

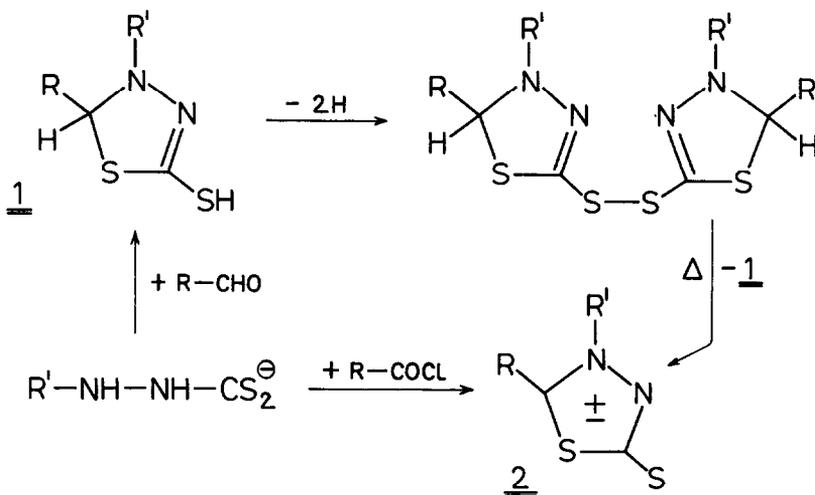
MESOIONISCHE 1.3.4-THIADIAZOL-2-THIONE ¹⁾

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)

Mesoionische 1.3.4-Thiadiazol-2-thione 2 wurden erstmals von M. BUSCH ³⁾ aus den Salzen der 3-Aryl-dithiocarbazinsäuren durch eine Folge von Kondensations-, Oxydations- und Disproportionierungsschritten dargestellt. Einen einfacheren Weg bot die Umsetzung der Aryl-dithio-carbazate mit Acylierungsmitteln ⁴⁾. A. SCHÖNBERG sowie K.A. JENSEN und A. FRIEDIGER erkannten die von BUSCH bicyclisch formulierten "Endothiothiazoline" als mesoionische Systeme 2 ⁵⁾. Mit



der Optimierung beider Syntheseverfahren beschäftigten sich jüngst M. OHTA und Mitarbeiter ⁶⁾.

Obwohl mesoionische Thiadiazolthione in den letzten Jahren von verschiedenen Arbeitskreisen studiert wurden ⁴⁾, finden sich fast ausschließlich 4-arylsubstituierte Abkömmlinge beschrieben. Wir fanden in der Umsetzung 1-subst. Thiohydrazide mit Schwefelkohlenstoff in der Siedehitze (Methode A) oder - weniger ergiebig - Thiophosgen (Methode B) ein bequemes Verfahren zur Herstellung der verschiedensten, auch 4-alkylsubstituierten Thiadiazolthione in hoher Aus-

beute. Analoge Synthesewege wurden kürzlich nach Abschluß unserer Untersuchungen von L.B. KIER und M.K. SCOTT ⁷⁾ sowie K.T. POTTS und C. SAPINO ⁸⁾ publiziert. Nur in Einzelfällen studiert haben wir bisher die Einwirkung von CS₂ auf N¹-subst. Acylhydrazine mit oder ohne Zusatz von Basen (Methode C), ein Verfahren, das der Reaktion der Dithiocarbazate mit Acylierungsmitteln ähnelt und den bis jetzt vorliegenden Befunden zufolge geringere Variationsbreite besitzt. Tabelle 1 unterrichtet über die Ergebnisse.

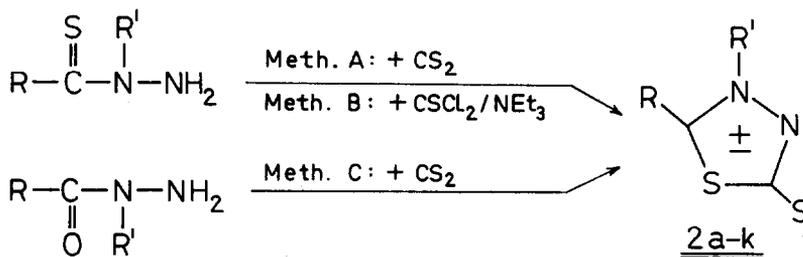


TABELLE 1

Mesoionische 1,3,4-Thiadiazol-2-thione 2

Nr.	R	R'	Methode	Ausbeute	Schmp. °C
<u>2a</u>	H	CH ₃	{ A C	82%	188-190
				41	
<u>2b</u> ⁹⁾	CH ₃	CH ₃	A	94	205-206
<u>2c</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	A	90	220-221
<u>2d</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	{ A	99	225-226
			{ B	56	
<u>2e</u>	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	A	82	157-158
<u>2f</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	{ A	94	226-227
			{ B	61	
			{ C	57	
<u>2g</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	{ A	91	174-175
			{ B	56	
<u>2h</u>	pCH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	A	81	209-210
<u>2i</u>	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃	A	95	200-201
<u>2k</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	A	98	195-196

Die benötigten Thiohydrazide waren meist nach K.A. JENSEN et al. ¹⁰⁾ zugänglich, Phenyl-thioacetylhydrazid und Phenyl-thiobenzhydrazid ließen sich aus den entsprechenden Hydraziden mit Phosphorpentarsulfid darstellen. Die IR-Spektren der Thiadiazolthione 2 zeigen in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren ^{4,7,8)} eine charakteristische starke Absorption bei 1335-1355/cm.

Die Ringöffnung der mesoionischen Thiadiazolthione 2 mit wässrigem Natriumhydroxid bei Raumtemp. führt wie bei den analogen 1.3.4-Thiadiazol-2-on-Abkömmlingen ¹¹⁾ zu 1-subst. Acylhydrazinen, die als p-Nitrobenzyliden-Derivate 3 (Identität mit den Produkten unabhängiger Synthese) charakterisiert wurden (Tab. 2).

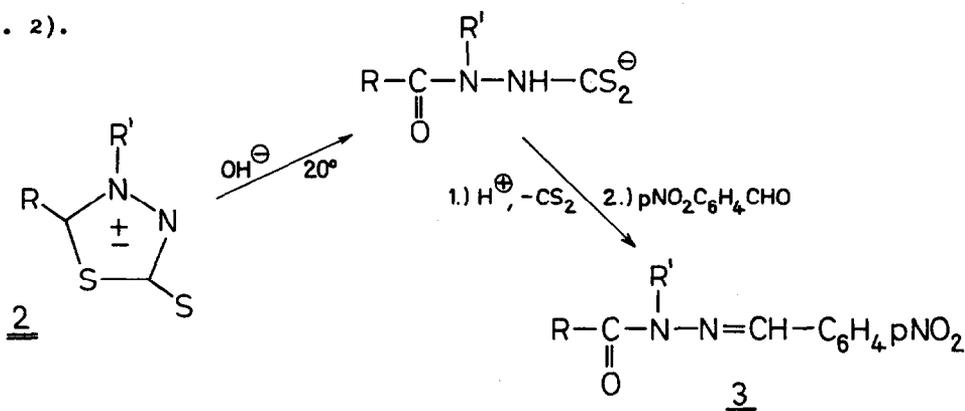
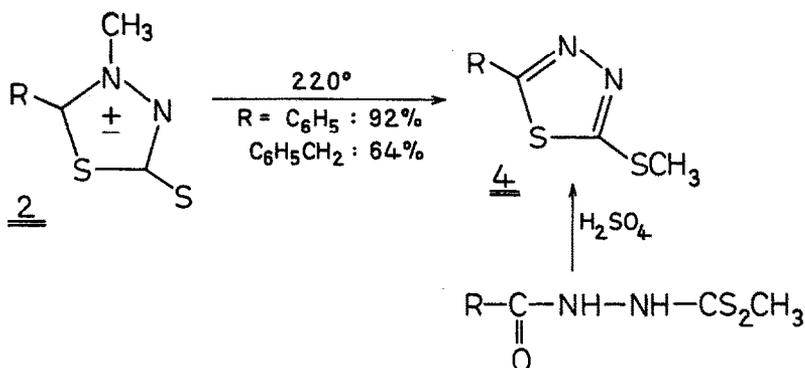


TABELLE 2

p-Nitrobenzaldehyd-acylhydrazone 3 aus mesoionischen 1.3.4-Thiadiazol-2-thionen 2

Nr.	R	R'	Ausbeute
<u>3b</u>	CH ₃	CH ₃	91%
<u>3d</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	87
<u>3f</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	23
<u>3h</u>	pCH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	72
<u>3k</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	79

Die thermische Isomerisierung der Thiadiazolthione 2 bei 220-230^o liefert gute Ausbeuten an 2-Alkylmercapto-1.3.4-thiadiazolen 4, die nach R.W. YOUNG und K.H. WOOD ¹²⁾ auch durch säurekatalysierte Cyclisierung der entsprechenden 3-Acyl-dithiocarbaminsäureester zugänglich waren.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

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).
- 4) Literatur bei W. Baker und W.D. Ollis, Quart.Reviews 11, 15 (1957); L.B. Kier und E.B. Roche, J.Pharmaceut.Sci. 56, 149 (1967).
- 5) 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.
- 6) M. Ohta, H. Kato und T. Kaneko, Bull.chem.Soc.Jap. 40, 579 (1967).
- 7) L.B. Kier und M.K. Scott, J.Heterocyclic Chemistry 5, 277 (1968).
- 8) K.T. Potts und C. Sapino, Chem.Communications 1968, 672.
- 9) Die Substanz wurde von Kier und Scott ⁷⁾ mit Schmp. 111-112° beschrieben. Wir haben die Methode der Autoren nachgearbeitet und isolierten eine mit 2b in Mischprobe und IR-Spektrum identische Substanz vom Schmp. 206° (Zers.).
- 10) K.A. Jensen, H.R. Baccaro, O. Buchardt, G.E. Olsen, Ch. Pedersen und J. Toft, Acta chem.Scand. 15, 1109 (1961).
- 11) R. Grashey, M. Baumann und W.D. Lubos, Tetrahedron Letters 1968,
- 12) R.W. Young und K.H. Wood, J.Amer.chem.Soc. 77, 400 (1955).