

EIN EINFACHER ZUGANG ZU 1,3-THIAZINIUM-SALZEN ¹

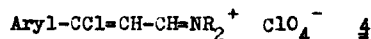
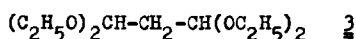
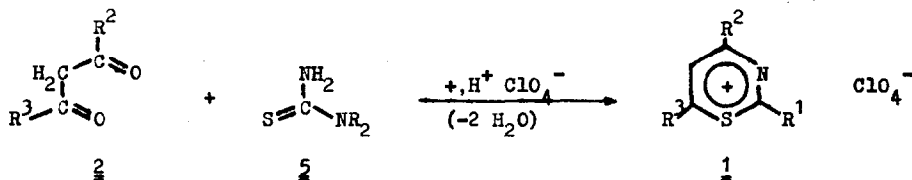
Horst Hartmann

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

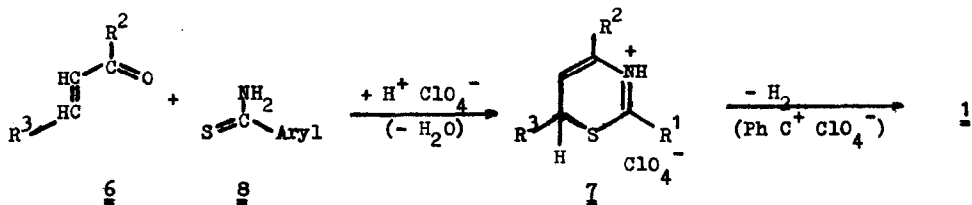
(Received in Germany 31 July 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

1,3-Thiaziniumsalze (Azathiapyryliumsalze) 1 sind bisher nahezu unbekannt. Einige wenige Vertreter wurden von R.R. Schmidt aus 1,3-Oxaziniumsalzen durch Umsetzung mit Alkalisulfid und nachfolgende saure Cyclisierung der gebildeten Additionsprodukte synthetisiert ¹.

Für die Herstellung der 1,3-Thiaziniumsalze 1 fanden wir nun zwei einfache Darstellungsmöglichkeiten. Die erste Möglichkeit (Variante A) besteht in der Umsetzung von β -Dicarbonylverbindungen 2 bzw. funktionellen Analoga, wie z.B. 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan 3 oder β -Chlorvinyl-methinimmoniumsalzen 4 ², mit prim. Thioamiden unter sauren Bedingungen. Die Reaktion gelingt glatt bei Einsatz N,N-disubstituierter Thioharnstoffe 5 und führt zu 2-Dialkylamino-1,3-thiaziniumsalzen ($R^1 = NR_2$).



Die zweite Möglichkeit zur Darstellung der 1 (Variante B) besteht in der Umsetzung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen 6 mit Thioamiden in Eisessig/ $HClO_4$ und nachfolgende Dehydrierung der primär entstehenden 3,6-Dihydro-1,3-thiaziniumsalze 7 mittels Tritylperchlorat in Acetanhydrid. Diese Reaktion gelingt besonders glatt bei der Umsetzung aromatischer Thioamide 8 mit Chalkonen und führt in diesem Falle zu arylsubstituierten 1,3-Thiaziniumsalzen ($R^1 = Aryl$).



Einige der bisher so dargestellten 1,3-Thiazinium-perchlorate 1 sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	Variante/ Ausgangsverb.	Fp. [°C]	λ _{max} (log ε) ^a
<u>1a</u>	N(CH ₃) ₂	H	H	<u>A</u> <u>3</u>	138-143	368 (3,68)
<u>1b</u>	Morpholino	H	H	<u>A</u> <u>3</u>	173-176	379 (3,48)
<u>1c</u>	Morpholino	CH ₃	CH ₃	<u>A</u> <u>2</u>	135-138	365 (3,71)
<u>1d</u>	N(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	<u>A</u> <u>4</u>	185-186	403 (4,04)
<u>1e</u>	Morpholino	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	<u>A</u> <u>4</u>	205-207	421 (4,09)
<u>1f</u>	Morpholino	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	<u>A</u> <u>4</u>	224-226	451 (4,37)
<u>1g</u>	Morpholino	H	p-CH ₃ S-C ₆ H ₄	<u>A</u> <u>4</u>	257-259	474 (4,39)
<u>1h</u>	Morpholino	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CH=CH	<u>A</u> <u>4</u>	257-262	528 (4,52)
<u>1i</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>B</u> <u>7</u> ^b	293-295 ^c	434 (4,46)
<u>1j</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>B</u> <u>7</u> ^d	220-222	487 (4,87)
<u>1k</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	<u>B</u> <u>7</u> ^e	208-211	487 (4,13)

^a gemessen in Methylenchlorid.

^b 2,4,6-Triphenyl-3,6-dihydro-1,3-thiazinium-perchlorat, Fp. 198-200 °C.

^c Lit.-Fp. 280-282 °C (1)

^d 2-p-Methoxyphenyl-4,6-diphenyl-3,6-dihydro-1,3-thiazinium-perchlorat, Fp. 215-217 °C.

^e 2-Phenyl-4-methyl-6-p-methoxyphenyl-3,6-dihydro-1,3-thiazinium-perchlorat, Fp. 147-148 °C.

Als typischer Vertreter der 1,3-Thiaziniumsalze besitzt Verbindung 1b zB. folgende Werte der Protonenverschiebung (gemessen in CF₃COOH, δ-Skala): H4 9,13 ppm, H5 7,57 ppm und H6 8,81 ppm. Damit bestätigen die spektroskopischen Daten - neben den analytischen Werten ³ - die Struktur der hier beschriebenen 1,3-Thiaziniumsalze.

In chemischer Hinsicht verhalten sich die 1,3-Thiaziniumsalze wie analoge kationische Heteroaromaten ³.

LITERATUR

(*) 18. Mitt. über Heterocyclische Farbstoffe und Vorstufen.

(1) R.R. Schmidt u. D. Schwille; Chem. Ber. 102, 269 (1969).

(2) A. Holý, J. Krupička u. Z. Arnold; Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 4127 (1965).

(3) H. Hartmann; unveröffentlichte Ergebnisse.