

MESOIONISCHE 1.3.4-THIADIAZOL-2-IMINE ¹⁾ UND 1.3.4-OXADIAZOL-2-IMINE

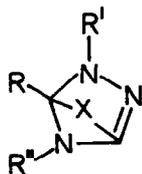
Rudolf Grashey, Rainer Hamprecht ²⁾, Nikolaus Keramaris

und Margit Baumann

Institut für Organische Chemie der Universität München

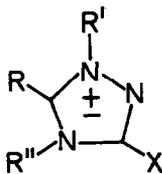
(Received in Germany 8 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

Die von M. BUSCH ³⁾ als Endothio-1, bzw. Endoxy-triazoline 2 formulierten Heterocyclen wurden als mesoionische Triazol-Abkömmlinge 3 bzw. 4 erkannt ^{3b,4)}. Die isomeren Thia- und Oxadiazol-imine 5, 6 blieben dagegen bis in die jüngste Zeit unbekannt.



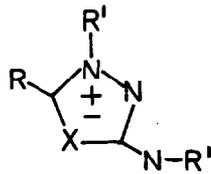
1: X = S

2: X = O



3: X = S

4: X = O

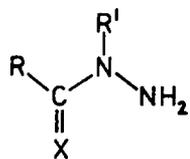


5: X = S

6: X = O

Während die Hydrazin-Abkömmlinge 7 mit Alkyl- und Arylsenfölen über 8 in Triazolthione 3 übergehen ⁴⁾, erhielten wir mit Acyl- ⁵⁾ und Arylsulfonyl-isothiocyanaten stabile, kristalline Thiadiazolimine 5. 8B wurde in Substanz isoliert und thermisch cyclisiert, bei 8A und 8C trat der Ringschluss unter Eliminierung von H₂X spontan ein. Gleichfalls zu 5-Derivaten führte die Deprotonierung von 9, aus 7A und Acyl- oder Arylsulfonyl-isocyanid-dichloriden bereitet. In ganz entsprechender Weise erhielt OLLIS ⁶⁾ jüngst die ersten Thiadiazolimine 5 (R = C₆H₅; R' = CH₃; R'' = C₆H₅, pCH₃-C₆H₄, pCl-C₆H₄) als labile, rote Öle. Tabelle 1 unterrichtet über unsere Resultate.

Die Protonierung der 5-Abkömmlinge führt in ausgezeichneten Ausbeuten zu den Thiadiazoliumsalzen 9. Während 9 (R'' = C₆H₅-CO) die erwartete Säureamid-Absorption bei etwa 1660/cm zeigt, bedingt eine stark bathochrome Verschiebung bei 5b - 5d ein scheinbar völliges Fehlen der C=O-Absorption. Entsprechendes Verhalten zeigen verschiedene analoge Systeme ⁷⁾.



7A X= S 8A
7B X= O 8B
7C X= N-C₆H₅ 8C

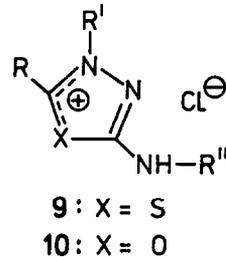
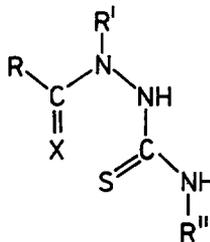
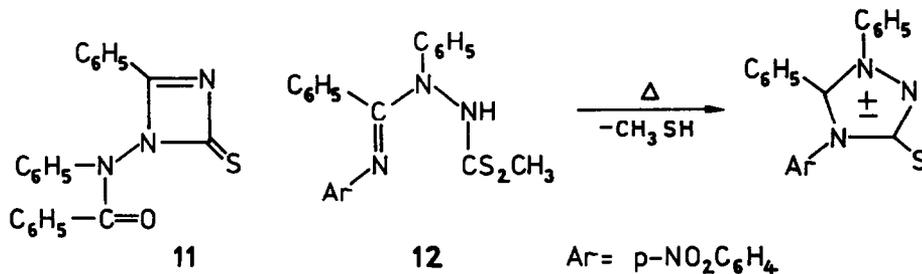


Tabelle 1: Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolimine 5

| R | R' | R'' | Zw.-Stufe | | Thiadiazolimin <u>5</u> | | |
|---|-------------------------------|--|-----------|----|-------------------------|----|-------------|
| | | | Nr. | % | Nr. | % | Schmp., °C |
| CH ₃ | C ₆ H ₅ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | <u>8A</u> | 93 | <u>5a</u> | 66 | 199-200 |
| C ₆ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ -CO | <u>8A</u> | 98 | <u>5b</u> | 94 | 269-270 |
| | | | <u>8B</u> | - | | | |
| | | | <u>9</u> | 90 | | | |
| o-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -CO | <u>8A</u> | 74 | <u>5c</u> | 83 | 241-242 |
| | | | <u>8B</u> | - | <u>5d</u> | 87 | 217-218 |
| | | | <u>8C</u> | - | | | |
| <u>9</u> | 68 | | | | | | |
| C ₆ H ₅ | CH ₃ | C ₆ H ₅ -SO ₂ | <u>8B</u> | - | <u>5e</u> | 91 | 168-169 |
| | | | <u>9</u> | 87 | | | |
| | | | <u>8B</u> | - | | | |
| C ₆ H ₅ | CH ₃ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | <u>8B</u> | - | <u>5f</u> | 97 | 183-184 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -SO ₂ | <u>8B</u> | - | <u>5g</u> | 78 | 191-192 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | <u>8B</u> | - | <u>5h</u> | 90 | 200-201 |
| C ₆ H ₅ | CH ₃ | p-NO ₂ C ₆ H ₄ | <u>9</u> | 87 | <u>5i</u> | 78 | 174-175 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | p-NO ₂ C ₆ H ₄ | <u>9</u> | 75 | <u>5k</u> | 80 | 209-210 (Z) |

Das bereits 1925 von E. FROMM und A. TRNKA ⁸⁾ aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid und Benzoylchlorid/OH⁻ erhaltene "Anhydro-dibenzoyl-phenylthiosemicarbazid" 11 erwies sich als Thiadiazoliumsalz 9 (R = R' = C₆H₅; R'' = C₆H₅-CO). Die Reaktionsfolge kann verallgemeinert werden.



Die aus 9 zugänglichen Thiadiazol-p-nitroanile 5i und 5k gehen beim Erwärmen in Lösung, besonders glatt in Gegenwart katalytischer Mengen Amin, in die isomeren Triazolthione 3 über. Die Reaktion von N-(p-Nitrophenyl)-benzimidchlorid mit 3-Phenyl-dithiocarbaminsäuremethylester/NEt₃ zum Amidrazon 12, gefolgt von thermischer Cyclisierung, erlaubte die eindeutige Synthese eines derartigen Triazolthions.

Zu bemerkenswert stabilen Oxadiazol-iminen 6 gelangten wir (über 10) durch Reaktion von 7B mit Aryl- und Alkylsulfonyl-isocyanid-dichloriden/K₂CO₃ (Tabelle 2). Die ersten 6-Abkömmlinge (R = C₆H₅; R' = CH₃; R'' = C₆H₅, pCH₃-C₆H₄, pCl-C₆H₄) wurden jüngst von OLLIS ⁹⁾ durch Deprotonierung der entsprechenden Oxadiazoliumsals 10 mit Diazomethan erhalten.

Tabelle 2: Mesoionische 1.3.4-Oxadiazol-2-imine 6

| Nr. | R | R' | R'' | Ausb. (%) | Schmp., °C (Zers.) |
|-----------|---|-------------------------------|--|-----------|--------------------|
| <u>6a</u> | (CH ₃) ₂ N | CH ₃ | C ₆ H ₅ -SO ₂ | 39 | 151-152 |
| <u>6b</u> | (CH ₃) ₂ N | CH ₃ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | 92 | 152-153 |
| <u>6c</u> | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | 27 | 228-229 |
| <u>6d</u> | p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ | CH ₃ | C ₆ H ₅ -SO ₂ | 53 | 281-282 |
| <u>6e</u> | p-(CH ₃) ₃ N-C ₆ H ₄ | CH ₃ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | 85 | 253-255 |
| <u>6f</u> | p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | CH ₃ -SO ₂ | 76 | 240-241 |
| <u>6g</u> | p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -SO ₂ | 97 | 245-247 |
| <u>6h</u> | p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | 94 | 241-243 |
| <u>6i</u> | p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -SO ₂ | 20 | 249-250 |
| <u>6k</u> | p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ -SO ₂ | 86 | 253-255 |

Zur konstitutionellen Sicherung überführten wir 6g mit RANEY-Nickel/Äthanol in p-Dimethylaminobenzanilid (84%). Die reduktive Ringöffnung von 6g mit NaBH₄, gefolgt von Protonierung mit HCl, lieferte 90% 1-Methyl-1-(p-dimethylamino-benzyloxy)-4-tosyl-semicarbazid.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Köln, 9.4.70, sowie im Org.-chem. Kolloquium der Univ. Karlsruhe, 20.6.70.
- 2) Aus der Dissertation R. Hamprecht, Univ. München, 1971.
- 3) 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.
- 4) R. Grashey, M. Baumann und R. Hamprecht, Tetrahedron Letters 1972 vorstehend.
- 5) Diese Reaktionsfolge wurde (Privatmitt.) auch von P. Thieme, M. Patsch und H. König, Hauptlab. der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, studiert.
- 6) W.D. Ollis und C.A. Ramsden, Chem. Communications 1971, 1222.
- 7) Mesoionische Pyrido(2.1-b)- und Isochinolino(1.2-b)thiazol-acylimine: H. Kato und M. Ohta, Bull.chem.Soc. Japan 39, 1253 (1966); Mesoionische Thiazol-acylimine: T. Shiba und H. Kato, Bull.chem.Soc. Japan 44, 1864 (1966); R. Grashey, E. Jänchen und M. Baumann, unveröffentlichte Versuche.
- 8) E. Fromm und A. Trnka, Liebigs Ann.Chem. 442, 150 (1925).
- 9) W.D. Ollis und C.A. Ramsden, Chem. Communications 1971, 1223.