

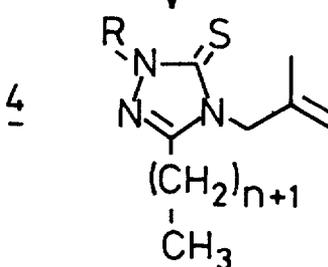
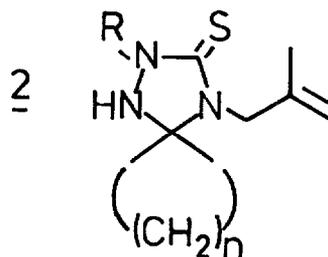
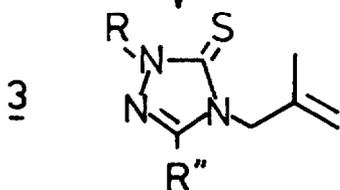
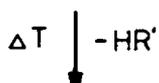
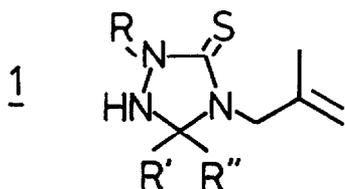
NEUE TRIAZOLINTHIONE DURCH KOHLENWASSERSTOFF-ELIMINIERUNG AUS TETRASUBSTITUIERTEN TRIAZOLIDINTHIONEN

K. Schulze<sup>+</sup>, C. Richter, R. Ludwig

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität DDR-7010 Leipzig

Abstract. New 1,2,4-triazolinethiones are synthesized from tetrasubstituted triazolidinethiones by elimination of hydrocarbons or by ring opening reactions of appropriate spiro compounds.

Bei der Reaktion von 2-Aryl(bzw. 2-Methyl)-4-methallyl-thiosemicarbaziden mit aliphatischen und aromatischen Ketonen entstehen chemoselektiv ausschließlich die 2,4,5,5-tetrasubstituierten 1,2,4-Triazolidin-3-thione 1. Cyclische Ketone liefern die entsprechenden Spiroverbindungen 2. Thiosemicarbazone, wie sie aus den gleichen Thiosemicarbaziden mit Aldehyden gebildet werden, konnten ebenso wenig nachgewiesen werden, wie die Alternativ-Heterocyklen, die 1,3,4-Thiadiazolidin-3-imine [1].



$n = 2, 3, 4, 5, 9$

R'	R''
Me	Me
Et	Me
Me	Ph
i-Pr	Me
t-Bu	Me

Wir haben nun gefunden, daß sich weder die Triazolidine 1 noch die entsprechenden Spiroverbindungen 2 durch thermische Dimroth-Umlagerung in die 1,3,4-Thiadiazolidine umlagern lassen. Beim kurzzeitigen Erhitzen der tetrasubstituierten Triazolidinthione 1 zur Schmelze (130-160 °C) oder in Decalin auf 150°C werden die Kohlenwasserstoffe R'H eliminiert und die trisubstituierten 1,2,4-Triazolin-3-thione 3 gebildet [2]. Unsymmetrisch 5,5-disubstituierte Triazolidinthione (R' ≠ R'') spalten ausschließlich den aliphatischen bzw. den stärker verzweigten Substituenten (R') ab [3]. Pinacon reagiert mit 4-Methallyl-2-(p-tolyl)-thiosemicarbazid nicht zum erwarteten Triazolidin 1 (R=p-tolyl, R'=t-Bu, R''=Me), unter den Reaktionsbedingungen (siedendes Ethanol) findet sofort Isobutanabspaltung zum Triazolin 3 (R=p-Tol., R''=Me) statt. Die 5,5-Spirotriazolidinthione 2 spalten beim Erhitzen auf 160 °C keine Kohlenwasserstoffe ab, unter Spaltung des cycloaliphatischen Spiroringes entstehen die zu 2 isomeren 5-alkylsubstituierten Triazolinthione 4. Ähnliche Kohlenwasserstoff-Eliminierungen wurden bisher an Benzimidazolinen sowie Benzothiazolinen [4] und Dihydro-Chinolinen [5] beobachtet. Jochims et al. [6] fanden die Abspaltung der Isopropylgruppe als 2-Brompropan beim Erhitzen eines 5-Isopropyl-5-phenyl-substituierten Triazolidins in Bromoform. Die Struktur der 1,2,4-Triazolin-3-thione 3 und 4 folgt aus den spektroskopischen Daten [7] sowie aus der unabhängigen Synthese des Triazolins 3 (R=p-Tol., R''=Ph) durch FeCl<sub>3</sub>-Oxidation des Benzaldehyd-4-methallyl-2-(p-tolyl)-thiosemicarbazons.

- [1] K. Schulze, C. Richter, K. Klatt, R. Ludwig, Z. Chem. 1988, 28, 288;  
K. Schulze, C. Richter, R. Faure, Acta crystallogr. Copenhagen im Druck
- [2] C. Richter, R. Ludwig, H. Schwesinger, K. Schulze, DDR-Patent 309204, 19.11.87
- [3] Das abgespaltene Methan, Ethan bzw. Propan wurde durch GC und MS nachgewiesen.
- [4] R.C. Elderfield, K.L. Burgess, J. Am. chem. Soc. 1960, 82, 1975 und dort zitierte Literatur
- [5] E.J. Zobian, W.S. Kelley, H.C. Dunathan, J. Org. Chem. 1964, 29, 584 und dort zitierte Literatur
- [6] A.Q. Hussein, A. Abu-Taha, J.C. Jochims, Chem. Ber. 1978, 111, 3750  
A.Q. Hussein, J.C. Jochims, Chem. Ber. 1979, 112, 1956
- [7] z.B.: 3 (R=p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R'=CH<sub>3</sub>): Fp = 89 °C; <sup>1</sup>H-NMR(δ in ppm): 1,72 (CH<sub>3</sub>-C=), 2,25 (CH<sub>3</sub>-), 2,28 (CH<sub>3</sub>-), 4,59 (-CH<sub>2</sub>-), 4,59 u. 4,89 (=CH<sub>2</sub>), 7,10-7,90 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); MS (70 eV): m/z = 259 (8, M<sup>+</sup>), 244 (13, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), 226 (13, M<sup>+</sup>-SH), 204 (25, M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>), 91 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 55 (63, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>)

(Received in Germany 20 February 1989)