

Oxide der 1.2.3-Thiadiazole
¹³C-NMR-Untersuchungen zur Photolyse
der 1.2.3-Thiadiazol-1.1.2-trioxide

Oxides of 1,2,3-Thiadiazoles
¹³C NMR Studies on Photolysis
of 1,2,3-Thiadiazole-1,1,2-trioxides

GEORG TRICKES, UDO PLÜCKEN
und HERBERT MEIER

Institut für Organische Chemie
der Universität Tübingen

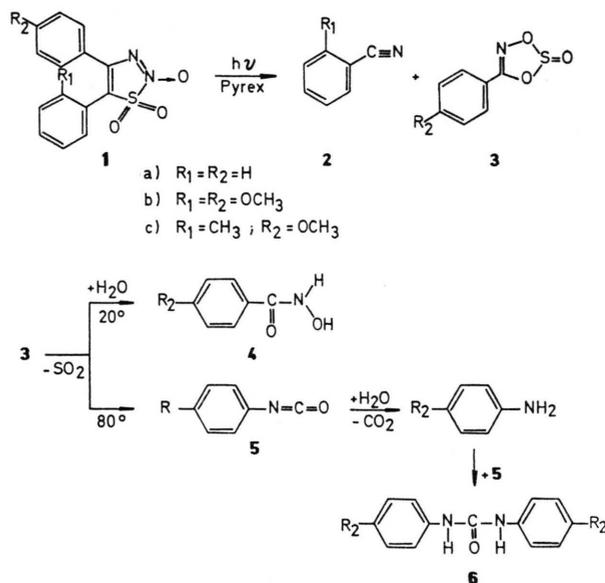
(Z. Naturforsch. **32b**, 956-957 [1977]; eingegangen am 7. April 1977)

Mechanism of Photolysis, Increments, ¹³C NMR

By the use of ¹³C NMR spectroscopy the photolytical fragmentation of 1,2,3-thiadiazole-1,1,2-trioxides is demonstrated.

Wie wir in einer vorangehenden Arbeit¹ kurz berichtet haben, fragmentieren die 1.2.3-Thiadiazol-1.1.2-trioxide (**1**) bei Einstrahlung in den langwelligen Bereich ihrer Absorption ($\lambda > 290$ nm). Über Gerüstumlagerungen entstehen die Nitrile (**2**) und die 1.3.2.4-Dioxathiazol-2-oxide (**3**). Als Folgeprodukte erhält man aus **3** durch thermische SO₂-

Cycloeliminiierung in Gegenwart von Wasser die Hydroxamsäuren (**4**). Bei höherer Temperatur erfolgt die SO₂-Abspaltung unter gleichzeitiger Umlagerung zu den Isocyanaten (**5**). Durch partielle Hydrolyse entstehen daraus die Harnstoffderivate (**6**).



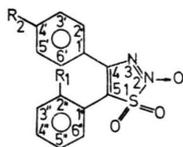
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. MEIER, Institut für Organische Chemie, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen.

Die Reaktion ist gekennzeichnet durch zahlreiche Umgruppierungen von Bindungen – so werden bereits bei der Photolyse von **1** alle fünf Bindungen des Heterocyclus gespalten. Zur Aufklärung der einzel-

Tab. I. ¹³C-Absorptionen der Verbindungen **1a, c** bis **6a, c**. Angegeben sind die in CDCl₃ (**1a, c**; **2a, c**; **3a, c**; **5a, c**) bzw. in d₆-DMSO (**4a, c**; **6a, c**) erhaltenen δ -Werte, die auf TMS bzw. CDCl₃ bezogen wurden.

Verb.	C-4	C-5	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-1''	C-2''	C-3''	C-4''	C-5''	C-6''	OCH ₃	CH ₃
	S	S	S	D	D	D/S	S	D/S	D	D	D	D	Q	Q
1a	138,7	144,2	122,3	131,0	129,4	133,0	122,3	129,4	129,7	132,3	129,7	129,4	–	–
1c	136,8	148,0	114,9	133,8	114,9	163,2	122,3	138,7	130,9	132,1	127,4	128,9	55,8	19,7
Δ	–1,9	+3,8	–7,4	+2,8	–14,5	+30,2	± 0	+9,3	+1,2	–0,2	–2,3	–0,5	–	–
2a²	–	115,9	–	–	–	–	109,4	129,8	126,9	129,8	126,9	129,8	–	–
2c	–	117,5	–	–	–	–	112,2	141,2	129,8	132,2	125,8	131,9	–	19,7
Δ	–	+1,6	–	–	–	–	+2,8	+11,4	+2,9	+2,4	–1,1	+2,1	–	–
3a	156,3	–	120,2	128,6	127,4	132,1	–	–	–	–	–	–	–	–
3c	157,3	–	112,9	130,1	114,8	163,6	–	–	–	–	–	–	55,7	–
Δ	+1,0	–	–7,3	+1,5	–12,6	+31,5	–	–	–	–	–	–	–	–
4a	164,8	–	133,2	127,3	128,8	131,5	–	–	–	–	–	–	–	–
4c	164,1	–	125,2	128,7	113,7	161,5	–	–	–	–	–	–	55,4	–
Δ	–0,7	–	–8,0	+1,4	–15,1	+30,0	–	–	–	–	–	–	–	–
5a³	125,2	–	133,6	124,7	129,8	125,7	–	–	–	–	–	–	–	–
5c	124,1	–	125,7	125,3	114,6	157,4	–	–	–	–	–	–	55,2	–
Δ	–1,1	–	–7,9	+0,6	–15,2	+31,7	–	–	–	–	–	–	–	–
6a	152,7	–	139,8	118,3	128,9	121,9	–	–	–	–	–	–	–	–
6c	153,0	–	132,0	120,0	114,0	154,4	–	–	–	–	–	–	55,2	–
Δ	+0,3	–	–7,8	+1,7	–14,9	+32,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Δ'	–	–	–8,1	+0,9	–14,7	+30,2	+0,6	+9,3	+0,6	± 0	–3,1	± 0	–	–

nen Schritte und zur Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte eignet sich am besten die ^{13}C -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs, wobei authentische Proben von **2**, **3**, **4**, **5** und **6** herangezogen werden können. Die Zuordnung der Signale wird aus Breitband-entkoppelten, off-resonance-entkoppelten und gekoppelten Aufnahmen möglich. Die Eindeutigkeit ist bei sehr dicht liegenden Absorptionen gleicher Multiplizität eingeschränkt. Die gemessenen chemischen Verschiebungen für **1a**, **c** bis **6a**, **c** sind aus der Tab. I zu entnehmen. Die Numerierung der Kohlenstoffe in den Ausgangsverbindungen **1** wird, um den genetischen Zusammenhang zu verdeutlichen, in den Folgeprodukten **2–6** beibehalten.



Besondere Bedeutung für die Zuordnung kommt den Inkrementen Δ für die Methyl- bzw. Methoxy-

substitution zu. Zum Vergleich mit den gefundenen Werten sind in der letzten Zeile der Tab. I die für Benzolringe gebräuchlichen Inkremente Δ' angeführt⁴.

Die Benützung von Inkrementensystemen an mehrfach substituierten Benzolkernen legt die Additivität von Substituenteneinflüssen zugrunde. Wie die geringen Abweichungen ($\Delta' - \Delta$) zeigen, ist diese Annahme gerechtfertigt.

Experimenteller Teil

Die ^{13}C -Puls-Fourier-Transform-Spektren wurden am Gerät WP 60 und HFX 90 der Firma Bruker gegen TMS als internem Standard (bzw. CDCl_3 mit 77,18 ppm) gemessen. Zur Spektrenakkumulierung diente das Time-Average-Gerät der Firma Fabritec. Die Fourier-Transformation wurde mit den Computern (BNC-28 (Bruker) und B-NC-12 (Bruker-Nicolet) durchgeführt. Alle authentischen Proben wurden nach Literaturangaben synthetisiert: **2**⁵, **3**⁶, **4**⁷, **5**⁸, **6**⁹.

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

- ¹ H. MEIER, G. TRICKES und H. P. BRAUN, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 171.
- ² Vgl.: F. W. WEHRLI, J. W. DE HAAN, A. I. M. KEULEMANN, O. EXNER und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* **52**, 103 [1969].
- ³ Vgl.: H. O. KALINOWSKI und H. KESSLER, *Org. Magn. Reson.* **6**, 305 [1974].
- ⁴ PRETSCH, CLERC, SEIBL und SIMON, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, S. C 120, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1976.

- ⁵ H. T. CLARKE und R. R. READ, *Org. Synth. Coll.* **1**, 514 [1948].
- ⁶ J. SAUER und K. K. MAYER, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 319.
- ⁷ W. B. RENFROW und CH. R. HAUSER, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2312 [1937].
- ⁸ C. NAEGELI, A. TYABJI und L. CONRAD, *Helv. Chim. Acta* **21**, 1139 [1938].
- ⁹ A. SONN, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 2440 [1914]; W. LOSSEN, *Liebigs Ann. Chem.* **175**, 295 [1875].