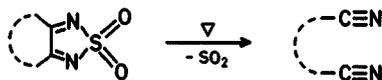


### Eine neue Synthese aromatischer Dinitrile durch Pyrolyse benzo-kondensierter 1,2,5-Thiadiazol-1,1-dioxide

Günter EGE und Edgar BEISEGEL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Fragmentierung heterocyclischer Stickstoff-Verbindungen<sup>1</sup> berichten wir über die Pyrolyse von 1,2,5-Thiadiazol-1,1-dioxiden<sup>2</sup>, die unter Ringöffnung und Eliminierung von Schwefeldioxid in hoher Ausbeute zu Dinitrilen führt:



Das von uns synthetisierte Pyreno[4,5-*c*]-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (**1c**) wird erst bei der Vakuum-Pyrolyse zu 4,5-Dicyanophenanthren fragmentiert.

Tabelle. Dinitrile (**2**) aus 1,2,5-Thiadiazol-1,1-dioxiden (**1**)

|   | <b>1</b> | <b>2</b> | Ausbeute % |
|---|----------|----------|------------|
| a |          |          | 90         |
| b |          |          | 84         |
| c |          |          | 46         |
| d |          | 2        | 59         |

Die Bildung von Benzonitril bei der Pyrolyse von 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (**1d**) wurde bereits beobachtet<sup>3</sup>. Wir fanden als dort nicht identifizierte Nebenprodukte 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin und 2,4,5-Triphenylimidazol.

#### 1,8-Dicyanonaphthalin (**2a**):

Acenaphtho[1,2-*c*]-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid<sup>4</sup> (**1a**: 2.42 g, 10 mmol) wurde in einer Ampulle unter Argon im Metallbad langsam auf 250° erhitzt; nach 5 min wurde das Einschlußgefäß auf -70° gekühlt. Beim Öffnen war starker Überdruck und Geruch nach Schwefeldioxid wahrzunehmen. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wurden 0.53 g (83%) Schwefeldioxid abdestilliert. Der feste Rückstand (1.88 g) wurde an Kieselgel mit Dichloromethan als Laufmittel chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt das Produkt **2a**; Ausbeute: 1.61 g (90%); F: 230-231° (aus Methanol) (Lit.<sup>5</sup>, F: 232°). Die Identifizierung erfolgte durch I.R.-Vergleich. Die Substanzspuren der Restfraktionen wurden nicht näher untersucht.

#### 2,2'-Dicyanobiphenyl (2,2'-Diphensäuredinitril, **2b**):

Phenanthro[9,10-*c*]-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid<sup>6</sup> (**1b**: 2.68 g, 10 mmol) wurde wie oben 15 min auf 450° erhitzt und das Produkt aufgearbeitet; Ausbeute an Schwefeldioxid: 0.51 g (80%); Ausbeute an **2b**: 1.72 g (84%); F: 173° (aus Methanol) (Lit.<sup>7</sup>, F: 172°).

#### Pyreno[4,5-*c*]-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (**1c**):

Pyren-4,5-chinon<sup>8</sup> (6.96 g, 30 mmol) und Sulfamid (3.48 g, 40 mmol) wurden in absolutem Äthanol (150 ml) suspendiert. In die Suspension wurde unter Rühren 3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet (1 Blase/sec). Unter leichtem Erwärmen färbte sich die anfangs gelbe Suspension nach wenigen Minuten rot. Man erwärmte 2 Stunden auf dem Wasserbad. Der beim Abkühlen ausgefallene rote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und getrocknet; Ausbeute: 5.92 g (67%) **1c**; aus Aceton tiefrote Kristalle, die sich bei 350° dunkelfärben und bei 363° unter Schwarzfärbung verpuffen; R<sub>f</sub>: 0.69 (Adsorbens, Dichloromethan)

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S ber. C 65.74 H 2.76 N 9.58 S 10.97  
(292.32) gef. 65.59 2.87 9.17 10.89

I.R. (KBr):  $\bar{\nu}_{\text{SO}_2} = 1352, 1170$  (sehr stark) cm<sup>-1</sup>.

#### 4,5-Dicyanophenanthren (**2c**):

Pyreno[4,5-*c*]-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid (**1c**: 0.974 g, 3.3 mmol) wurde im Metallbad im Sublimationsfinger unter Wasserstrahl-Vakuum zwischen 300-330° getempert. Man unterbrach die Reaktion mehrmals, um das rötlich weiße Sublimat (insgesamt 0.6 g) mit Dichloromethan vom Finger zu lösen. Am Boden blieben 0.28 g kohleartiger Rückstand. Das Sublimat wurde an Kieselgel mit Dichloromethan säulen-chromatographisch getrennt; zurückgewonnenes **1c**: 0.107 g (11%); Ausbeute an **2c**: 0.348 g (46%); F: 297-299° (aus Dichloromethan + Kohle); R<sub>f</sub>: 0.44 (Dichloromethan).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> ber. C 84.19 H 3.53 N 12.27  
(228.3) gef. 84.28 3.59 12.18

I.R. (KBr):  $\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2236$  cm<sup>-1</sup>.

Die Thermolyse von **1c** im Bombenrohr wie oben führt nicht zu **2c**, da am Schmelzpunkt Verkohlung eintritt.

**Benzonitril (2d):**

3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol-1,1-dioxid<sup>4</sup> (**1d**; 2.7 g, 10 mmol) wurde wie oben in einer Ampulle pyrolysiert, das Pyrolyse-Produkt aufgearbeitet und destilliert; Ausbeute an Schwefeldioxid: 0.56 g (87%); Ausbeute an **2d**: 1.22 g (59%); Kp: 80–82/14 torr. Die Säulen-chromatographie (Kieselgel, Dichloromethan) des Rückstandes ergab: 0.116 g (5.4%) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin (Kyaphenin), F: 228° (Lit.<sup>9</sup>, 224–233°); 84 mg (3.1%) eingesetztes **1d**; 0.111 g (3.7%) 2,4,5-Triphenylimidazol (*Lophin*), F: 272–273° (Lit.<sup>10</sup>, F: 275°). Die Rest-Fraktion von 0.161 g fast weißem Produkt war polymer.

*Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. Hans Plieninger zum 60. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.*

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.*

Eingang: 31. Juli 1973

(Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.)

- 
- <sup>1</sup> G. Ege, E. Beisiegel, *Liebigs Ann. Chem.* **763**, 46 (1972).  
<sup>2</sup> A. Lawson, R. B. Tinkler, *Chem. Rev.* **70**, 5 (1970).  
<sup>3</sup> L. M. Weinstock, P. I. Pollak, *Advan. Heterocyclic Chem.* **9**, 127 (1968).  
<sup>4</sup> J. B. Wright, *J. Org. Chem.* **29**, 1905 (1964).  
<sup>5</sup> E. F. Bradbrook, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1739.  
<sup>6</sup> H. K. Vorreither, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **96**, 216 (1965).  
<sup>7</sup> H. W. Underwood, L. A. Clough, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 584 (1929).  
<sup>8</sup> H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Steck, *Liebigs Ann. Chem.* **531**, 150 (1937).  
<sup>9</sup> H. H. Strain, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1564 (1927).  
E. M. Smolin, L. Rapoport, *s-Triazines and Derivatives* in: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, A. Weissberger (Herausgeber), Interscience, New York, 1959, p. 147.  
<sup>10</sup> Vgl. K. Hofmann, *Imidazole* in: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, A. Weissberger (Herausgeber), Interscience, New York, 1953, p. 46.