

## Untersuchung der C–H-Acidität von 3,5-Diaryl-1,3,4-thiadiazoliumsalzen

Günther Scherowsky

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

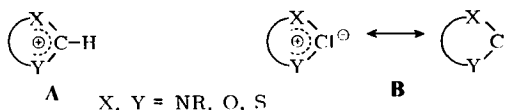
Eingegangen am 6. September 1973

Durch H/D-Austauschmessungen wird der Substituenteneinfluß auf die kinetische C–H-Acidität der Titelverbindungen untersucht. Mit Ausnahme der bromsubstituierten Vertreter **2g** und **2i** wird die Hammett-Gleichung gut erfüllt. Für **2j** werden die Aktivierungsparameter ermittelt. **2b–j** stehen in Lösung unter Protolyse im Gleichgewicht mit den Carbendimeren **3b–j**. **3a–j** werden in guten Ausbeuten durch Deprotonierung von **2a–j** erhalten.

### Examination of the CH-Acidity of 3,5-Diaryl-1,3,4-thiadiazolium Salts

The influence of substituents on the kinetic CH-acidity of the title compounds was examined by H/D exchange measurements. With exception of the bromine substituted compounds **2g** and **2i** they obey the Hammett equation. For **2j** the parameters of activation are evaluated. In solution **2b–j** lose their acidic proton to give an equilibrium with the carbene dimers **3b–j**. **3a–j** are obtained in good yield by deprotonation of **2a–j**.

Heterocyclische Oniumsalze des Typs A zeichnen sich durch eine deutliche Protonenbeweglichkeit aus.



Das acide Proton befindet sich an einem  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom, flankiert von Heteroatomen, die in der Lage sind, die bei der Abspaltung des aciden Protons entstehende Ylid  $\leftrightarrow$  Carben-Spezies **B** zu stabilisieren.

In dieser Hinsicht besonders geeignet ist der Schwefel als Nachbarheteroatom. So zeigen Thiazoliumsalze eine um den Faktor  $3 \cdot 10^3$  höhere H/D-Austauschgeschwindigkeit als gleichartig substituierte Imidazoliumsalze<sup>1)</sup>. Die erhöhte Stabilisierung der Spezies **B** durch den Schwefel ist erklärt worden mit der Wechselwirkung zwischen dem in der Ringebene liegenden doppelt besetzten  $sp^2$ -ähnlichen Orbital an C-2 und den infolge partieller Positivierung kontrahierten d-Orbitalen des benachbarten Schwefels<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> P. Haake, L. P. Bausher und W. B. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1113 (1969).

Eine weitere Steigerung der CH-Acidität heterocyclischer Oniumsalze erreicht man

1) durch Ersatz weiterer Ringkohlenstoffatome durch  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoffatome<sup>2)</sup>

2) durch Acceptorsubstituenten am Ring nahe dem CH-aciden Zentrum<sup>3)</sup>.

Mit dem Ziel, stark acide heterocyclische Oniumsalze darzustellen, die in geeigneten Lösungsmitteln unter Abdissoziation des aciden Protons mit der deprotonierten Spezies im Gleichgewicht vorliegen können, synthetisierten wir 3,5-Diaryl-1,3,4-thiadiazoliumsalze (**2a–j**). Mit ihnen ließ sich die Kombination der drei oben diskutierten Effekte verwirklichen.

Durch Variation der Substituenten in *p*-Stellung der Phenylkerne in 3- und 5-Stellung des Heterocyclus von Donatoren bis zu Acceptoren ließ sich deren Einfluß auf das CH-acide Zentrum untersuchen<sup>4)</sup>.

Die Synthese der 3,5-Diaryl-1,3,4-thiadiazoliumsalze **2a–j** gelang durch Cyclisierung der entsprechend substituierten (bisher kaum beschriebenen) 1-Phenyl-2-thiobenzoylhydrazine **1a–j**<sup>5)</sup> in Form ihrer Hydrochloride mittels Orthoameisensäure-triäthylester in Chlorwasserstoff-gesättigtem absol. Äther<sup>6)</sup>.

**2a–j** wurden als Addukte mit HCl und H<sub>2</sub>O (in stöchiometrischem Verhältnis) isoliert. Im Vakuum über KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden daraus die reinen Quartärsalze erhalten. Das Signal des aciden Protons erscheint im NMR-Spektrum zwischen  $\tau$  –2.5 und –3.0 (gemessen in CDCl<sub>3</sub>). In [D<sub>6</sub>]DMSO werden auf Grund von Ionen-Dipol-Assoziation die Signale um ca. 1 ppm nach höherem Feld verschoben. In CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D erfolgt nochmalige Verschiebung um ca. 1 ppm. Die brom- bzw. nitro-substituierten Vertreter lassen sich aus Löslichkeitsgründen nur in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D vermessen.

Die kinetische CH-Acidität von **2a–j** wurde durch H/D-Austauschmessungen 8.03 M in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D/D<sub>2</sub>O ermittelt. Erst in diesem stark aciden Medium wird der an sich basenkatalysierte H/D-Austausch so weit verlangsamt, daß die Austauschgeschwindigkeit NMR-spektroskopisch verfolgt und damit die Halbwertszeiten des Austausches ermittelt werden konnten. Die Reaktion verläuft pseudoerster Ordnung. Sie wurde jeweils mindestens über die zweifache Halbwertszeit verfolgt. In Abhängigkeit von der Art der Substituenten variieren die Halbwertszeiten um den Faktor 10<sup>2</sup> (s. Tab. 1).

Der Einfluß der *p*-Substituenten auf die CH-Acidität gehorcht der Hammett-Gleichung (s. Abb.). Lediglich die beiden bromsubstituierten Vertreter **2g** und **i** zeigen eine erheblich höhere H/D-Austauschgeschwindigkeit, als nach den Hammett-Substituentenkonstanten zu erwarten wäre. Die lineare Varianzanalyse zeigt, daß mit

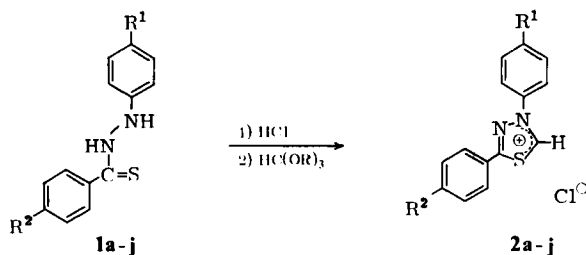
<sup>2)</sup> Vergleiche die Steigerung der H/D-Austauschgeschwindigkeit von Tetrazoliumsalzen gegenüber Imidazoliumsalzen: R. A. Olofson, W. R. Thompson und J. S. Michelmann, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1865 (1964).

<sup>3)</sup> G. Scherowsky und B. Kundu, Tetrahedron Lett. **1972**, 3169.

<sup>4)</sup> Über den Einfluß der Substituenten auf die Eigenschaften der deprotonierten Spezies wird in Kürze berichtet.

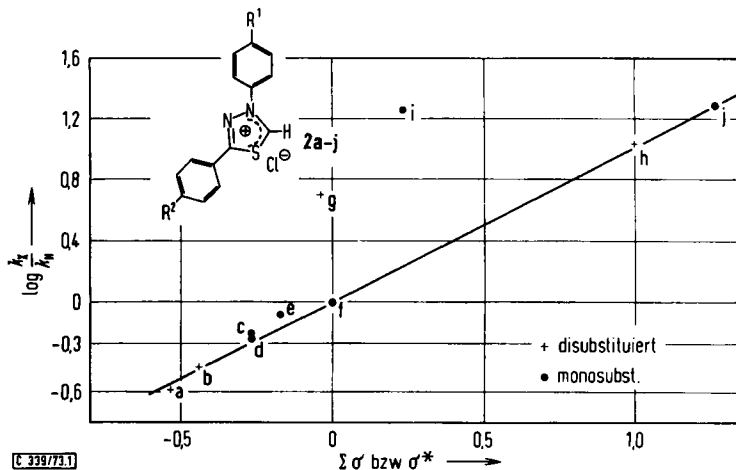
<sup>5)</sup> **1a–h** gehen in Lösung (Äthanol, Benzol) unter Autoxidation langsam in die Disulfide über (s. exp. Teil).

<sup>6)</sup> Z. T. publiziert: G. Scherowsky, Tetrahedron Lett. **1971**, 4985.



Tab. 1. Kinetische Daten für die Verbindungen 2a–j

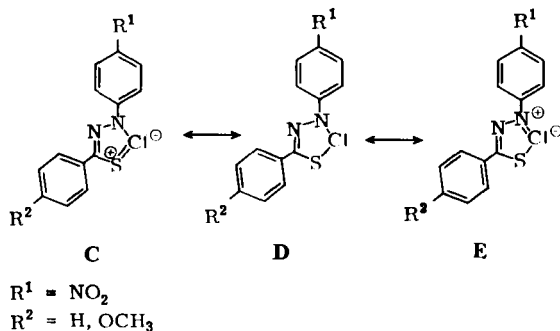
2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\tau^*$	$t_{1/2}$	$k \cdot 10^{-4}$ (s <sup>-1</sup> )	$\log \frac{k_X}{k_H}$	$\Sigma\sigma_{para}$
a	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-0.70	65.0	1.87	-0.585	-0.536
b	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	-0.83	46.5	2.49	-0.436	-0.438
c	H	OCH <sub>3</sub>	-0.90	30.0	3.85	-0.247	-0.268
d	OCH <sub>3</sub>	H	-0.88	28.0	4.13	-0.216	-0.268
e	CH <sub>3</sub>	H	-0.92	20.5	5.63	-0.082	-0.17
f	H	H	-1.0	17.0	6.87	±0	0
g	Br	OCH <sub>3</sub>	-1.05	3.5	33.8	+0.698	-0.036
h	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	-1.27	1.6	72.3	+1.03	+1.002
i	Br	H	-1.13	0.9	124.0	+1.26	+0.232
j	NO <sub>2</sub>	H	-1.50	0.6	193.0	+1.285	+1.27

\*) Gemessen in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D, ext. Standard TMSAbb. Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten des H/D-Austauschs mit den Summen der Hammett- $\sigma$ -Konstanten für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

Ausnahme von **2g** und **i** alle Werte der vorstehenden Abbildung bei 90% Sicherheit innerhalb der Vertrauensgrenzen liegen. Für die Reaktionskonstante ergibt sich  $\rho = 0.905 \pm 0.149$ . Bei den zweifach substituierten Vertretern **2a, b, g** und **h** wurden

die  $\sigma$ -Werte der beiden Substituenten addiert. Die daraus resultierende Lage der Punkte auf der „Hammett-Geraden“ dokumentiert, daß der Einfluß des *p*-Substituenten am Phenylkern in 5-Stellung trotz des größeren Abstandes vom CH-aciden Zentrum verglichen mit dem Substituenten am 3-Phenylkern als gleichwertig anzusehen ist. (Vergleiche auch die Halbwertszeiten von **2c** und **d**.) Dies spricht für ein Schwergewicht der delokalisierten positiven Ladung am Schwefelatom des Heterocyclus.

Die nitrosubstituierten Vertreter **2h** und **j** erfüllen die Hammett-Beziehung, wenn anstelle des  $\sigma_{para}$ -Wertes der  $\sigma^*_{para}$ -Wert verwendet wird, der von Hammett für *p*-aminosubstituierte Nitroverbindungen eingeführt worden ist. Dies läßt den Schluß zu, daß die beim H/D-Austausch durchlaufene deprotonierte Spezies überwiegend durch die Grenzstrukturen **C** und **D** zu beschreiben ist (*p*-Nitroanilinstrukturelement) und Grenzstruktur **E** offenbar nur einen geringen Beitrag zur Resonanzstabilisierung der Spezies liefert.



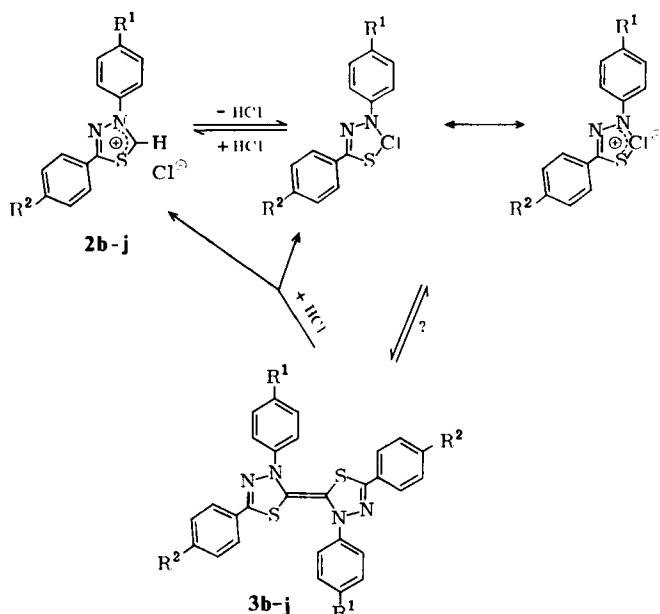
Verfolgt man die Geschwindigkeit des H/D-Austausches in Abhängigkeit von der Säurekonzentration, so beobachtet man eine Zunahme der Halbwertszeit mit steigender Säurekonzentration, wie für eine basenkatalysierte Reaktion zu erwarten.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit haben wir für die stärkste hier untersuchte CH-Säure **2j** im Bereich von 10–60°C eine Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H^\ddagger = 9.25 \pm 0.17$  kcal/mol sowie eine Aktivierungsentropie von  $\Delta S^\ddagger = -40.23 \pm 0.55$  Clausius ermittelt. Die hohe Aktivierungsentropie weist auf einen sterisch anspruchsvollen Reaktionsübergangszustand hin.

### Protolyse der Thiadiazoliumsalsen

Erhitzt man die stark aciden Thiadiazoliumsalsen **2b–j** in  $CHCl_3$  oder Benzol, dann dissoziiert das acide Proton in einer Gleichgewichtsreaktion ab. Die bei der Deprotonierung entstehende Spezies stabilisiert sich unter Dimerisierung (**3b–j**).

Leitet man in eine benzolische Lösung eines Dimeren HCl ein, so bildet sich in wenigen Minuten das Thiadiazoliumsals zurück. Ob zwischen dem Dimeren und den Monomeren ein Gleichgewicht besteht, läßt sich aus diesen Befunden nicht herleiten. Die Reprotonierung kann auch am Dimeren einsetzen und zu dessen Spaltung in ein Molekül Quartärsalz und ein Molekül Carben führen, das seinerseits zu einem Molekül Quartärsalz protoniert wird.



### Darstellung der Dimeren 3a—j

3a—j entstehen bei der Deprotonierung der Quartärsalze 2a—j in absol. Methylenchlorid mittels Hünig-Base in Ausbeuten von 43—78% als orangefarbene bis tiefrote oder grüne Verbindungen. Das längstwellige UV-Maximum der Dimeren liegt zwischen 440 und 508 nm (Benzol). Im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung 3f zeigen die in 3-Stellung *p*-CH<sub>3</sub>-(3e), *p*-OCH<sub>3</sub>-(3d) oder *p*-NO<sub>2</sub>-(3j)substituierten Vertreter eine bathochrome Verschiebung des UV-Maximums. Dagegen bewirkt eine *p*-OCH<sub>3</sub>-Substitution in 5-Stellung (3a, b, c, g) einen hypsochromen Effekt. *p*-Bromsubstitution (3g und i) führt auch in 3-Stellung zu einer hypsochromen Verschiebung:

3	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
$\lambda_{\max}$ (nm)	467	463	455	490	484	473	440	508	465	505

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. — Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Modell 225, die NMR-Spektren mit einem Varian-Gerät A-60 (Tetramethylsilan als innerer oder externer Standard), die Massenspektren mit dem Varian-Gerät M 66 aufgenommen. — Die Elementaranalysen verdanken wir unserer Mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

*Messungen der H/D-Austauschgeschwindigkeit:* Von 0.1 mmol des jeweiligen Quartärsalzes (2a—j), gelöst in 0.31 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D, wurde zunächst das NMR-Spektrum bei 60°C aufgenommen, dann wurden 0.19 ml D<sub>2</sub>O (auf 60°C vorgewärmt) hinzugefügt und die Abnahme des Integrals für das acide Proton in entsprechenden Zeitabständen verfolgt. Als interner

Standard dienten charakteristische Signale der jeweiligen Substanz (z. B. Methoxy- oder typische Aromatenprotonen). Bei langsam austauschenden Quartärsalzen wurde das NMR-Meßröhrchen zwischen den Messungen im Thermostaten (60°C) aufbewahrt.

Die halblogarithmische Darstellung der aus den Integralen des NMR-Signals für das acide Proton (korrigiert am inneren Standard) ermittelten Konzentrationen an noch nicht ausgetauschtem Quartärsalz gegen die Zeit ergab Geraden, aus denen die Halbwertszeiten des H/D-Austausches ermittelt und die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  nach dem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung berechnet wurden.

Halbwertszeit des H/D-Austausches von **2j** 10.68 m in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  bei 60°C:  $t_{1/2} = 33$  min.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit des H/D-Austausches von **2j** 8.03 m in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$

°C	10	20	30	40	50	60
$t_{1/2}$ (min)	15	7.8	5	2.6	1.7	0.6

### Darstellung der Thiadiazoliumsalze **2a–j**

#### I. Synthese der 1-Phenyl-2-thiobenzoylhydrazine

**1a–1j** wurden in Analogie zu **1e**<sup>7)</sup> aus den entsprechenden (Thiobenzoylthio)essigsäuren und den entsprechend substituierten Phenylhydrazinen erhalten.

(*p*-Methoxythiobenzoylthio)essigsäure: Die Darstellung erfolgte in Analogie zu unsubstituierten Verbindung<sup>8)</sup>, Ausb. 64%, Schmp. 124°C. — <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\tau = 1.92, 2.97$  ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz, 4H), 5.71 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6.13 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2$  (242.3) Ber. C 49.56 H 4.15 S 26.46 Gef. C 49.32 H 4.09 S 26.13

*p*-Methoxy-*N'*-(*p*-methoxyphenyl)thiobenzohydrazid (**1a**): Ausb. 52%, Schmp. 97.5°C (Äthanol), gelbe Kristalle. — IR (KBr): 3400, 3205 (NH), 1035  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.02$  (s breit, 2 NH), 2.25, 3.14 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz, 4H), 3.10, 3.20 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz, 4H), 6.19 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.28 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (288.4) Ber. C 62.47 H 5.59 N 9.71 Gef. C 62.85 H 5.81 N 9.86

In Lösung erfolgt Autoxidation zum Disulfid:

Bis[*p*-methoxy- $\alpha$ -(*p*-methoxyphenylhydrazono)benzyl]disulfid: Schmp. 110.5°C (Benzol), rote Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ , 80°C):  $\tau = 0.7$  (s, 2 NH), 2.27, 3.17 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz, 8H), 3.12, 3.25 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz, 8H), 6.18 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 6.30 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$  (574.7) Ber. C 62.69 H 5.26 N 9.74 Gef. C 62.60 H 5.56 N 9.83

*p*-Methoxy-*N'*-(*p*-tolyl)thiobenzohydrazid (**1b**): Ausb. 56%, Schmp. 87°C ( $\text{CCl}_4$ ), gelbe Kristalle. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3380, 3200 (NH), 1245, 1025 ( $\text{Ph}-\text{OCH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 1.78$  (s breit, 2 NH), 2.38, 3.27 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz), 3.15, 3.27 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz), 6.23 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.77 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$  (272.4) Ber. C 66.14 H 5.92 N 10.28 Gef. C 66.05 H 5.92 N 10.55

Bis[*p*-methoxy- $\alpha$ -(*p*-tolylhydrazono)benzyl]disulfid: Schmp. 125°C (Benzol), rote Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\tau = 0.5$  (s, 2 NH), 2.44, 3.18 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ ,  $J = 9$  Hz, 8H), 2.93 (s, 8H), 6.30 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 7.77 (s, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (542.7) Ber. C 66.39 H 5.57 N 10.32

Gef. C 66.05 H 5.77 N 10.50

Mol.-Masse 543 (Dampfdruckosmometer, in Benzol)

<sup>7)</sup> K. A. Jensen, H. R. Baccaro, O. Buchardt, G. Olsen, Ch. Pedersen und J. Toft, Acta Chem. Scand. **15**, 1109 (1961).

<sup>8)</sup> A. Kaer, Acta Chem. Scand. **4**, 1347 (1950).

*p*-Methoxy-*N'*-(phenyl)thiobenzohydrazid (**1c**): Ausb. 78%, Schmp. 94°C (Benzol), gelbe Kristalle. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3400, 3210 (NH), 1250, 1035 (Ph—OCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 84°C): τ = 1.9 (s breit, NH), 2.31, 3.26 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz), 2.68—3.27 (m, 5H).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS (258.3) Ber. C 65.08 H 5.46 N 10.84 Gef. C 65.20 H 5.52 N 11.13

*N'*-(*p*-Methoxyphenyl)thiobenzohydrazid (**1d**): Ausb. 87%, Schmp. 88°C (Benzol/Petroläther), gelbe Kristalle. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3380, 3200 (NH), 1240, 1030 (Ph—OCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): τ = 1.9 (s breit, NH), 2.0—2.2 (m, 2H), 2.51—2.68 (m, 3H), 2.99, 3.17 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 6.28 (s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS (258.3) Ber. C 65.08 H 5.46 N 10.84 S 12.41

Gef. C 65.38 H 5.37 N 10.89 S 12.38

Bis[α-(*p*-methoxyphenylhydrazono)benzyl]disulfid: Schmp. 138°C (Benzol/Petroläther), rote Kristalle. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 3280 (NH), 1230, 1030 (Ph—OCH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): τ = 0.9 (s breit, 2NH), 2.12—2.29 (m, 4H), 2.60—2.86 (m, 6H), 2.91, 3.17 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 6.25 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (514.7) Ber. C 65.34 H 5.09 N 10.88 S 12.45

Gef. C 65.05 H 5.24 N 11.01 S 12.45

*N'*-(*p*-Bromphenyl)-*p*-methoxythiobenzohydrazid (**1g**): Ausb. 71%, Schmp. 135°C (aus Benzol). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 2.19, 3.21 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 2.73, 3.06 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 6.22 (s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>OS (337.2) Ber. C 49.86 H 3.88 N 8.30 Gef. C 49.69 H 3.76 N 8.15

*p*-Methoxy-*N'*-(*p*-nitrophenyl)thiobenzohydrazid (**1h**): Ausb. 68%, Schmp. 171°C (Äthanol), gelbe Nadeln. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 0.31 (s breit, NH), 1.88, 2.96 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 2.04, 3.06 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 6.15 (s, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (303.3) Ber. C 55.43 H 4.31 N 13.85 Gef. C 55.51 H 4.22 N 13.63

Bis[*p*-methoxy-α-(*p*-nitrophenylhydrazono)benzyl]disulfid: Schmp. 179°C, rote Kristalle. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = -0.4 (s, 2NH), 1.90, 2.72 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 2.37, 3.12 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 6.30 (s, 2 OCH<sub>3</sub>).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (604.7) Ber. C 55.01 H 4.00 N 13.89 Gef. C 55.47 H 4.14 N 13.86

*N'*-(*p*-Bromphenyl)thiobenzohydrazid (**1i**): Ausb. 78%, Schmp. 132°C (aus Benzol), gelbe Nadeln. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 2.13—2.35 (m, 2H), 2.52—2.70 (m, 3H), 2.69, 3.18 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>S (307.2) Ber. C 50.82 H 3.60 N 9.11 Gef. C 51.24 H 3.46 N 9.02

*N'*-(*p*-Nitrophenyl)thiobenzohydrazid (**1j**): 20.3 g (96 mmol) (Thiobenzoylthio)essigsäure, aufgeschlämmt in 150 ml Wasser, werden mit 3.84 g Natriumhydroxid in 15 ml Wasser neutralisiert und eisgekühlt. Langsam wird unter starkem Rühren eine heiße Lösung von 14.65 g (96 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin in 500 ml Methanol hinzugefügt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. — Ausb. 87%, Schmp. 174—176°C (Zers.).

IR (KBr): 3400, 3275 cm<sup>-1</sup> (NH). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 0.4 (s breit, 2NH), 1.94, 3.11 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 2.08—2.28 (m, 2H), 2.33—2.69 (m, 3H).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (273.3) Ber. C 57.12 H 4.05 N 15.37 S 11.73

Gef. C 57.13 H 3.94 N 15.76 S 11.85

## II. Allgemeine Darstellung der Thiadiazoliumsalze **2a—j**

10 mmol **1a—j** werden in 50 ml absol. Äther gelöst bzw. aufgeschlämmt. Anschließend wird bis zur Sättigung unter Rühren trockenes HCl eingeleitet. Nach 2—3 h Rühren werden

20 mmol Orthoameisensäure-triäthylester hinzugetropft, und weitere 6 h wird gerührt. Es wird schnell abgesaugt und mehrmals mit absol. Äther gewaschen. Die so erhaltenen HCl + H<sub>2</sub>O-Addukte der Quartärsalze **2a**–**j** werden über KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bis 80°C i. Vak. (Trockenpistole) in die reinen Verbindungen übergeführt. Zur Analyse wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 60–80%.

Die NMR-Daten von **2a**–**f**, **h** und **j** sind bereits als Kurzmitteilung publiziert<sup>6)</sup>.

**3,5-Bis(p-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2a)**: Ausb. 78%, Schmp. 172–173°C (Zers., aus CH<sub>3</sub>CN).

[C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S]Cl (334.8) Ber. C 57.39 H 4.51 N 8.36 S 9.57  
Gef. C 57.0 H 4.48 N 8.24 S 9.32

**5-(p-Methoxyphenyl)-3-p-tolyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2b)**: Ausb. 65%, Schmp. 162 bis 163°C (Zers., aus CH<sub>3</sub>CN).

[C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OS]Cl·HCl·2H<sub>2</sub>O (391.3) Ber. C 49.11 H 5.15 N 7.15 S 8.19 Cl 18.11  
Gef. C 49.9 H 4.95 N 7.32 S 8.43 Cl 18.14

Nach 12 h bei 80°C i. Vak. über KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

[C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OS]Cl (318.8) Ber. C 60.27 H 4.74 N 8.78 Gef. C 60.29 H 4.59 N 8.79

**5-(p-Methoxyphenyl)-3-phenyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2c)**: Ausb. 86%, Schmp. 167 bis 168°C (Zers., aus CH<sub>3</sub>CN).

[C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OS]Cl·HCl·H<sub>2</sub>O (359.3) Ber. C 50.14 H 4.48 N 7.79  
Gef. C 50.37 H 4.45 N 8.20

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>CN erhält man reines **2c**:

[C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OS]Cl (304.8) Ber. C 59.10 H 4.29 N 9.19 S 10.51  
Gef. C 59.06 H 4.36 N 9.08 S 10.41

**3-(p-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2d)**: Ausb. 89%, Schmp. 163 bis 164°C (Zers., aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OS]Cl·HCl (341.3) Ber. C 52.79 H 4.13 N 8.20 Gef. C 52.70 H 4.16 N 8.31

Nach 12 h bei 80°C über KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. erhält man reines **2d**:

[C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>OS]Cl (304.8) Ber. C 59.10 H 4.29 N 9.19 Gef. C 58.8 H 4.16 N 9.33

**5-Phenyl-3-p-tolyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2e)**: Ausb. 76%, Schmp. 168–170°C (Zers., aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>S]Cl (288.8) Ber. C 62.38 H 4.53 N 9.69 S 11.10  
Gef. C 62.59 H 4.56 N 9.79 S 11.13

**3,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2f)**: Ausb. 82%, Schmp. 157°C (Zers., aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

[C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>S]Cl (274.8) Ber. C 61.19 H 4.03 N 10.19 S 11.66  
Gef. C 60.94 H 3.92 N 10.27 S 11.76

**3-(p-Bromphenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2g)**: Ausb. 73%, Schmp. 168°C (Zers., aus CH<sub>3</sub>CN). — <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): τ = –1.05 (s, 1H), 2.27, 2.70 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 4H), 2.46 (s, 4H), 6.35 (s, OCH<sub>3</sub>).

[C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>2</sub>OS]Cl (383.7) Ber. C 46.95 H 3.15 N 7.30 Gef. C 46.5 H 3.05 N 7.50

**5-(p-Methoxyphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2h)**: Ausb. 73%, Schmp. 167–168°C (Zers., aus CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>).

[C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S]Cl·HCl·H<sub>2</sub>O (404.3) Ber. C 44.56 H 3.73 N 10.39  
Gef. C 44.55 H 3.57 N 10.43



Nach 12 h über  $P_2O_5 + KOH$  i. Vak. bei  $80^\circ C$  erhält man **2h** rein:

$[C_{13}H_{12}N_3O_3S]Cl$  (349.8) Ber. C 51.50 H 3.45 N 12.01 Gef. C 51.12 H 3.42 N 12.16

*3-(p-Bromphenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2i)*: Ausb. 81%, Schmp.  $178^\circ C$  (Zers., aus  $CH_3CN$ ). —  $^1H-NMR$  ( $CF_3CO_2D$ ):  $\tau = -1.13$  (s, 1H), 2.1–2.68 (m, 9H).

$[C_{14}H_{10}BrN_2S]Cl$  (353.7) Ber. C 47.54 H 2.84 N 7.92 Gef. C 47.35 H 2.74 N 8.05

*3-(p-Nitrophenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazoliumchlorid (2j)*: Ausb. 67%, Schmp.  $179$  bis  $180^\circ C$  (Zers., aus  $CH_3NO_2$ ).

$[C_{14}H_{10}N_3O_2S]Cl$  (319.8) Ber. C 52.58 H 3.15 N 13.14 S 10.02

Gef. C 52.4 H 3.03 N 13.11 S 10.07

*Protolyse der Thiadiazoliumsalze 2b–j*: Eine Suspension von 1 mmol des Thiadiazoliumsalzes in 200 ml Benzol wird unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach wenigen min tritt unter Rötlichfärbung der Lösung die Bildung des entsprechenden Dimeren **3** ein. Nach 10 min Sieden wird abgekühlt und das überschüss. Salz abfiltriert. Das in Lösung vorhandene Dimere wurde durch DC-Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe und durch den Nachweis der gleichen Lage des längstwelligen UV-Maximums identifiziert. **3i** und **j** wurden mit 18 bzw. 24% Ausb. aus dem Gleichgewicht isoliert und zusätzlich IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Schmelzpunktbestimmung gesichert.

*Allgemeine Darstellung der Carbendimeren 3a–j*: 5 mmol **2a–j** werden in 20 ml absol.  $CH_2Cl_2$  aufgeschlämmt und tropfenweise mit Hünig-Base (Äthyl-diisopropylamin) versetzt, bis die Lösung alkalisch ist. Aus der tieffarbigen klaren Lösung kristallisiert das entsprechende Dimere nach kurzer Zeit. Durch Zusatz von Äthanol wird die Kristallisation vervollständigt; das Produkt wird bald abgesaugt. Umkristallisation erfolgt aus Cyclohexan oder Aceton bzw. durch Lösen in  $CH_2Cl_2$  und Zugabe von Äthanol. **3a–g** müssen unter Lichtausschluß aufbewahrt werden.

*2,2'-Bi[3,5-bis(p-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazolinylden] (3a)*: Ausb. 47%, Schmp.  $100^\circ C$  (aus  $CH_2Cl_2 + \text{Äthanol}$ ), rote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 322 sh (4.17), 467 nm (2.80). —  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ,  $20^\circ C$ , unter  $N_2$ ):  $\tau = 2.2–2.67$  (m, 8H), 2.95–3.32 (m, 4H), 3.40 (d,  $J = 9$  Hz, 4H), 6.60 (s, 6H), 7.76 (s, 6H).

$C_{32}H_{28}N_4O_4S_2$  (596.7) Ber. C 64.41 H 4.72 N 9.38 Gef. C 64.58 H 4.69 N 9.35

*2,2'-Bi[5-(p-methoxyphenyl)-3-p-tolyl-1,3,4-thiadiazolinylden] (3b)*: Ausb. 43%, Schmp.  $118^\circ C$  (aus  $CH_2Cl_2 + \text{Äthanol}$ ), leuchtend rote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 463 (3.80), 291 nm (4.61). —  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ):  $\tau = 2.48$ , 3.40 ( $A_2B_2$ ,  $J = 9$  Hz, 8H), 2.49, 2.77 ( $A_2B_2$ ,  $J = 9$  Hz, 8H), 6.79 (s, 6H), 7.82 (s, 6H).

$C_{32}H_{28}N_4O_2S_2$  (564.7) Ber. C 68.05 H 4.99 N 9.92 Gef. C 67.81 H 5.05 N 9.91

*2,2'-Bi[5-(p-methoxyphenyl)-3-phenyl-1,3,4-thiadiazolinylden] (3c)*: Ausb. 70%, Schmp.  $115^\circ C$  (Aceton), rote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 291 (4.61), 455 nm (3.78). —  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ,  $50^\circ C$ ):  $\tau = 2.50$ , 3.39 ( $A_2B_2$ ,  $J = 8.6$  Hz, 8H), 2.53–3.09 (m, 10H), 6.78 (s, 6H).

$C_{30}H_{24}N_4O_2S_2$  (536.7) Ber. C 67.14 H 4.50 N 10.43 Gef. C 67.27 H 4.71 N 9.98

*2,2'-Bi[3-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazolinylden] (3d)*: Ausb. 68%, Schmp.  $126^\circ C$  (Aceton), rote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{max}$  ( $\log \epsilon$ ) = 335 sh (4.12), 490 nm (3.78). —  $^1H-NMR$  ( $C_6D_6$ ):  $\tau = 2.45–2.7$  (m, 10H), 3.02–3.14 (m, 8H), 6.66 (s, 6H). — MS (30 eV):  $m/e = 165$  (90%), 150 (82%), 122 (73%), 103 (100%).

$C_{30}H_{24}N_4O_2S_2$  (536.7) Ber. C 67.14 H 4.50 N 10.43 S 11.94

Gef. C 67.17 H 4.56 N 10.60 S 11.98

2,2'-Bi[5-phenyl-3-p-tolyl-1,3,4-thiadiazolinyliiden] (3e): Ausb. 65%, Schmp. 129°C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Äthanol), hellrote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 352 (4.13), 484 nm (3.79). — <sup>1</sup>H-NMR (HA 100, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  = 2.47–2.64 (m, 10H), 2.93–3.12 (m, 8H) 7.85 (s, 6H).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (504.7) Ber. C 71.39 H 4.79 N 11.10 S 12.70  
Gef. C 71.48 H 4.58 N 10.84 S 12.85

2,2'-Bi[3,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazolinyliiden] (3f): Ausb. 64%, Schmp. 129°C (Aceton), hellrote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 354 (4.11), 473 nm (3.77). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.27–2.73 (m). — MS (27 eV):  $m/e$  = 135 (100%), 103 (93%).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (476.6) Ber. C 70.56 H 4.22 N 11.75 S 13.45  
Gef. C 70.89 H 4.23 N 11.84 S 13.46  
Mol.-Masse 470 (osmometr. in Benzol, 37°C)

2,2'-Bi[3-(p-bromphenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazolinyliiden] (3g): Ausb. 69%, Schmp. 127°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Äthanol), orangegelbe Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 366 (4.18), 440 nm sh (3.86). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60°C, ext. TMS):  $\tau$  = 2.84, 3.69 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 2.92, 3.13 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 7.03 (s, 6H).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (694.5) Ber. C 51.88 H 3.19 N 8.06 Gef. C 50.93 H 3.28 N 7.91

2,2'-Bi[5-(p-methoxyphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazolinyliiden] (3h): Ausb. 78%, Schmp. 157°C (Aceton), dunkelgrüne Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 305 (4.63), 508 nm (4.31). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\tau$  = 1.81, 3.36 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 2.53, 2.98 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 6.80 (s, 6H).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (626.7) Ber. C 57.49 H 3.53 N 13.41 S 10.23  
Gef. C 56.91 H 3.43 N 13.10 S 10.52

2,2'-Bi[3-(p-bromphenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazolinyliiden] (3i): Ausb. 73%, Schmp. 143°C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + Äthanol), hellrote Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 370 (3.98), 465 nm (3.74). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 70°C ext. TMS):  $\tau$  = 2.60–2.79 (m, 4H), 2.77, 3.27 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, J = 9 Hz, 8H), 3.11–3.21 (m, 6H).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (634.4) Ber. C 53.01 H 2.85 N 8.83 Gef. C 53.00 H 3.02 N 8.88

2,2'-Bi[3-(p-nitrophenyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazolinyliiden] (3j): Ausb. 86%, Schmp. 168°C (Zers.) (aus viel Aceton), grüne Kristalle. — UV (Benzol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 297 (4.55), 505 nm (4.32). — IR (KBr): 1585, 1505, 1486, 1445, 1310, 1260, 1150, 1105, 975, 840, 760, 745, 685, 585 cm<sup>-1</sup>. — MS (30 eV):  $m/e$  = 180 (55%), 103 (100%).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (566.6) Ber. C 59.35 H 3.20 N 14.83 S 11.31  
Gef. C 59.18 H 3.18 N 14.69 S 11.33  
Mol.-Masse 560 (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>)

*Umwandlung der Dimeren in die Thiadiazoliumsalze:* Leitet man in eine benzolische Lösung bzw. Suspension der Dimeren 3 trockenes HCl-Gas, so verschwindet nach kurzer Zeit die intensive Färbung und das entsprechende Thiadiazoliumsalz kristallisiert aus. Die Identität der so erhaltenen Salze mit den unabhängig durch Cyclisierung dargestellten Quartärsalzen 2 wurde NMR-spektroskopisch bewiesen.