

## 1,2,3-THIADIAZOL-2-OXIDE—EINE NEUE KLASSE HETEROAROMATISCHER N-OXIDE I

P. BRAUN, K.-P. ZELLER, H. MEIER und EU. MÜLLER  
Aus dem Chemischen Institut der Universität, 74 Tübingen, Germany

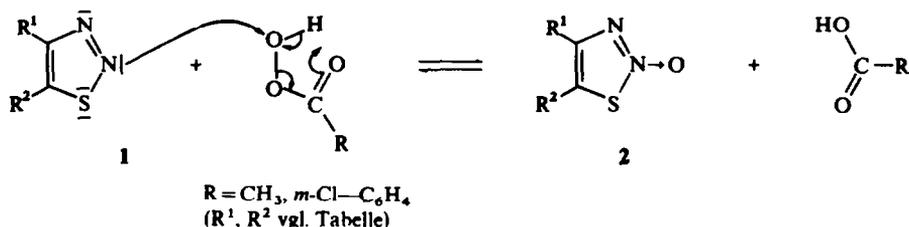
(Received in Germany 28 July 1972; Received in the UK for publication 10 August 1972)

**Zusammenfassung**— Bei der Oxidation der 1,2,3-Thiadiazole (**1a–c**) mit Peressigsäure oder *m*-Chlorperbenzoesäure entstehen die 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide (**2a–c**). Ihre Struktur und ihre für heteroaromatische N-Oxide aussergewöhnlichen Eigenschaften werden anhand von Dipolmomenten, IR-, UV-, ESCA-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren untersucht. Bei der Weiteroxidation mit überschüssiger Persäure können aus den 1,2,3-Thiadiazolen (**1c, d**) die 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide (**3c, d**) isoliert werden.

**Abstract**— Oxidation of 1,2,3-thiadiazoles (**1a–c**) with peracetic acid or *m*-chlor-perbenzoic acid yields 1,2,3-thiadiazole-2-oxides (**2a–c**), a novel class of heteroaromatic N-oxides. Their structure and their uncommon properties are investigated with dipole moments, IR-, UV-, ESCA-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- and mass spectra. With an excess amount of oxidating reagent 1,2,3-thiadiazole-1,1,2-trioxides (**3c, d**) can be isolated from **1c, d**.

### Darstellung

BEI der Oxidation der 1,2,3-Thiadiazole (**1a–c**) mit Persäuren wie Peressigsäure oder *m*-Chlorperbenzoesäure entstehen die entsprechenden 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide (**2a–c**):

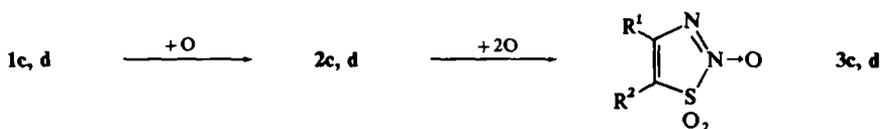


Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Verb.	Ausbeuten (%)		Fp (°C)
				R = CH <sub>3</sub>	R = <i>m</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	
<b>1a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>2a</b>	14	23	120
<b>1b</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2b</b>	36	—	144
<b>1c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2c</b>	31	35	135

Die Ausbeuten sind dabei durch das sich einstellende Gleichgewicht limitiert, das man auch durch die Rückreaktion, d.h. durch die Oxidation der Essigsäure zur Peressigsäure mit Hilfe der isolierten 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide, erreicht.

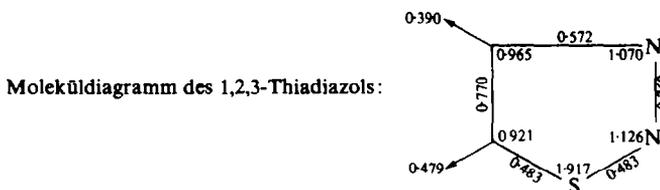
Die Weiteroxidation in Anwesenheit überschüssiger Persäure führt bei **1c** zu 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxid (**3c**). Aus Benzo-thiadiazol (**1d**) erhält man Benzo-

thiadiazol-1,1,2-trioxid (3d), ohne dass es bisher gelang, die Monoxid-Zwischenstufe in Substanz zu fassen.



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Verb.	Ausbeute (%)	Fp (°C)
1c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3c	12	146
1d	Benzo		3d	9	145

Die Strukturermittlung der Oxidationsprodukte 2 und 3 wurde aufgrund spektroskopischer Untersuchungen durchgeführt. Den IR-Spektren entnimmt man dabei die Bildung von NO- bzw. SO<sub>2</sub>-Gruppen. Welches der beiden Stickstoffatome N-2 oder N-3 bei der Oxidation angegriffen wird, zeigt die Überlegung, dass der dem Schwefel benachbarte Stickstoff N-2 eine höhere Elektronendichte hat als N-3 (vgl. Elektronendichte im Thiophen). Diese rein qualitative Abschätzung wird von MO-Berechnungen<sup>1</sup> des 1,2,3-Thiadiazols gestützt:



Die Oxidation am Stickstoffatom N-2 steht ausserdem im Einklang mit den ermittelten ESCA- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten. Zur feineren Strukturanalyse der 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide



werden im folgenden die erhaltenen Dipolmomente und die spektroskopischen Ergebnisse ausführlich diskutiert.

#### Dipolmomente

Aus der Tabelle 1 entnimmt man die Dipolmomente von Trimethylamin, cis-Azobenzol, Pyridin, der 1,2,3-Thiadiazole (1a-d) und der jeweils entsprechenden N-Oxide.

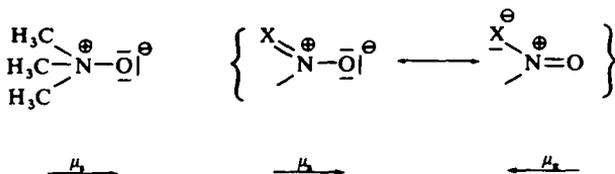
Das Dipolmoment des Trimethylamins wächst bei der N-Oxid-Bildung um 4,37 D. Dieses Zuwachsmoment entspricht der semipolaren NO-Bindung. Vernachlässigt man den Einfluss der Methylgruppen und setzt eine vollständige Ladungs-

TABELLE 1. DIPOLMOMENTE VON TRIMETHYLAMIN, *cis*-AZOBENZOL, PYRIDIN, DER 1,2,3-THIADIAZOLE (1a-d) UND DER ENTSPRECHENDEN N-OXIDE

Freie Base	$\mu$ [D]	Lit.	N-Oxid	$\mu$ [D]	Lit.
Trimethylamin	0.65	2	Trimethylaminoxid	5.02	3
<i>cis</i> -Azobenzol	3.0	4	<i>cis</i> -Azoxy-benzol	4.67	5
Pyridin	2.21	6	Pyridin-1-oxid	4.24	3
<b>1a</b>	0.69		<b>2a</b>	1.03	
<b>1b</b>	0.85		<b>2b</b>	1.14	
<b>1c</b>	0.77		<b>2c</b>	1.15	
<b>1d</b>	0.73		<b>3d</b>	1.35	

trennung im Abstand der NO-Bindungslänge<sup>7</sup> von 1.39 Å voraus, dann müsste sogar ein Moment von 6.67 D resultieren.

Tritt die Oxidbildung an einem  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoff ein, so kann sich eine NO-Doppelbindung ausbilden, deren  $\pi$ -Elektronendrift der Polarität der semipolaren NO-Bindung entgegengesetzt ist.



Dadurch wird die Zunahme des Dipolmoments bei der Oxidation von *cis*-Azobenzol<sup>5</sup> oder Pyridin<sup>3</sup> auf 1.67 bzw. 2.03 D eingeschränkt. Die untersuchten 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide stellen nun im Vergleich zu den bekannten heteroaromatischen N-Oxiden einen Extremfall mit sehr grossem Drift (—charakterisiert durch  $\mu_{\pi}$ —) dar. Für **2a-c** erhält man durch die Oxidation lediglich eine Erhöhung des Dipolmoments um 0.29 bis 0.38 D. Definiert man das  $\pi$ -Moment  $\mu_{\pi}$  mit der Gleichung

$$\mu_{\pi} = \mu_{\text{N-Oxid}} + \mu(\text{N-Base}) - \mu(\text{N-Oxid})$$

und setzt man für  $\mu_{\text{N-Oxid}}$  den für das Trimethylaminoxid gefundenen Wert von 4.37 D oder die theoretisch besser fundierten Werte<sup>8,9</sup> 3.8 bzw. 3.3 D ein, so erhält man für die 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide  $\pi$ -Momente von 3 bis 4 D. Dieser Betrag ist wesentlich höher als die bisher gemessenen<sup>3,10</sup> oder berechneten<sup>11</sup>  $\pi$ -Momente.

Das  $\pi$ -Moment ist keine für die N-Oxid-Funktion charakteristische Grösse, sondern hängt davon ab, wie die negative Ladung delokalisiert werden kann. Mit den 1,2,3-Thiadiazol-2-oxiden, wo die NO-Gruppe von den elektronegativen Atomen N und S flankiert ist, wurde dafür ein besonders gutes Beispiel gefunden.

### IR-Spektren

Die Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung der charakteristischen IR-Absorptionen der untersuchten 1,2,3-Thiadiazole (**1a-d**) und der durch Oxidation daraus entstandenen 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide (**2a-c**) bzw. 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide (**3c, d**).

Als Streckschwingungen des heteroaromatischen 1,2,3-Thiadiazolrings beobachtet man ein Dublett bei  $\sim 1445$  bzw.  $1465\text{ cm}^{-1}$ . Bei der N-Oxid-Bildung bleibt die 1445-Bande praktisch unverändert, während sich die Bande bei  $\sim 1465\text{ cm}^{-1}$  um über  $20\text{ cm}^{-1}$  zu grösseren Wellenzahlen verschiebt. Bei der Trioxid-Bildung werden beide Banden kurzzeitig verschoben.

In den IR-Spektren von **2a-c** tritt als intensivste Absorption die N=O-Valenzschwingung bei  $1363\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie ist mit Ring-Gerüstschwingungen gekoppelt.<sup>1,2</sup> Ihre grosse Intensität ist eine Folge der Polarität der NO-Gruppe, bei der eine Valenzschwingung das Dipolmoment stark verändern muss. Vergleicht man die gefundene Bandenlage mit den NO-Absorptionen in aliphatischen Aminoxiden oder im Pyridin-1-oxid, so fällt die Verschiebung zu höherer Energie auf. Die Zunahme der Kraftkonstante der NO-Streckschwingung in dieser Reihenfolge entspricht einem Anwachsen des Doppelbindungscharakters der NO-Bindung. Dieser Effekt verstärkt sich noch erheblich durch den Elektronenzug der SO<sub>2</sub>-Gruppe bei den Tri-oxiden **3c, d**, wo die NO-Valenzschwingung bei  $1506\text{--}1521\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird.

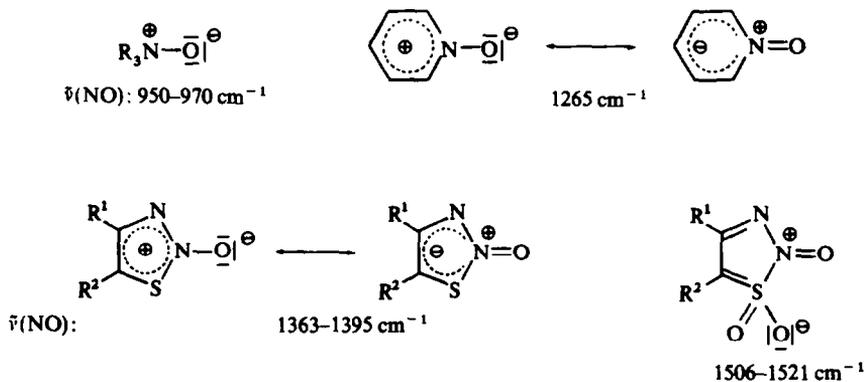


TABELLE 2. IR-ABSORPTIONEN DER 1,2,3-THIADIAZOLE (**1a-d**) UND IHRER OXIDATIONSPRODUKTE **2a-c** UND **3c, d** (IN KBr)

Ver- bindung	Streckschwingungen im hetero- aromatischen Fünfring		Valenz- schwingungen NO		Banden bei		CH-"wagging"- Schwingungen	
				SO <sub>2</sub>	1250-1220 cm <sup>-1</sup>	940-830 cm <sup>-1</sup>		
<b>1a</b>	1469	1449			1224	937/893	766	694
<b>2a</b>	1492	1450	1363			870/833	767	697
<b>1b</b>	1465	1448			1245	876/850	770	691
<b>2b</b>	1490	1448	1390			858/834	767	693
<b>1c</b>	1465	1445			1250	929/911	770/758	696
<b>2c</b>	1487	1447	1395			921/874	775/757	695
<b>3c</b>	1492	1452	1521	1361/1175			773/750	694
<b>1d</b>	1459	1437					778/761/730	
<b>3d</b>	1472	1457	1506	1356/1187			780/763/733	

Ausserdem tritt in den IR-Spektren von **3c** und **3d** das erwartete intensive Dublett der SO-Valenzschwingung der SO<sub>2</sub>-Gruppe auf.

Im "fingerprint"-Bereich bei 1220–1250 cm<sup>-1</sup> bzw. 830–940 cm<sup>-1</sup> sind bei den 1,2,3-Thiadiazolen **1a–c** drei Banden mittlerer Intensität zu sehen, von denen bei der N-Oxid-Bildung die erste bei 1240 cm<sup>-1</sup> völlig verschwindet, während die beiden anderen sich langwellig verschieben (vgl. Tab. 2).

Die intensiven C—H—"wagging"-Schwingungen zwischen 690 und 780 cm<sup>-1</sup> ändern ihre Lage und Gestalt bei der Bildung von **2** und **3** aus **1** kaum.

### UV-Spektren

In den in Cyclohexan gemessenen UV-Spektren der 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide (**2a–c**) treten drei charakteristische Banden in dem aus der Tabelle 3 ersichtlichen Bereich auf.

TABELLE 3. UV-ABSORPTIONEN DER 1,2,3-THIADIAZOL-2-OXIDE (**2a–c**) UND DES PYRIDIN-1-OXIDS

1,2,3-Thiadiazol-2-oxide ( <b>2a–c</b> )		Pyridin-1-oxid	
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\log \epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\log \epsilon_{\text{max}}$
225–245	3.9–4.4	216	~4.2
250–280	3.4–4.1	282	~4.2
310–340	3.4–3.5	317	~3.1

Lage und Intensität der Absorptionen gleichen dem Spektrum des Pyridin-1-oxids.<sup>13–15</sup> Während jedoch die kurzwelligen Banden des Pyridin-1-oxids bei 216 und 282 nm durch polare Lösungsmittel hypsochrom verschoben werden\*, bleiben die entsprechenden Banden der N-Oxide **2a–c** beim Übergang von Cyclohexan zu Äthanol als Solvens praktisch unverändert. Das langwellige Maximum von **2a–c** verschiebt sich dagegen zu kürzeren Wellen (13–40 nm, vgl. Abb. 1).

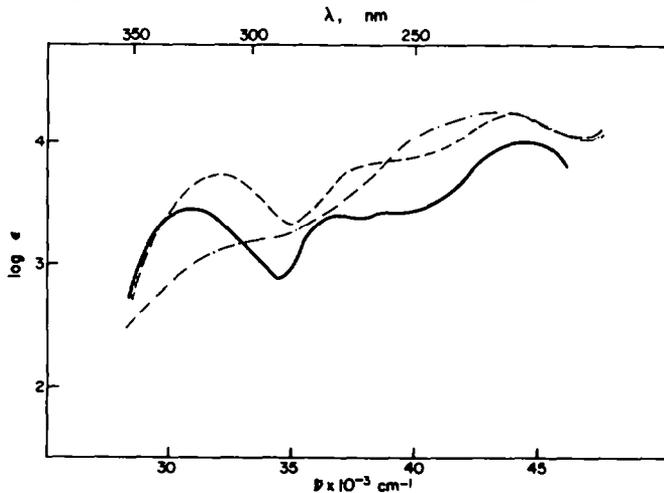


ABB. 1: UV-Spektren von 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid in Cyclohexan (—), Äthanol (---) und 40%iger Perchlorsäure (-·-·-).

\* E. M. Kosower hat das zu einer Messmethode für die Lösungsmittel-Polarität ausgearbeitet.

Die Elektronenübergänge bei 225–245 nm bzw. 250–280 nm haben also  $\pi\pi^*$ -Charakter, während die Bande bei 310–340 nm das Verhalten von  $n\pi^*$ -Anregungen zeigt. Das lokale Überlappungsverbot des  $n\pi^*$ -Übergangs einer N-Oxid-Gruppierung wird hier vermutlich durch einen Elektronen-Transfer von dem an der Mesomerie unbeteiligten *p*-Orbital des Sauerstoffs zum  $\pi^*$ -Niveau des Ringsystems gelockert. Die beobachtete Absorptionsintensität von  $3.4 < \log \epsilon_{\max} < 3.5$  entspricht einer solchen charge-transfer-Bande. Nimmt man als Solvens 40%ige Perchlorsäure, so wird das N-Oxid am Sauerstoff protonisiert und dadurch der diskutierte charge-transfer erschwert. Als Folge tritt—in Analogie zu dem Verhalten des Pyridins-1-oxids—<sup>14</sup> ein Rückgang der Absorptionsintensität auf (vgl. Abb. 1).

Beiden UV-Spektren der Trioxide **3c**, **d** mündet die Endabsorption in eine abfallende, wenig strukturierte Kurve, die sich bis in den sichtbaren Bereich erstreckt. Ausgeprägte Maxima treten nicht auf, und die gesamte Absorption zeigt sich gegenüber der Lösungsmittelpolarität als weitgehend invariant.

#### Röntgenelektronenspektren (ESCA)\*<sup>17</sup>

In den ESCA-Spektren von 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol (**1c**) und seinem 2-Oxid (**2c**) treten neben Banden für Schwefel und Kohlenstoff Signale für die beiden jeweils nicht äquivalenten Stickstoffatome N-2 und N-3 auf (Abb. 2). Ihre teilweise Überlagerung lässt sich aufheben (gestrichelte Kurve in Abb. 2), wenn man berücksichtigt,

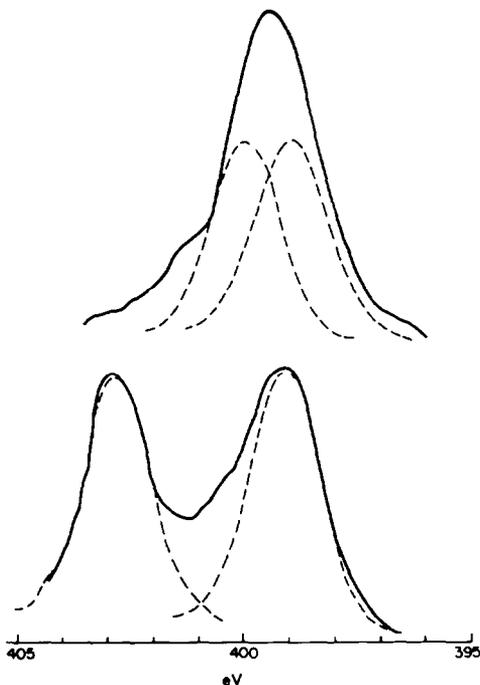


ABB. 2: ESCA-Spektren von 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol und 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (Stickstoff-Signale)

\* Für die Aufnahme und Auswertung der ESCA-Spektren danken wir Herrn Dr. Bremser, Fa. Varian, Darmstadt, und Herrn. Dr. Patsch, Fa. BASF, Ludwigshafen.

dass jeweils beide Stickstoffbanden gleiche Intensität und gleiche Halbwertsbreiten haben müssen.

Bezogen auf den C-1s-Elektronen-Standard (Tesafilm) von 284 eV erhält man als 1s-Elektronen-Bindungsenergie ( $E_B$ ) im Thiadiazol **1c** für N-2: 398.8 eV und für N-3: 399.8 eV. Die Lage im ESCA-Spektrum ergibt sich allgemein aus dem Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Elektronen-Bindungsenergie  $E_B$ , d.h. je grösser die Elektronendichte am Atom, um so kleiner ist die Bindungsenergie des losgelösten Elektrons und um so grösser ist entsprechend seine kinetische Energie. Die grössere negative Partialladung an N-2 äussert sich demnach in einer kleineren Bindungsenergie der 1s-Elektronen. Die am (basischeren) Stickstoff N-2 erfolgende Oxidation bewirkt, dass N-2 positiviert wird. Infolge der Mesomerie im heteroaromatischen Ring treten jedoch nur Partialladungen auf. Durch die Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung zwischen N-2 und dem exocyclischen Sauerstoff werden Elektronen an das Ringsystem zurückgeliefert. Von N-2 selbst abgesehen, dominiert die Zunahme der Elektronendichte im Ring. Das erklärt die bei der Oxidbildung auftretende Erhöhung der Elektronenbindungsenergie am Stickstoff N-2 um 4 eV auf 402.7 eV und die Erniedrigung an N-3 um 0.8 eV auf 399.0 eV.

Da zwischen der N-1s-Elektronen-Bindungsenergie und der nach CNDO-Berechnungen erhaltenen Ladungsdichte<sup>18</sup> für neutrale Moleküle ein linearer Zusammenhang besteht (Abb. 3), lassen sich aus den experimentell gefundenen  $E_B$ -Daten direkt Richtwerte für die Ladungsdichte ablesen. Die auf diese Weise für **1c** erhaltenen  $\pi$ -Elektronendichten stimmen mit den für das unsubstituierte 1,2,3-Thiadiazol berechneten Werten<sup>1</sup> (Punkte  $\odot$  in Abb. 3) gut überein.

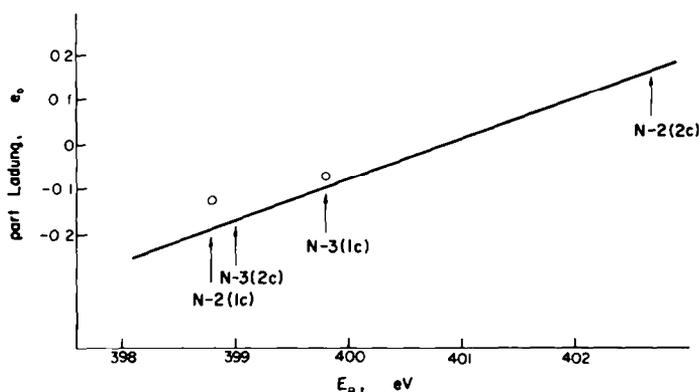


ABB. 3: Korrelation zwischen Elektronendichte (Ladung) und Bindungsenergie  $E_B$  für die 1s-Elektronen der Stickstoffatome N-2 und N-3 im 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol (**1c**) und 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (**2c**)

Für das 4,5-Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (**2c**) lassen sich aus der Abb. 3 die Partialladungen von +0.16 für N-2 und -0.17 für N-3 entnehmen. Diese Werte stützen die oben diskutierte N-Oxid-Struktur, nach der der Stickstoff N-2 positiviert wird, während die Elektronendichte im heteroaromatischen Ring (also auch an N-3) zunehmen muss.

**Kernresonanz-Spektren**

In der Tabelle 4 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale und die mit Hilfe der Puls-Fourier-Transform-Technik erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Wasserstoffe bzw. Kohlenstoffe des heteroaromatischen Rings im 1,2,3-Thiadiazol und seinen phenylsubstituierten Derivaten **1a**–**c** zusammengefasst. Durch den Oxidationsprozess zu den 1,2,3-Thiadiazol-2-oxiden **2a**–**c** erfahren diese Signale eine charakteristische Verschiebung  $\Delta$ , die in ppm-Werten angegeben ist. (Das positive Vorzeichen bedeutet eine Tieffeld-, das negative eine Hochfeld-Verschiebung.)

Im unsubstituierten 1,2,3-Thiadiazol liegt der dem Stickstoff benachbarte

TABELLE 4.  $^1\text{H}$ - UND  $^{13}\text{C}$ -NMR-SIGNALE DES 1,2,3-THIADIAZOLS, DER PHENYL-SUBSTITUIERTEN 1,2,3-THIADIAZOLE **1a**–**c** UND IHRER 2-OXIDE IN  $\text{CDCl}_3$

Verbindung	$^1\text{H}$ -Resonanz ( $\delta$ bez. TMS)		$^{13}\text{C}$ -Resonanz ( $\delta$ bez. TMS)					
	$\text{C}_4\text{-H}$	$\Delta$	$\text{C}_5\text{-H}$	$\Delta$	$\text{C}_4$	$\Delta$	$\text{C}_5$	$\Delta^a$
1,2,3-Thiadiazol	AB-System mit $\delta$ -Werten 8.86 und 7.72				147.5		136.3	
<b>1a</b>			8.65	+0.003	162.6	-26.1	130.5	+6.0 $\pm 0.2$
<b>1b</b>	8.82	-0.7			130.5	-1.2	144.2	-15.0 $\pm 2.7$
<b>1c</b>					157.5	-28.0	150.8	-20.3 $\pm 1.4$

<sup>a</sup> Die Fehlerangaben in den  $\Delta$ -Werten entstehen durch ein enges Zusammenfallen von Signalen, das eine eindeutige Zuordnung erschwert. In diesen Fällen wurde zur Bestimmung der  $\Delta$ -Werte die Mitte der Signalgruppe herangezogen und mit ihrer "Halbwertsbreite" als Fehlergrenze versehen.

Kohlenstoff C-4 um 11.2 ppm bei tieferem Feld als der dem Schwefel benachbarte Kohlenstoff C-5.\* Durch Phenylsubstitution an C-4 oder/und C-5 wird der Kohlenstoff, an dem ein Phenylrest gebunden ist, um bis zu 15 ppm tieffeld-verschoben, der andere hochfeld. Bei der Bildung der 1,2,3-Thiadiazol-2-oxide wird dieser Effekt insofern umgekehrt, als gerade die phenylsubstituierten C-Atome um bis zu 28 ppm zu höheren Feldstärken verschoben werden. Die unsubstituierten Ringkohlenstoffe ändern ihre Resonanzstelle wenig ( $\Delta \leq +6$  ppm).

Zur Interpretation dieser Ergebnisse stellt man sich die für die chemische Verschiebung entscheidende Abschirmungskonstante  $\sigma$  als Summe eines diamagnetischen, eines paramagnetischen und eines Anisotropie-Anteils vor:<sup>19</sup>

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

Ausschlaggebend für den  $^{13}\text{C}$ -Shift ist dabei das  $\sigma_p$ -Glied, für das folgende Faktoren berücksichtigt werden müssen:<sup>20</sup> die mittlere Molekulanregungsenergie, die Grösse der 2p-Atomorbitale, die freie Valenz und die  $\pi$ -Elektronendichte.

Bei den hier untersuchten Heteroaromaten dominiert davon die  $\pi$ -Elektronendichte, so dass sich  $^{13}\text{C}$ -Shift und partielle Ladung direkt miteinander korrelieren lassen.<sup>21</sup> Im einzelnen erlaubt diese Annahme folgende Schlüsse:

1. Durch den Oxidationsprozess werden die 1,2,3-Thiadiazolringe elektronen-

\* Diese Zuordnung liess sich mit Hilfe von 4-Deutero-1,2,3-thiadiazol verifizieren.

reicher. Das wirkt sich insbesondere an den phenyl-substituierten C-Atomen aus, die in den 1,2,3-Thiadiazolen durch den ziehenden Effekt der Phenyl-Gruppe ein Elektronendefizit haben. Das gleichmässige Verhalten von C-4 und C-5 ist dabei ein weiterer Beweis für die Oxidbildung an N-2.

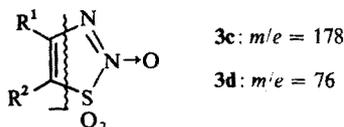
2. Die bei der  $^1\text{H}$ -Resonanz gefundenen Verschiebungen stimmen in ihrer Tendenz nur grob mit den  $\Delta$ -Werten aus der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz überein. Während die Elektronendichte an den Ringkohlenstoffen für den  $^{13}\text{C}$ -Shift ausschlaggebend ist, spielen für die Resonanzen der daran gebundenen Wasserstoffe noch weitere Faktoren, wie z. B. das Anisotropie-Glied  $\sigma'$  eine Rolle. Eine einfache Erklärung für die Beobachtung, dass die C-5 Resonanz in **1a** bei der Oxidation tieffeld-verschoben wird, während die C-5-H-Resonanz praktisch konstant bleibt, und umgekehrt die C-4-H-Resonanz in **1b** hochfeld-verschoben wird, während die C-4-Resonanz praktisch konstant bleibt, findet sich in der Annahme, dass unabhängig von den diskutierten Änderungen der Elektronendichte bei der Oxidation ein Ringstromdefekt im heteroaromatischen System eintritt.

### Massenspektren

Die massenspektroskopische Fragmentierung wird durch die Abspaltung von O und/oder OH eingeleitet und entspricht so dem bekannten Verhalten<sup>22</sup> von N-Oxiden. Die Abspaltung von OH beim Diphenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid (**2c**) ist zwar durch einen metastabilen Übergang belegt; dennoch wird wegen der grossen räumlichen Trennung des Sauerstoffatoms und der in Frage kommenden aromatischen Protonen die OH-Gruppe nicht als strukturelle Einheit, sondern sukzessiv in zwei schnellen Schritten eliminiert.

J. Seibl<sup>23</sup> hat vor einiger Zeit nachgewiesen, dass ein metastabiler Peak nicht in jedem Fall eine Einstufenfragmentierung beweist. Die Sauerstoffabspaltung führt zu Ionen, die mit den ionisierten 1,2,3-Thiadiazolen identisch sind. Folgerichtig wird von hier ab die gleiche Fragmentierung wie bei den 1,2,3-Thiadiazolen (**1**) beobachtet.<sup>24</sup>

Die Hauptfragmentierung der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide (**3**) führt zu Tolan- bzw. Dehydrobenzol-Radikalkationen:

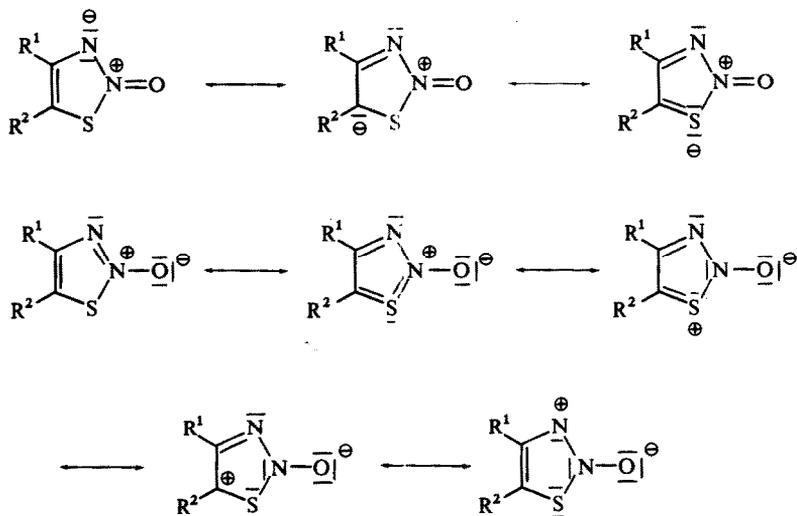


### Schlussbetrachtung

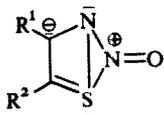
Die bei der Oxidation von 1,2,3-Thiadiazolen (**1a-c**) mit Persäure erhaltenen 2-Oxide sind heteroaromatische N-Oxide, die sich von Pyridin-1-oxid und anderen N-Oxiden durch eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden:

1. sehr kleines Dipolmoment ( $\sim 1$  D).
2. hohe Frequenz für die NO-Valenzschwingung ( $\sim 1390$   $\text{cm}^{-1}$ ).
3. starke Zunahme der Elektronendichte an N-3 (ESCA-Spektren) und C-4 bzw. C-5 ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren).

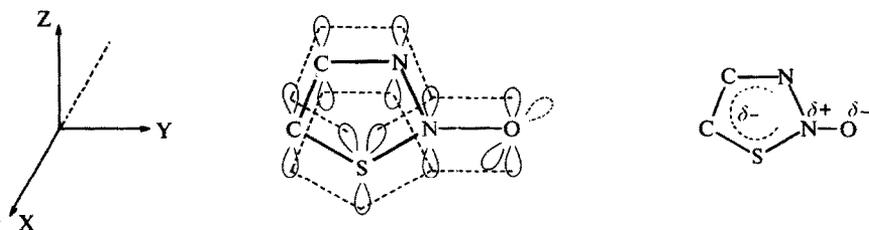
All diese Daten sprechen für eine Struktur mit hohem NO-Doppelbindungscharakter. Mit dem Formalismus von VB-Grenzstrukturen lässt sich das nur unbefriedigend wiedergeben:



Um z. B. die beim 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-2-oxid am C-4 auftretende hohe Elektronenanreicherung zu interpretieren, müsste man eine Grenzstruktur mit einer long-range-Bindung einbeziehen:



Wesentlich zwangloser lassen sich die durch ESCA- und NMR-Spektroskopie erhaltenen strukturellen Feinheiten mit Hilfe von Bindungsvorstellungen der MO-Theorie vereinbaren.



Das  $p_z$ -Orbital des Sauerstoffs wird demnach in das  $\pi$ -Elektronensystem des heteroaromatischen 1,2,3-Thiadiazol-Ringes mit einbezogen, an dem sich ausser den  $p_z$ -Orbitalen von N-2, N-3, C-4 und C-5 noch ein freies Elektronenpaar des Schwefels beteiligt. Dieses könnte ebenfalls p-Charakter haben oder befindet sich—wie in der Skizze angedeutet—in einer  $3pd^2$ -Hybridbahn<sup>25</sup> des Schwefels.

#### EXPERIMENTELLES

*Allgemeines.* Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit einem IR-Spektrometer 21 der Firma Perkin-Elmer und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{CDCl}_3$  (TMS als

interner Standard) mit dem Gerät A 60 der Firma Varian gemessen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  mit dem Gerät HFX 90 der Firma Bruker (Puls-Fourier-Transform-Technik) und die Massenspektren mit dem AEI-Massenspektrometer MS 9 bei 70 eV und einer Temperatur der Ionenkammer von ca. 200 °C aufgenommen. Die Messung der UV-Spektren erfolgte auf einem Spektralphotometer Carry 15. Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit dem Dipolmeter 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten in einer Mikrozelle gemessen und die Dipolmomente nach dem Verfahren von G. Hedestrand<sup>26</sup> ermittelt.

Die Verbindungen **1a–d** wurden nach bekannten Methoden hergestellt: **1a**,<sup>27</sup> **1b**,<sup>28</sup> **1c**,<sup>29</sup> **1d**,<sup>30</sup> 4-Deutero-1,2,3-thiadiazol wurde aus 4-Deutero-carboxy-1,2,3-thiadiazol durch thermische Decarboxylierung, wie bei der unmarkierten Verbindung beschrieben, bereitet.<sup>29</sup>

#### Oxidation der 1,2,3-Thiadiazole

(a) Jeweils 0,03 Mol der Verbindungen **1a–d** wurden in 150 ml Essigsäure gelöst, mit 60 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% ig) versetzt und 2 Tage auf 40–50° erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser auf das 3fache Volumen verdünnt, mit jeweils 80 ml Äther 10mal ausgeschüttelt, die ätherische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Als Eluierungsmittel diente Benzol/Äther (10:1), wobei zuerst nicht umgesetztes Ausgangsprodukt, dann das 1,1,2-Trioxid und zuletzt das 2-Oxid aufgefangen wurden.

(b) Die Oxidation mit äquimolaren Mengen *m*-Chlorperbenzoesäure erfolgte im wesentlichen wie unter (a) angegeben.

Verbindung	Ausbeute (%)	Fp (°C)	M <sup>+</sup>					
<b>2a</b>	14 (a)	23 (b)	120 (Methanol)	178	Ber: C, 54.0	H, 3.39	N, 15.73	S, 18.0
					Gef: C, 53.8	H, 3.31	N, 15.25	S, 18.27
<b>b</b>	36	114 (Äthanol)	178	Ber: C, 54.0	H, 3.39	N, 15.73	S, 18.0	
				Gef: C, 53.87	H, 3.36	N, 15.59	S, 17.85	
<b>c</b>	31 (a)	35 (b)	135 (Essigester)	254	Ber: C, 66.2	H, 3.96	N, 11.02	S, 12.62
					Gef: C, 65.98	H, 3.94	N, 10.88	S, 12.35
<b>3c</b>	12	146 (Äthanol)	286	Ber: C, 59.0	H, 3.52	N, 9.8	S, 11.2	
				Gef: C, 60.1	H, 3.68	N, 9.9	S, 11.28	
<b>d</b>	9	145 (Methanol)	184	Ber: C, 39.21	H, 2.19	N, 15.2	S, 17.4	
				Gef: C, 39.64	H, 2.17	N, 14.67	S, 17.77	

#### LITERATUR

- R. Zahradnik und J. Koutecky, *Coll. Czech.* **26**, 156 (1961)
- L. G. Groves und S. Sugden, *J. Chem. Soc.* 1779 (1937)
- E. P. Linton, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1945 (1940)
- G. S. Hartly und R. J. W. le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 531 (1939)
- K. A. Gehrcksen und Eu. Müller, *Liebigs Ann.* **500**, 296 (1933)
- E. Bergmann, L. Engel und H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65**, 446 (1932)
- A. Caron *et al.*, *Acta Cryst.* **17**, 102 (1964)
- Lister und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 495 (1939)
- C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 183 (1938)
- C. M. Bax, A. R. Katritzky und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 1258 (1958)
- T. Kubota und M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1093 (1963)
- Vgl. E. Ochiai, *Aromatic Amine-oxides*. Elsevier, New York (1967)
- M. Ito und N. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 260 (1955)
- H. M. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4451 (1955)
- T. Kubota und M. Yamakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 555 (1962)
- E. M. Kosower und J. C. Burbach, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5838 (1956); E. M. Kosower, *Ibid.* **80**, 3253 (1958)

- <sup>17</sup> K. Siegbahn *et al.*, *ESCA, Almqvist und Wiksells*, Boktryckeri AB, Uppsala (1967)
- <sup>18</sup> D. N. Hendrickson, J. M. Hollander und W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **8**, 2642 (1969)
- <sup>19</sup> A. Saika und C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **22**, 26 (1954)
- <sup>20</sup> M. Karplus und J. A. Pople, *Ibid.* **38**, 2803 (1963)
- <sup>21</sup> Vgl. dazu H. Spiesecke und W. G. Schneider, *Tetrahedron Letters* 468 (1961); R. J. Pugmire, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2225 (1965) T. Tokuhiro, *Ibid.* **91**, 5005 (1969)
- <sup>22</sup> N. Bild und M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1885 (1967)
- <sup>23</sup> J. Seibl, *Ibid.* **50**, 263 (1967)
- <sup>24</sup> K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller, *Org. Mass Spectr.* **5**, 373 (1971); *Tetrahedron* **28**, 1359 (1962)
- <sup>25</sup> H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 173 (1949)
- <sup>26</sup> G. Hedestrand, *Z. Phys. Chem. (B)* **2**, 428 (1929)
- <sup>27</sup> U. Schmidt, E. Heymann, K. Kabitzke, *Chem. Ber.* **96**, 1478 (1963)
- <sup>28</sup> W. Kirmse und L. Horner, *Liebigs Ann.* **614**, 12 (1958)
- <sup>29</sup> Ch. D. Hurd, R. J. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5363 (1955)
- <sup>30</sup> P. Jacobson, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 3104 (1888)