

DIE SYNTHESE VON 2.4-DIARYL-1.3.4-THIADIAZOLIUMSALZEN

G. Scherowsky

Technische Universität Berlin

Institut für Organische Chemie

(Received in Germany 8 November 1971; received in UK for publication 30 November 1971)

Die Titelverbindungen wurden synthetisiert mit dem Ziel, heterocyclische Oniumsalze hoher C-H Acidität zu untersuchen.

Eine erhebliche kinetische C-H Acidität wird bei heterocyclischen Oniumsalzen immer dann gefunden, wenn der acide Wasserstoff an einem sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatom steht, das von 2 Heteroatomen flankiert wird; insbesondere dann, wenn eines dieser beiden Heteroatome Träger der positiven Ladung ist. (1). Bei gleicher Substitution des Heterocyclus steigt die Protonenbeweglichkeit in der Reihe Imidazolium < Thiazolium < Oxazoliumsalz (2).

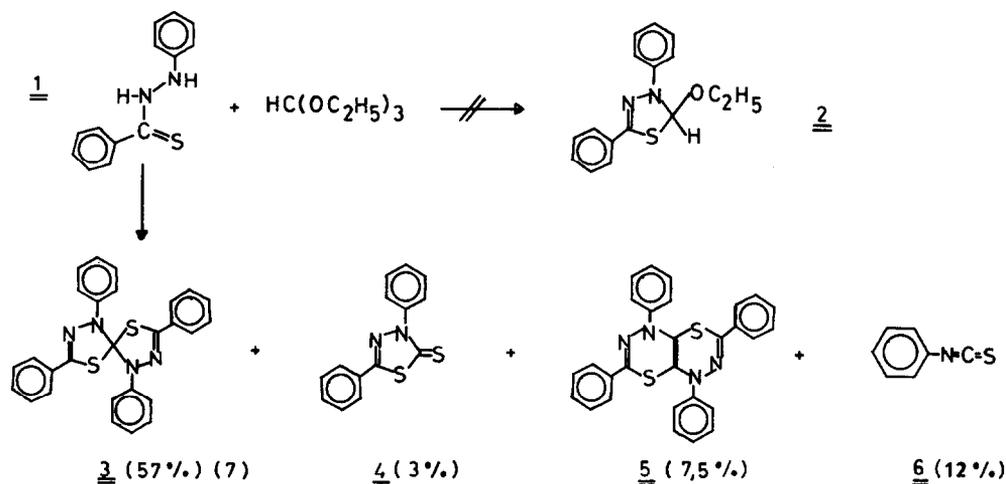
Eine weitere Steigerung dieser C-H Acidität wird verursacht einerseits durch Akzeptorsubstituenten an den Heteroatomen (z.B. Benzoyl- oder Tosylreste) (3) oder andererseits durch Ersatz weiterer Kohlenstoffatome des Heteroringes durch induktiv wirksame sp^2 hybridisierte Stickstoffatome (4).

Danach sollten 1.3.4-Thiadiazoliumsalze eine höhere Protonenbeweglichkeit aufweisen als 1.3-Thiazoliumsalze. Tatsächlich wurde beim 3-Äthyl-1.3.4-thiadiazoliumfluoborat - der einzigen bisher untersuchten Verbindung dieser Klasse - eine im Vergleich zum 3-Äthylthiazoliumsalz $3 \cdot 10^3$ fache H/D-Austauschgeschwindigkeit gefunden (5).

Um den Einfluss von donator- und insbesondere acceptorsubstituierten Arylkernen in 2- und (oder) 4-Stellung des 1.3.4-Thiadiazoliumsystems 7 auf die Acidität des Protons in 2-Stellung untersuchen zu können, wurden die bisher nicht beschriebenen Titelverbindungen synthetisiert.

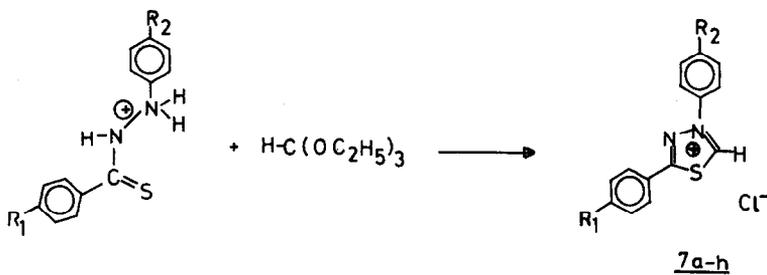
Die Steigerung der C-H Acidität heterocyclischer Oniums Salze sollte im Grenzfall in geeigneten Lösungsmitteln unter Abdissoziation des Protons zu einem Gleichgewicht zwischen dem Oniumsalz und seiner deprotonierten Form, einer "Carben-Ylid"-Spezies, führen.

In Analogie zu der von uns ausgearbeiteten Synthese von 2.4-Diaryl-1.3.4-oxadiazoliumsalzen (6) über die Zwischenstufe der entsprechenden Äthoxy-1.3.4-oxadiazoline wurde zur Synthese von 7 Thiobenzoylphenylhydrazin (1) mit $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ bei 90° cyclisiert. Statt des erwarteten Äthoxy-1.3.4-thiadiazolins 2 wurden 3, 4, 5 und 6 erhalten.



Diese Verbindungen sind durch Elementar-Analysen (CHNS), Massenspektren und chemische Umwandlungen (Hydrolyse von 3 zu 4) gesichert. $\text{Schmp. } 196^\circ$, MS (m/e) 476 (M^+); 444; 341, 251, 194, 135, 103.

Cyclisiert man statt 1 dessen Hydrochlorid in HCl-gesättigtem Äther mit $\text{HC}(\text{OR})_3$, so erhält man die Verbindung 7a ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$). In gleicher Weise wurden die Verbindungen 7b-h in Ausbeuten von 60-80% erhalten. Siehe Tabelle. Sind R_1 oder (und) $\text{R}_2 = \text{OCH}_3$, so wird 7 als 1:1 Addukt mit einem Mol HCl isoliert. Bei 75° i. Vak. über NaOH wird dieses HCl abgespalten (8).



<u>7</u>	R ₁	R ₂	Schmp.	δ C-H	NMR in τ (CDCl ₃)
a	H	H	157°Z	$\tau = - 3.0$	m 1.51-1.69(2), m 1.8-1.97(2), m 2.21-2.50(6)
b	H	CH ₃	170°Z	- 2.93	m 1.7-2.0(4), m 2.3-2.65(5), s 7.53(3)
c	H	OCH ₃	163-164°Z	- 2.96	AB 1.71, 2.88(4)(J=9), m 1.85-2.03(2), m 2.23-2.5(3), s 6.1(3)
d	H	NO ₂	179-180°Z	- 1.72	AB 1.81, 1.38(4)(J=9), m 1.55-1.72(2), m 1.95-2.15(3) +)
e	OCH ₃	H	167-168°Z	- 3.02	m 1.62-1.80(2), AB 2.0, 2.91(4) (J=9), m 2.28-2.43(3), s 6.08(3)
f	OCH ₃	CH ₃	162-163°Z	- 2.82	AB 1.87, 2.57(4)(J=9); AB 2.0, 2.92(4)(J=9); s 6.08(3), s 7.54(3)
g	OCH ₃	OCH ₃	171-172°Z	- 2.78	AB 1.74, 2.88(4)(J=9); AB 2.01, 2.91(4)(J=9), s 6.07(3), s 6.10(3)
h	OCH ₃	NO ₂	167-168°Z	- 1.27	AB 1.15, 1.39(4)(J=9); AB 1.66, 2.55(4)(J=9), s 5.80(3) +)

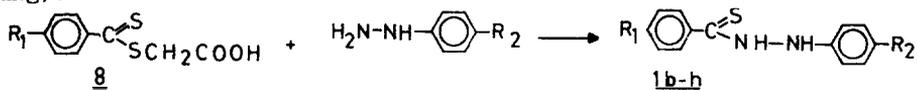
+) gemessen in 8.03 n CF₃COOD(60°)

Bei den NMR-Daten von 7 fällt die extrem niedrige Lage des Signals für das acide Proton bei ca. -3τ (CDCl₃) auf, ein in dieser Stärke bei heterocyclischen Oniumsalzen bisher nicht beobachtetes Phänomen. In polaren Lösungsmitteln (DMSO-d₆, CD₃NO₂, CF₃COOD) wird das Signal des aciden Protons - offenbar durch Ionen-Dipol Assoziation - nach höheren Feldern verschoben.

Der H/D-Austausch - eine basenkatalysierte Reaktion - wird bei 7 erst in stark saurer Lösung genügend verlangsamt und damit zeitlich verfolgbare. Das unsubstituierte 7 ($R_1=R_2=H$) zeigt in 8.03 m CF_3COOD eine Halbwertszeit von 17 Min. ($75^\circ C$), die 4-p-nitro-substituierte Verbindung 7d eine Halbwertszeit von 0.6 Min.

Über die H/D-Austauschgeschwindigkeit von 7 in Abhängigkeit von Art und Stellung der Substituenten wird in Kürze berichtet.

Die substituierten Thiohydrazine 1b-h wurden in Analogie zur unsubstituierten Verbindung (9) aus den entsprechenden Carboxymethyldithiobenzoessäureestern 8 und Arylhydrazinen in Ausbeuten von 58-87% dargestellt (im Falle $R_2=NO_2$ unter Kühlung).



Die neuen Vertreter 1c-h sind durch NMR- und IR-Spektren sowie CHNS-Analysen gesichert. Schmp.: 1c, 88° ; 1d, $175-176^\circ Z$; 1e, 94° ; 1f, 87° ; 1g, 97° ; 1h, 160° .

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

- 1) R.A.Olofson, L.R. Thompson und J.S.Michelman, J.Amer.chem. Soc. 86 1865(1964).
- 2) P. Haake und W.P. Miller, J. Amer.chem.Soc. 85 4044 (1963).
- 3) G. Scherowsky, Liebigs Ann.Chem. 739 45-55 (1970).
- 4) Vergleiche die Steigerung der H/D Austauschgeschwindigkeit von Tetrazoliumsalzen gegenüber der von Imidazoliumsalzen (1).
- 5) R.A.Olofson u. J.M.Landesberg, J.Amer.chem.Soc. 88 4264 (1966).
- 6) erscheint in Kürze
- 7) R. Huisgen, R.Grashey, M. Seidel, H. Kupfer u. R.Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 658 169-180 (1962).
- 8) Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.
- 9) B. Holmberg, Arkiv för Kemi 7 519 (1954).