

## RINGVERENGUNG BEI 6H-1.3.4-THIADIAZINEN<sup>1)</sup>

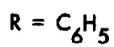
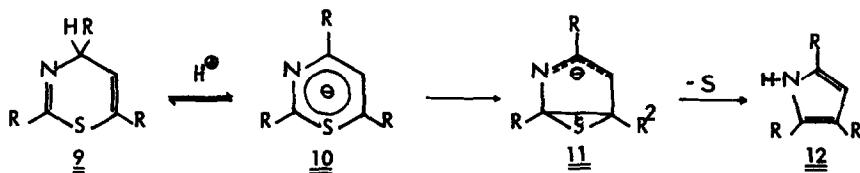
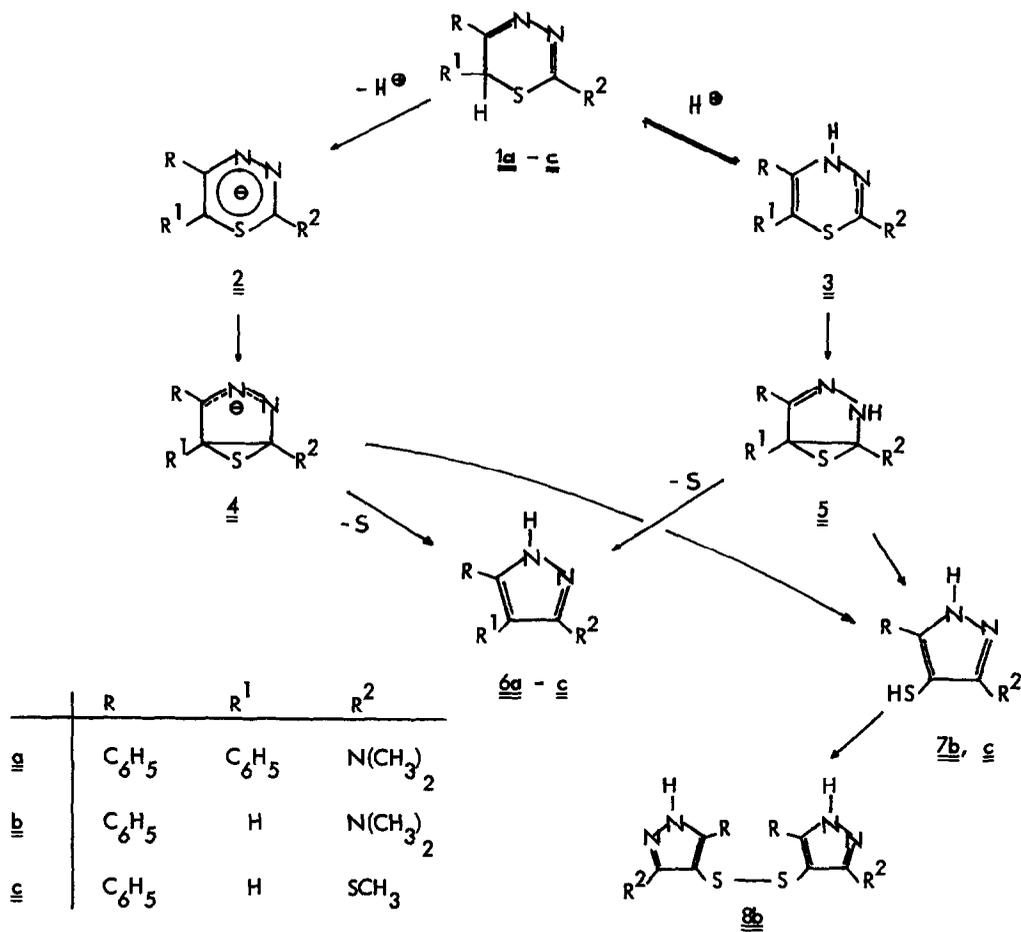
Richard R. Schmidt\* und Helga Huth

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung  
der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

(Received in Germany 6 November 1974; received in UK for publication 25 November 1974)

Die von Beyer et al.<sup>2,3)</sup> beobachtete Ringverengung bei 6H-1.3.4-Thiadiazinen 1 ist säurekatalysiert und bedarf im allgemeinen erhöhter Reaktionstemperatur. Dabei werden beispielsweise aus 1a, b die schwefelfreien Pyrazole 6a, b und aus 1c das 4-Mercaptopyrazol 7c erhalten.

Die 6H-1.3.4-Thiadiazine 1 sollten zur Bildung der anionischen heterocyclischen  $8\tilde{\pi}$ -Systeme 2 geeignet sein. Solche Systeme sind im allgemeinen besonders reaktiv und liefern vielseitige Folgereaktionen<sup>4)</sup>. So führt beim 4H-1.3-Thiazin 9 ( $R = C_6H_5$ ) die Anionbildung bereits bei  $-78^\circ C$  unter Verlust von Schwefel quantitativ zum Pyrrol 12; dabei gelang es bei weiterer Absenkung der Reaktionstemperatur die Bildung des Thiazinaniums 10 durch Deuterierung nachzuweisen<sup>5)</sup>. 10 entsteht in einer vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion; die nachfolgende Valenzisomerisierung zum Thia- $\sigma$ -homopyrrolanion 11 bzw. die Schwefelabspaltung erfordern eine höhere Aktivierungsenergie. Eine ähnliche Schwefeleliminierung wurde auch bei 4H-3.1-Benzothiazinen beobachtet<sup>6)</sup>. Das 6H-1.3.4-Thiadiazin 1a konnte unter der Einwirkung von n-Butyllithium in absol. THF bereits bei  $-80^\circ$  quantitativ in das unter Säureeinwirkung bei höherer Temperatur zugängliche Pyrazol 6a<sup>7)</sup> übergeführt werden. Versuche, das entsprechende Thiadiazinanium 2a durch Deuterierung nachzuweisen, waren erfolglos. So konnte bei Temperaturen bis  $-120^\circ$  eine starke Herabsetzung



der Pyrazolbildungsgeschwindigkeit beobachtet werden, in zurückgewonnenem Ausgangsprodukt war jedoch bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes mit Methanol-O-d NMR-spektroskopisch keine Deuterierung festzustellen. Daraus folgt, daß im Vergleich mit den 1,3-Thiazinen das zusätzliche Stickstoffatom in Position 4 das  $8\pi$ -Anion-System nicht stabilisiert, obwohl MO-Berechnungen des 1,3-Thiazinaniums diesem Zentrum eine große partielle negative Ladung zuweisen<sup>5)</sup> Die Anionbildung ist geschwindigkeitsbestimmend, die Valenzisomerisierung zu 4 und die Schwefelabspaltung unter Bildung von 6 schließen sich rasch an<sup>8)</sup>

Wie bei der säurekatalysierten Ringverengung der 6H-1,3,4-Thiadiazine 1, wird auch bei der Ringverengung unter der Einwirkung von Basen ein großer Substituenteneinfluß beobachtet. So konnte mit den 6-unsubstituierten 6H-1,3,4-Thiadiazinen 1b und 1c, die unter Säureeinwirkung nur unter energischeren Bedingungen reagieren, ein gutes Reaktionsergebnis mit n-Butyllithium in Benzol bei Raumtemperatur erzielt werden; dabei wurden die entsprechenden Pyrazole 6b (55 %)<sup>7)</sup> und 6c (60 %)<sup>7)</sup> erhalten. Bei tieferer Temperatur (-110°C) wurde aus 1b mit Lithiumdiisopropylamid in absol. THF neben 6b auch die Mercaptoverbindung 7b gebildet, die bei der Aufarbeitung in Anwesenheit von Luftsauerstoff in das Disulfid 8b (22 %)<sup>7)</sup> überging.

Die unterschiedlichen Bedingungen bei der Überführung der Thiadiazine 1 in die Pyrazole 6 bzw. 7 unter der Einwirkung von Säuren und Basen zeigen, daß die Thiadiazin-Anionen 2 recht energiereiche cyclische  $8\pi$ -Systeme sind, die die Valenzisomerisierung und Schwefelabspaltung fördern

Für die säurekatalysierte Ringverengung ist ein analoger Reaktionsablauf anzunehmen: durch Einwirkung von Protonen entstehen im Gleichgewicht die energiereicheren 4H-1,3,4-Thiadiazine 3; durch Valenzisomerisierung gehen diese cyclischen  $8\pi$ -Systeme in die Thia- $\sigma$ -homopyrazole 5 über<sup>9)</sup>, die unter Schwefeleliminierung bzw. Episulfidringöffnung die Pyrazole 6 bzw. 7 bilden. Der bei diesem Mechanismus erwartete, vorgelagerte Deuteriumaustausch der Protonen in Position 6 wurde bei 1b und 1c unter folgenden Bedingungen beobachtet: 1 mmol 1b bzw. 1c in 4 ml THF + 2 ml 0.2 mol  $D_2SO_4$ , Raumtemp., 3 Stdn.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- 1) Heterocyclische  $8\pi$ -Systeme, 7 Mitteil. - 6 Mitteil. s. I c <sup>8)</sup>
- 2) H. Beyer, Z. f. Chem 9, 361 (1969) und dort zit. Lit.
- 3) H. Beyer, H. Honeck u. L. Reichelt, Liebigs Ann. Chem. 741, 45 (1970)
- 4) R. R. Schmidt, Angew. Chem 83, 622 (1971), Vortrag Chemiesozientagung, Stuttgart, April 1974; R. R. Schmidt, W. J. W. Mayer u. H. U. Wagner, Liebigs Ann. Chem 1973, 2010 und dort zit. Lit.
- 5) R. R. Schmidt u. M. Dimmler, Chem. Ber. im Druck; M. Dimmler, Dissertation Universität Stuttgart 1974
- 6) D. Lednicher u. D. E. Emmert, J. Heterocycl. Chem 8, 903 (1971)
- 7) Die Strukturen der Verbindungen 6a, 6b und 8b wurden durch unabhängige Synthese nach I. c. <sup>3)</sup> gesichert 6c wurde als Hydrochlorid mit einer nach J. Sandstrom, Acta Chem. Scand 16, 1175 (1962) erhaltenen Probe identifiziert.
- 8) Über das andersartige Verhalten von Thio-Pyrananionen s. R. R. Schmidt u. U. Burkert, Tetrahedron Lett 1973, 4355
- 9) Möglicherweise valenzisomerisiert protoniertes 3