

MESOIONISCHE 1.3.4-THIADIAZOLONE-(2) ¹⁾

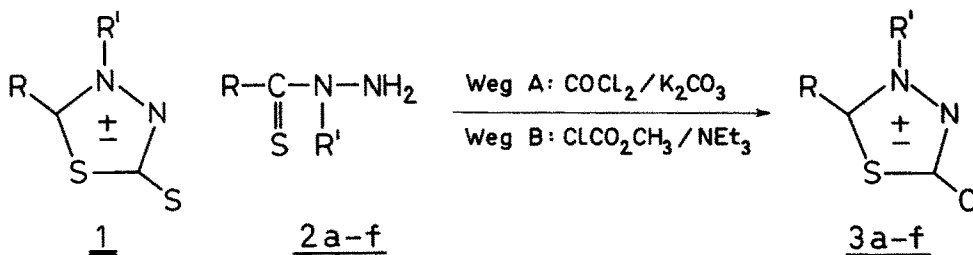
Rudolf Grashey, Margit Baumann und Wolf-Dietmar Lubos ²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 11 October 1968; received in UK for publication 16 October 1968)

Während mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-thione 1 seit der erstmaligen Darstellung durch M. Busch ³⁾ das Interesse einer Reihe von Arbeitskreisen gefunden haben ⁴⁾, blieben die entsprechenden 1.3.4-Thiadiazolone 2 bis in jüngste Zeit unbekannt. Zwei kurze Mitteilungen von A.Y. LAZARIS sowie K.T. POTTS und C. SAPINO ⁵⁾ über die Darstellung eines Vertreters dieses Ringsystems veranlassen uns, über unsere weitergehenden Versuche zu berichten.

Die Einwirkung von Phosgen auf 1-subst. Thiohydrazide 2 in Gegenwart einer Base macht zahlreiche Abkömmlinge des Ringsystems 2 bequem und mit hohen Ausbeuten zugänglich (Methode A). Weniger ergiebig verläuft die Umsetzung von



2 mit Chlorameisensäure-methylester Triäthylamin (Methode B). Die folgende Tabelle unterrichtet über die erzielten Ergebnisse.

Bis auf N-Thiobenzoyl-N-phenyl-hydrazin (2c), das man aus dem Hydrazid mit Diphosphorpentasulfid erhielt, wurden die verwendeten Thiohydrazide nach K.A. JENSEN et al. ⁶⁾ dargestellt. Das IR-Spektrum (KBr) der Thiadiazolone 2 zeigt die Absorption der semicyclischen CO-Funktion bei 1630-1650/cm.

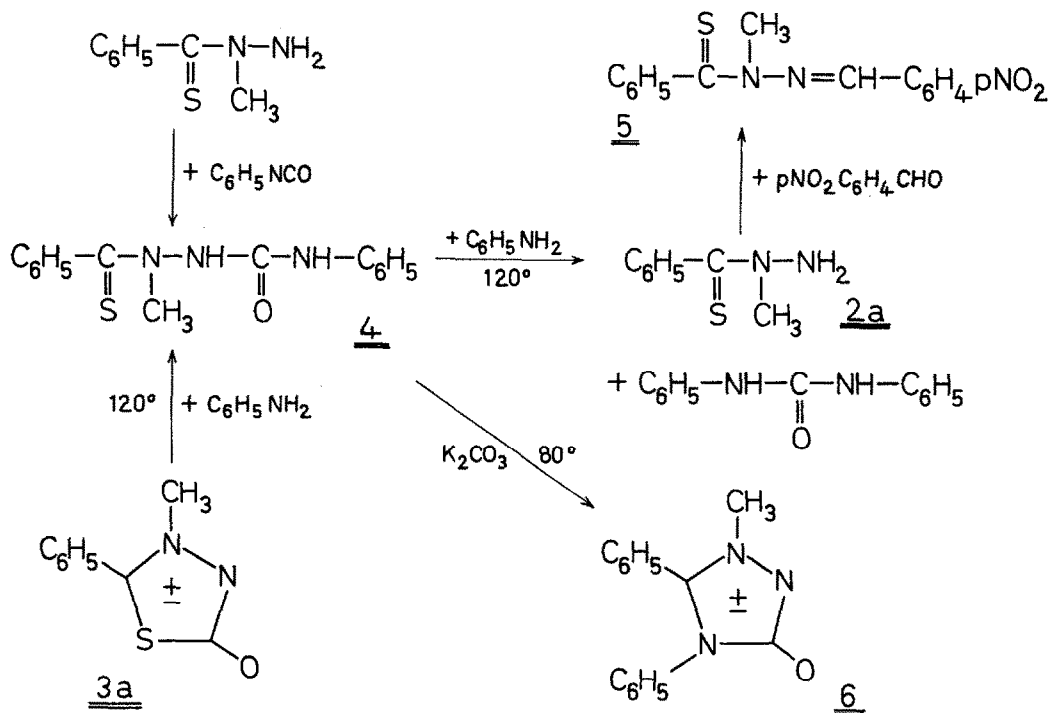
Die strukturelle Klärung durch Abbaureaktionen sei am Beispiel von 2a diskutiert: Die Umsetzung mit Anilin bei 120° erbrachte 2a (als p-Nitro-benzyliden-Derivat 5, 75%, isoliert) neben 82% N.N'-Diphenylharnstoff. Dem nucleophilen Angriff des Amins in Stellung 2 folgt Ringöffnung zum Thiobenzoyl-semi-

TABELLE

Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolone 3

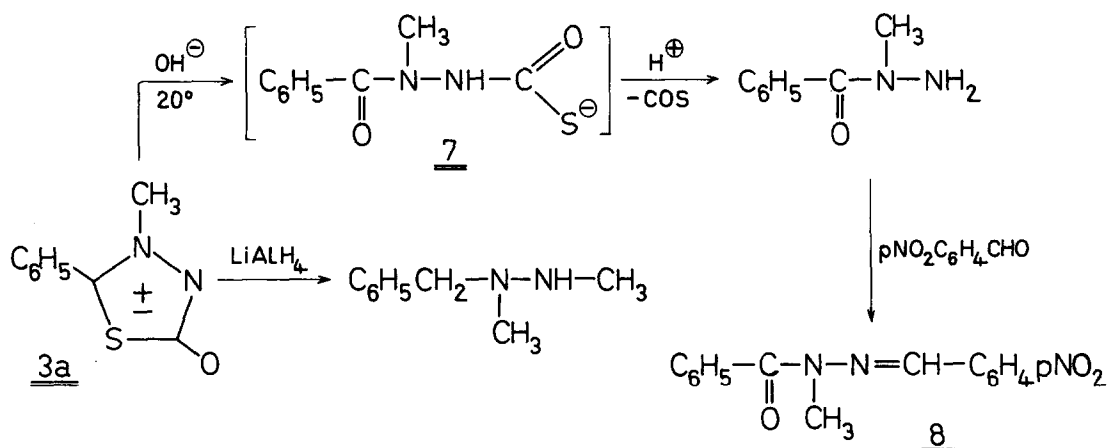
Nr.	R	R'	Weg	Ausbeute	Schmp. °C
<u>3a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	{ A B	87% 66%	178-179
<u>3b</u>	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	A	97%	114-115
<u>3c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A	94%	177-178
<u>3d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	A	92%	152-154
<u>3e</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	A	93%	163-164
<u>3f</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	{ A B	82% 36%	147-148

carbazid 4, das mit weiterem Anilin zum Thiohydrazid 2a und Diphenylharnstoff abreagiert. Unabhängig aus 2a und Phenylisocyanat in 94-proz. Ausbeute gewonnenes 4 lieferte mit überschüssigem Anilin unter gleichen Bedingungen 81% Di-



phenylharnstoff neben N-Thiobenzoyl-N-methyl-hydrazin (2a), das wiederum als p-Nitrobenzyliden-Derivat 5 (75%) isoliert wurde. Beim Kochen mit Kaliumcarbonat in Acetonitril geht 4 in 79-proz. Ausbeute in das mesoionische 1.2.4-Triazolon 6 über.

Nicht minder glatt verläuft schon bei Raumtemp. der Abbau von 3a mit Natriumhydroxid. Der Anlagerung des OH-Ions am C-5 folgt Ringöffnung zum Thio-carbazinsäureabkömmling 7, der mit Eisessig unter Eliminierung von COS N-Benzoyl-N-methyl-hydrazin liefert; der Hydrazin-Abkömmling wurde in Form der p-Nitrobenzyliden-Verbindung 8 (96%) isoliert. Es ist sichergestellt, daß 2a unter den Reaktionsbedingungen nicht in Methyl-benzhydrazid übergeht.



Der reduktive Abbau von 2a mit Lithium-aluminium-hydrid führt unter Heraus-schälung der Schwefel-Funktion zu N-Benzyl-N,N'-dimethylhydrazin.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unseres Arbeitsprogramms.

LITERATUR

- 1) Teilweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung in Saarbrücken, April 1967.
- 2) Aus der Diplomarbeit W.D. Lubos, Universität München 1967.
- 3) M. Busch, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2635 (1895); zur strukturellen Klärung siehe A. Schönberg, J.chem.Soc. 1938, 824; K.A. Jensen und A. Friediger, Kgl. Danske Videnskab.Selskab.Mat.-Fys.Medd. 20, 1 (1943); C. 1944, I, 416.

- 4) Überblick: W. Baker und W.D. Ollis, Quart.Reviews 11, 15 (1957); L.B. Kier und E.B. Roche, J.Pharmaceut.Sci. 56, 149 (1967); M. Ohta, H. Kato und T. Kaneko, Bull.Chem.Soc.Jap. 40, 579 (1967).
- 5) A.Y. Lazaris, Zh.Org.Khim. 3, 1902 (1967); C.A. 68, 12910p (1968); K.T. Potts und C. Sapino, Chem.Communications 1968, 672.
- 6) K.A. Jensen, H.R. Baccaro, O. Buchardt, G.E. Olsen, Ch. Pedersen und J. Toft, Acta chem.Scand. 15, 1109 (1961).