

MESOIONISCHE 1.3.4-THIADIAZOL-2-IMINE <sup>1)</sup> UND 1.3.4-OXADIAZOL-2-IMINE

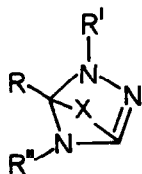
Rudolf Grashey, Rainer Hamprecht <sup>2)</sup>, Nikolaus Keramaris

und Margit Baumann

Institut für Organische Chemie der Universität München

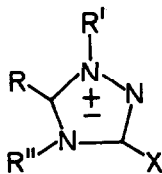
(Received in Germany 8 June 1972; received in UK for publication 12 June 1972)

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



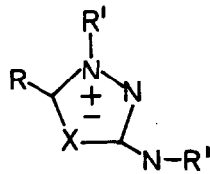
1: X = S

2: X = O



3: X = S

4: X = O

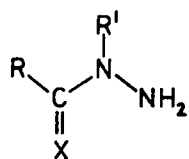


5: X = S

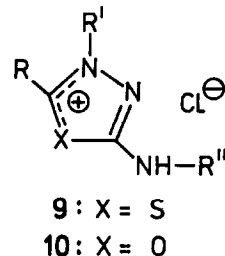
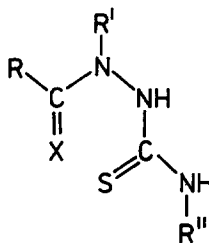
6: X = O

Während die Hydrazin-Abkömmlinge 7 mit Alkyl- und Arylsenfölen über 8 in Triazolthione 3 übergehen <sup>4)</sup>, erhielten wir mit Acyl- <sup>5)</sup> 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 H<sub>2</sub>X 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 <sup>6)</sup> jüngst die ersten Thiadiazolimine 5 (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>; R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, pCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, pCl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 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'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-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 <sup>7)</sup>.



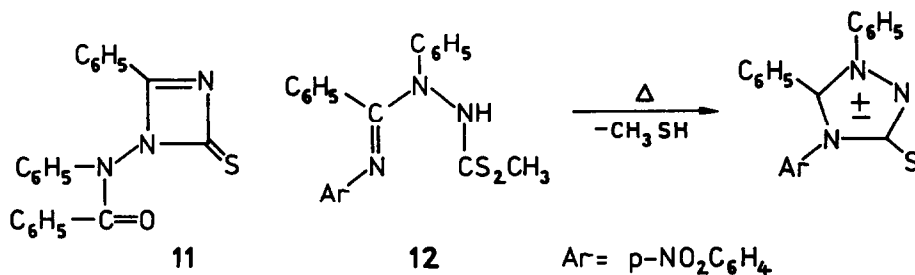
7A X= S            8A  
7B X= O            8B  
7C X= N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>    8C



**Tabelle 1:** Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolimine 5

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

Das bereits 1925 von E. FROMM und A. TRNKA <sup>8)</sup> aus 1-Phenyl-thiosemicarbazid und Benzoylchlorid/OH<sup>-</sup> erhaltene "Anhydro-dibenzoyl-phenylthiosemicarbazid" 11 erwies sich als Thiadiazoliumsalz 9 (R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-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/NEt<sub>3</sub> zum Amidrazon 12, gefolgt von thermischer Cyclisierung, erlaubte die eindeutige Synthese eines derartigen Triazolthions.

Zu bemerkenswert stabilen Oxadiazol-imininen 6 gelangten wir (über 10) durch Reaktion von 7B mit Aryl- und Alkylsulfonyl-isocyanid-dichloriden/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Tabelle 2). Die ersten 6-Abkömmlinge (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>; R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, pCH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, pCl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) wurden jüngst von OLLIS <sup>9)</sup> 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub>	39	151-152
<u>6b</u>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	92	152-153
<u>6c</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	27	228-229
<u>6d</u>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub>	53	281-282
<u>6e</u>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	85	253-255
<u>6f</u>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -SO <sub>2</sub>	76	240-241
<u>6g</u>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub>	97	245-247
<u>6h</u>	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	94	241-243
<u>6i</u>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub>	20	249-250
<u>6k</u>	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	86	253-255

Zur konstitutionellen Sicherung überführten wir 6g mit RANEY-Nickel/Äthanol in p-Dimethylaminobenzanilid (84%). Die reduktive Ringöffnung von 6g mit NaBH<sub>4</sub>, gefolgt von Protonierung mit HCl, lieferte 90% 1-Methyl-1-(p-dimethylamino-benzy<sup>1</sup>)-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.