fraktion:

Phenylthioessigsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3e). Kp._{0.03} 123–126°; Ausb. 30% d. Th. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (240) Ber. C, 60.00; H, 6.66; Gef. C, 59.92; H, 6.65%.

Thermolyse von 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol (1f)

Thermolyse und Aufarbeitung werden wie oben beschrieben durchgeführt. Als erste Fraktion bei der Chromatographie erhält man:

2-Benzyliden-4-phenyl-1,3-dithiol (5f).¹⁵ Fp. 207°; Ausb. 2% d. Th.

Phenylthioessigsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3f). Als 2. Fraktion 36% d. Th.

Thermolyse von 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol (1g)

Thermolyse und Aufarbeitung werden wie oben beschrieben durchgeführt. Als einziges Produkt erhält man bei der Chromatographie:

2-Diphenyläthyliden-4,5-diphenyl-1,3-dithiol (5g).¹⁵ Fp. 230–231° (Methanol); Ausb. 79% d. Th.

Thermolyse von 4-p-Anisyl-5-o-tolyl-1,2,3-thiadiazol (1h)

Thermolyse und Aufarbeitung werden wie oben beschrieben durchgeführt. Bei der Chromatographie erhält man die drei Fraktionen in der nachstehenden Reihenfolge.

*o-Tolyl-p-anisyl-äthin (6h).*¹⁵ Fp. 74–75° (Petroläther 50–70°); Ausb. 28% d. Th.

2-p-Anisyl-o-tolyl-äthyliden-4-p-anisyl-5-o-tolyl-1,3-dithiol (5h).¹⁵ Fp. 218–219° (Benzol/Petroläther 1:4); Ausb. 29% d. Th.

p-Anisyl-o-tolyl-thioessigsäure - O - (2 - β - hydroxy - äthoxy) - äthylester (3h). Kp._{0.03} 118°; Ausb. 43%; $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (360) Ber. C, 66.67; H, 6.67; Gef. C, 66.27; H, 6.41%.

Thermolyse von Benzo-1,2,3-thiadiazol (11)

Thermolyse und Aufarbeitung werden wie oben beschrieben durchgeführt. Bei der Chromatographie erhält man die beiden folgenden Fraktionen.

Diphenyldisulfid (91).¹⁵ Fp. 60° (Äthanol). Ausb. 60% d. Th. *o/p*-Thianthren als Mischfraktion, die man fraktioniert aus Äthanol kristallisieren kann.

p-Thianthren (71).¹⁵ Fp. 150° (Äthanol); Ausb. 7% d. Th.

o-Thianthren (81).¹⁵ Fp. 111–113° (Äthanol); Ausb. 12% d. Th.

Druckthermolyse von Cyclohexeno-1,2,3-thiadiazol (1c)

3.05 g Cyclohexeno-1,2,3-thiadiazol und 10 ml Methanol wurden im Autoklaven 5 h auf 230°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Entlüften erhält man eine schwarzbraune, zähflüssige Masse von äusserst widerlichem Geruch. Nach Filtration der in Benzol aufgenommenen Reaktionsmischung durch Celite und nach dem Abziehen des Benzols am Rotationsverdampfer wird die Reaktionsmischung über Kieselgel wie oben ausgeführt chromatographiert. Neben nicht näher untersuchten Komponenten erhält man als dritte Fraktion den.

Cyclopentancarbonsäure-methylester (11c).[†] Kp.₁₀ 37–40°, Ausb. 12% d. Th.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsge-

meinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. H.B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums.

LITERATUR

- ¹W. Kirmse und L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 4 (1958).
- ²K. P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron Letters* 537 (1971).
- ³P. Krauss, K. P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron* **27**, 595 (1971).
- ⁴K. P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 32 (1972).
- ⁵H. Staudinger und J. Sigwart, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **49**, 1918 (1916).
- ⁶H. Meier und H. Bühl, *J. Heterocyclic Chem.* **12**, 605 (1975).
- ⁷G. Seybold und C. Heibl, *Angew. Chem.* **87**, 171 (1975).
- ⁸Vgl. dazu H. Meier und K. P. Zeller, *Ibid.* **87**, 52 (1975).
- ⁹Vgl. dazu H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Ibid.* **86**, 43 (1973); und R. Radeglia und S. Scheithauer, *Z. Chem.* **14**, 21 (1974).
- ¹⁰H. P. Braun und H. Meier, *Tetrahedron* **31**, 631 (1975).
- ¹¹U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, *Chem. Ber.* **96**, 1478 (1963).
- ¹²C. D. Hurd und R. J. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5359 (1955).
- ¹³H. Meier, G. Trickes und H. P. Braun, *Tetrahedron Letters* 171 (1976).
- ¹⁴P. Jacobsen, *Chem. Ber.* **21**, 3104 (1888).

[†]Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.