

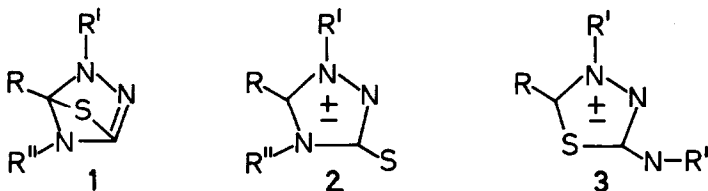
ZUR SYNTHESE MESOIONISCHER 1.2.4-TRIAZOL-3-THIONE 1)

Rudolf Grashey, Margit Baumann und Rainer Hamprecht

Institut für Organische Chemie der Universität München

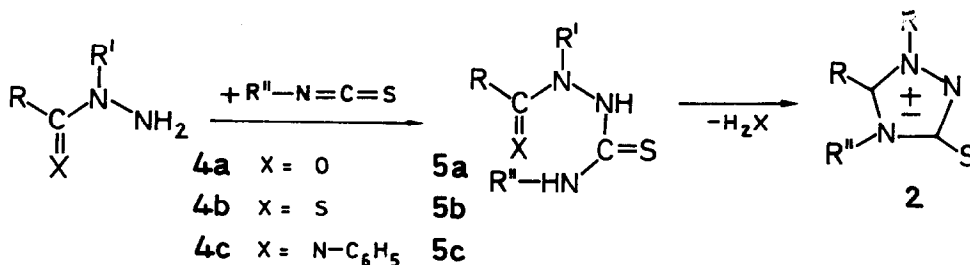
(Received in Germany 8 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

Mesoionische 1.2.4-Triazol-3-thione 2 zählen zu den am längsten bekannten mesoionischen Heterocyclen. Mit hübschen Synthesen erschloss M. BUSCH 2) um die Jahrhundertwende eine besonders interessante Substanzklasse. Die Revision des klassischen Formelbildes 1 3) erforderte eine Entscheidung zwischen den Alternativen 2 und 3. Eine Klärung dieser Strukturfrage im Sinne der Formulierung 2 gelang erst in den letzten Jahren 2b). Wir berichten im folgenden



über einige unserer Versuche zur Darstellung der Triazolthione 2.

Zu den variationsfähigsten Synthesen zählt die Umsetzung der Hydrazin-Derivate 4 mit Isothiocyanaten. Über die Reaktion von 4a mit Senfölen wurde bereits von K.T. POTTS 4) kurz berichtet. Einfache Durchführbarkeit und hohe Ausbeuten sind für diese Reaktionsfolge typisch. Tab. 1 bringt einige Beispiele aus einem grösseren Versuchsmaterial. 5a kann prinzipiell isoliert werden; die Ausbeuten der Tab. beziehen sich auf die Gesamtreaktion.



Weniger einheitlich verläuft die Umsetzung der Thiohydrazide 4b mit Iso-

thiocyanaten (Tab. 1). Über die kurzlebigen Thioacyl-thiosemicarbazide 5b führt die Hauptreaktion wiederum zu 2; unter Eliminierung von R"-NH₂ kommt es gelegentlich, wie von anderen Autoren ^{5,6)} gleichfalls beobachtet, auch zur Bildung bescheidener Mengen der Thiadiazolthione 6.

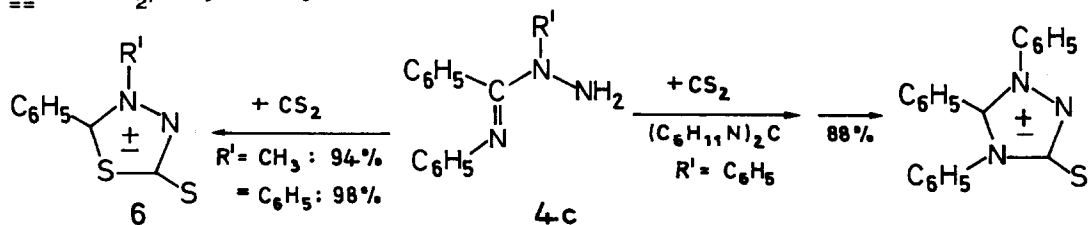
Eine Eliminierung von Anilin beobachtet man (Tab. 1) auch bei der Einwirkung von Senfölen auf Diphenyl-benzamidrazon 4c (R = R' = C₆H₅). Die Reaktion erfolgt schon bei Raumtemp. sehr rasch, eine Isolierung von 5c war nicht möglich.

Tab. 1: Mesoionische 1.2.4-Triazolthione 2 (R = C₆H₅) aus Hydrazinderivaten 4 (R = C₆H₅) und Senfölen.

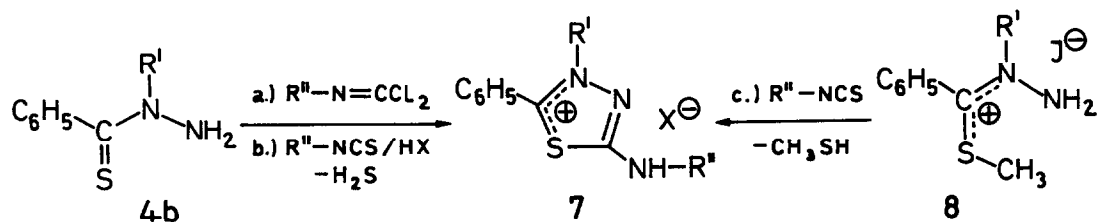
Ausgangs- komp.	R'	R"	Gesamt- ausb., %
<u>4a</u>	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	68
<u>4a</u>	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	73
<u>4b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	59 (+ 14 % <u>6</u>)
<u>4a</u>	CH ₃	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	86
<u>4a</u>	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	91
<u>4b</u>	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	80
<u>4a</u>			95
<u>4b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	78
<u>4c</u>			82
<u>4a</u>			91
<u>4c</u>	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	95
<u>4a</u>			93
<u>4b</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	86 (+ 13 % <u>6</u>)
<u>4c</u>			93
<u>4a</u>			81
<u>4b</u>	C ₆ H ₅	p-NO ₂ C ₆ H ₄	72
<u>4c</u>			85

Während wir wie BUSCH ²⁾ und POTTS ⁴⁾ aus Benzamidrazonen 4c und Thiophos-

gen/Triäthylamin die Triazolthione 2 erhielten, gelangt man bei der Umsetzung von 4c mit CS_2 unter Austritt von Anilin zu den Thiadiazolthionen 6. Über analoge Befunde wurde kürzlich auch von LAZARIS ⁵⁾ berichtet. Dagegen liefert 4c mit CS_2 /Dicyclohexyl-carbodiimid das Triazolthion in hoher Ausbeute.



Sehr leicht sind Triazolthione 2 auch aus den 2-Amino-1.3.4-thiadiazoliumsalzen 7 zugänglich. Zu 7 kamen wir durch Reaktion von a.) Thiohydraziden 4b mit Isonitril-dichloriden; b.) 4b mit Isothiocyanaten/ H^+ und c.) (geringere Ergiebigkeit) Methylthio-hydrazoniumsalzen 8 mit Senfölen (Tab. 2). Schliesslich ging 7 ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) auch aus der von BUSCH ⁷⁾ in anderer Weise gedeuteten Kondensation von 1.4-Diphenyl-thiosemicarbazid mit Benzaldehyd/ HCl in 76-proz. Ausbeute hervor.



Die mit Basen glatt verlaufende Überführung von 7 in 2 lässt sich nach Deprotonierung zu 3 wohl am besten mit einem Angriff des Nucleophils in Stellung 5, gefolgt von Ringöffnung und Recyclisierung deuten. Ob 3 auch bei der Cyclisierung von 5 als kurzlebige Zwischenstufe durchlaufen wird, sei dahingestellt. W.D. OLLIS ⁸⁾ berichtete jüngst gleichfalls über die Reaktionsfolge 4b \rightarrow 7 \rightarrow 3 (in Form roter Öle isoliert) \rightarrow 2.

Ausbeuten von 70-90% an 2 liefert auch die Umsetzung 3-subst. Dithiocarbaminsäure-methylester mit Imidchloriden/Triäthylamin unter Eliminierung von Methanthiol. Die früher problematische Unterscheidung 2/3 liess sich leicht durch reduktiven Abbau mit RANEY-Nickel in siedendem Äthanol lösen: Die Bildung N.N'-subst. Amidine in Ausbeuten um 75% beweist das Vorliegen des Tri-

azolthion-Ringgerüsts und damit die Formulierung 2.

Tab. 2: Mesoionische 1.2.4-Triazolthione 2 über 2-Amino-1.3.4-thiadiazolium-salze 7

R'	R"	Synthese von <u>7</u>			Umlagerung zu <u>2</u>	
		X	Meth.	Ausb. (%)	Base	Ausb. (%)
CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	a	93	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	94
		Cl	b	67		
		CH ₃ CO ₂	b	93	N(C ₂ H ₅) ₃	79
		J	c	63	OH ⁻	95
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	Cl	a	78		
		J	c	38	OH ⁻	100
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	a	65		
		Cl	c	40	N(C ₂ H ₅) ₃	89

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

LITERATUR

- 1) Vorgetragen im org.-chem. Kolloquium der Univ. Karlsruhe, 20.6.70.
- 2) Lit. bei: a.) W. Baker und W.D. Ollis, *Quart. Reviews* 11, 15 (1957);
b.) M. Ohta und H. Kato, "Sydnones and Other Mesoionic Compounds" in J.P. Snyder, "Nonbenzenoid Aromatics, I", Academic Press, 1969.
- 3) A. Schönberg, *J.chem.Soc.* 1938, 824.
- 4) K.T. Potts, S.K. Roy und D.P. Jones, *J. Heterocycl. Chem.* 2, 105 (1965); *J.Org.Chem.* 32, 2245 (1967).
- 5) A.Y. Lazaris, *Zh.Org.Khim.* 6, 2342 (1970); *Chem.Abstr.* 74, 42317 (1971).
- 6) P. Thieme, M. Patsch und H. König, Hauptlab. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik AG; Privatmitteilung.
- 7) M. Busch und H. Ridder, *Ber.dtsch.chem.Ges.* 30, 849 (1897).
- 8) W.D. Ollis und C.A. Ramsden, *Chem. Communications* 1971, 1222.