

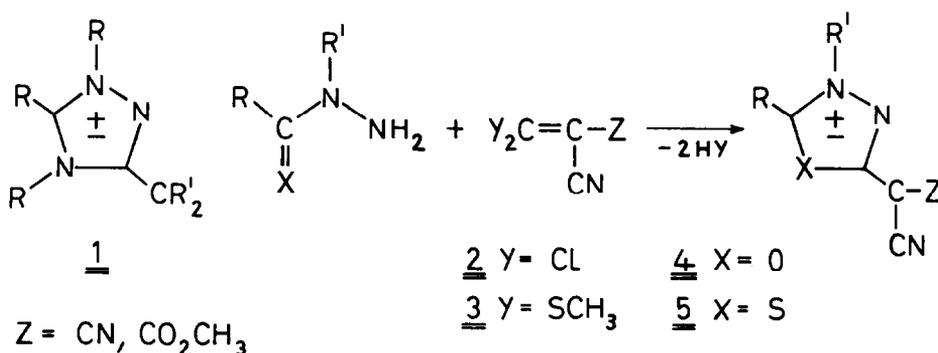
MESOIONISCHE 2-METHYLEN-1.3.4-OXADIAZOLE UND -THIADIAZOLE

Rudolf Grashey, Margit Baumann und Rainer Hamprecht

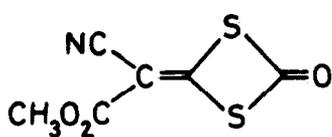
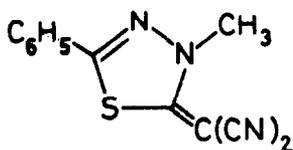
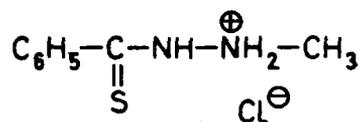
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 19 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

Bei den meisten mesoionischen Systemen ¹⁾ übernimmt ein Heteroelement die Rolle des exocyclischen Bindungspartners. Über mesoionische 3-Methylen-1.2.4-triazole 1 mit einer exocyclischen Kohlenstoff-Funktion haben wir vor einiger Zeit berichtet ²⁾. Die Umsetzung 2-subst. Carbonsäurehydrazide bzw. Thiohydrazide mit 3,3-Dichlor-acrylnitrilen 2 ³⁾, meist in Gegenwart von Triäthylamin oder K₂CO₃, liefert in befriedigenden bis guten Ausbeuten mesoionische 2-Methylen-1.3.4-oxadiazole 4 bzw. -thiadiazole 5. 2-Methyl-dithiocarbazinsäure-methylester und 2.4.4-Trimethyl-(thio)semicarbazid reagieren in der gleichen Weise. Direktes Erhitzen der Thiocarbonsäurehydrazide mit 3,3-Bis(methylthio)-acrylnitrilen 3 liefert nur geringe Ausbeuten an 5 (z.B. 26% 5b). 5b erhielt man in



48-proz. Ausbeute auch aus 2-Methyl-thiobenz-hydrazid und Cyano-methoxycarbonylthioketen (in situ aus dem Dithietanon 6 ⁴⁾ gewonnen) unter Eliminierung von H₂S. Die Thermolyse von 5a bei 250° führte in hoher Ausbeute zum 3-Methyl-5-phenyl-2-(dicyanomethylen)-1.3.4-thiadiazol 7, das auch aus 3-Methyl-thiobenz-hydrazid-hydrochlorid 8 und 2 in Gegenwart von Triäthylamin (62%) zugänglich war. Der reduktive Abbau von 4c mit Raney-Nickel in siedendem Äthanol lieferte Benzanilid in geringer Ausbeute.

678Tabelle: Mesoionische 2-Methylen-1,3,4-oxadiazole 4 und -thiadiazole 5

Nr.	R	R'	Y	Ausb. (%)	Schmp. (°C, Zers.)
A.) Oxadiazole <u>4</u> ; X = O					
<u>4a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	CN	53	189-190
<u>4b</u>	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CN	67	224-225
<u>4c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CN	90	293-294
<u>4d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	37	249-250
<u>4e</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CN	75	266-267
<u>4f</u>	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CN	95	195-196
B.) Thiadiazole <u>5</u> ; X = S					
<u>5a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	CN	78	243-244
<u>5b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	78	298-299
<u>5c</u>	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	64	256-257
<u>5d</u>	p-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	CH ₃	CO ₂ CH ₃	62	300-301
<u>5e</u>	p-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	CO ₂ CH ₃	50	278-280
<u>5f</u>	CH ₃ S	CH ₃	CO ₂ CH ₃	29	249-250
<u>5g</u>	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CN	82	236-237

Die grünlichgelb gefärbten Oxadiazole 4 zeichnen sich ebenso wie die meist gelben bis orangegelben Thiadiazole 5 durch gute Kristallisationsfähigkeit und beachtliche Stabilität aus. Analytische und spektrale Daten stehen mit dem Strukturvorschlag in Einklang. Die Nitril- bzw. Esterfunktionen absorbieren bei 4 und 5 zwischen 2160 und 2203 bzw. 1630 und 1672 cm⁻¹, zeigen also die erwartete bathochrome Verschiebung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

- 1) Überblick: M. Ohta und H. Kato, "Sydnone and Other Mesoionic Compounds" in J.P. Snyder "Nonbenzenoid Aromatics, I", Academic Press, 1969.
- 2) R. Grashey und M. Baumann, Angew. Chem. 81, 115 (1969).
- 3) R. Gompper und R. Kunz, Chem. Ber. 99, 2900 (1966); A.D. Josey, C.L. Dickinson, K.C. Dewhirst und B.C. McKusick, J. Org. Chem. 32, 1941 (1967).
- 4) K. Dickore und R. Wegler, Angew. Chem. 78, 1023 (1966).