

**Ringtransformationen von Pyrazolinonen über Azoolefine –
ein neuer Zugang zum 1,2,3-Thiadiazol-System****Gerhard Lutze, Klaus Kirschke, Petra Hübner, Ernst Schmitz und Matthias Ramm¹⁾**

Berlin-Adlershof, Zentrum für Selektive Organische Synthese

Norbert Krauß²⁾

Berlin-Dahlem, Institut für Kristallographie der Freien Universität

Eingegangen am 6. Januar 1992

*Herrn Prof. Dr. Drs. h.c. A. Rieche mit den besten Wünschen zum 90. Geburtstag gewidmet***Ring Transformations of Pyrazolinones via Azoolefins –
a New Way to the 1,2,3-Thiadiazol-System****Abstract.** Elektrophilic attack of thiocyanate/bromine to azoenamine (**2a**) yields thiocyanato compound **3a** which cyclizes into 1,2,3-thiadiazolium-salt (**5a**) on treatment with perchloric acid. 2-Halo-3-arylazo-pro-penamides (**8**) form directly thiadiazolium-salts (**11**) with KSCN/HOAc. The addition of N- or O-nucleophiles to **11** occurs in the 5-position to form 1,2,3-thiadiazolines (**13**).

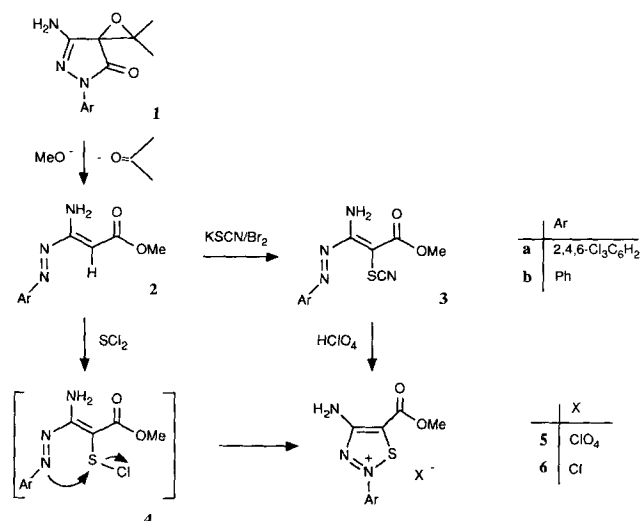
Wie von uns [1, 2] beschrieben, lassen sich Azoolefine **2** und **8** durch Ringöffnung von in 4-Stellung geminal substituierten Pyrazolin-5-onen **1** und **7** erhalten.

Verbindungen vom Typ **2** sollten auf Grund ihres Enamin-Charakters leicht mit Elektrophilen, die vom Typ **8** unter Halogensubstitution mit Nucleophilen reagieren.

Die Enamino-Azoverbindung **2a**³⁾ läßt sich erwartungsgemäß mit Br₂/KSCN zu **3a** rhodanieren. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den Erhalt der sterischen Anordnung von (E,E)-**2a** zu (E,Z)-**3a**.

Beim Versuch, 3-analoge Thiocyanato-Azoverbindungen **9** durch Reaktion von **8**⁴⁾ mit Thiocyanat zu erhalten, werden in Eisessig als Lösungsmittel 1,2,3-Thiadiazolium-Salze isoliert. **9** muß aber als Zwischenstufe postuliert werden.

Beim Einsatz von mindestens doppelt molarer Menge KSCN scheiden sich die Thiocyanate **11** kristallin ab. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **11a** bestätigt im Kristall die Ionenbeziehung zwischen ei-

¹⁾ Strukturanalyse der Verb. **3a**²⁾ Strukturanalyse der Verb. **11a**³⁾ **2a** liegt nach Röntgenstrukturanalyse entgegen früheren Annahmen [2] in der (E,E)-Konfiguration vor.⁴⁾ Entsprechende Ester liegen in der (E,E)-Konfiguration vor [3]. Wir nehmen für die Amide **8** die gleiche sterische Anordnung an.

nem heteroaromatischen Thiadiazolium-Ring und dem Thiocyanat-Anion. Letzteres ließ sich durch Anionen starker Säuren, beispielsweise Perchlorat oder Tetrafluoroborat leicht ersetzen. Ein entsprechendes Bromid **10b** ließ sich bei äquimolarer Umsetzung isolieren.

Die Atome des Heterocyclus zeigen keine signifikante Abweichung von einer planaren Anordnung ($|\delta| < 0,010 \text{ \AA}$; $\delta/\sigma < 2,04$). Der Winkel zwischen den Ebenen des Fünfringes und des Phenylringes beträgt $30,6^\circ$. Mit Ausnahme der relativ weiten S2-N1-Bindung liegen alle Abstände innerhalb des Heterocyclus bei den für Doppel- bzw. Einfachbindungen typischen Werten (Tab. 3).

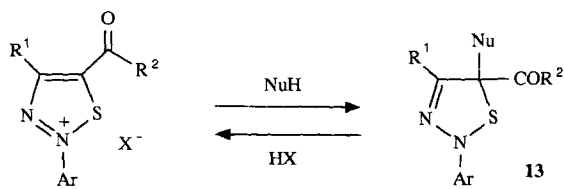
Für die Bildung der 1,2,3-Thiadiazolium-Salze aus **8** diskutieren wir einen 1,4-Additions-Eliminierungs-Mechanismus unter (E,E)-(E,Z)-Isomerisierung zu **9** und nachfolgende intramolekulare Cyclisierung. Dafür spricht die Bildung von **5a** aus **3a** bei Säure-Einwirkung, z. B. von HClO_4 .

Einen alternativen Syntheseweg fanden wir in der Umsetzung der Enamine **2** mit Schwefeldichlorid als Elektrophil.

Die Synthesen ergänzen bereits bekannte Methoden zur Herstellung von in 2-Stellung substituierten 1,2,3-Thiadiazolium-Salzen, wie die Alkylierung von 1,2,3-Thiadiazolen [4], Ringschlußreaktionen von Arylhydrazonen [5] und Ringöffnungen von Heteropentalenen [6].

Die hergestellten Thiadiazolium-Salze lassen sich nur eingeschränkt charakterisieren. Besonders in DMSO-Lösung erfolgt beim längeren Stehen Zersetzung, weshalb ^{13}C -Spektren nur in Trifluoressigsäure möglich waren.

1,2,3-Thiadiazolium-Salze addieren Nucleophile in 5-Stellung zu 1,2,3- Δ^3 -Thiadiazolinen **13**, die sich durch Säuren wieder spalten lassen. Schon Auricchio



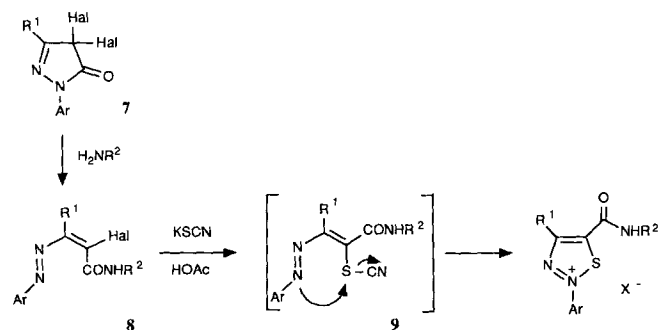
13	R ¹	R ²	Ar	Nu
a	Ph	NH ₂	Ph	Morpholino
b	Ph	NH ₂	Ph	MeO
c	Ph	NH ₂	Ph	EtO
d	Me	NH ₂	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Morpholino
e	Me	NH ₂	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	MeO
f	Me	NH ₂	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	EtO
g	Me	NHEt	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Morpholino
h	EtO	NH ₂	Ph	Morpholino
i	EtO	NH ₂	Ph	Piperidino
j	EtO	NH ₂	Ph	MeO
k	EtO	NH ₂	4-Cl-C ₆ H ₄	Morpholino
l	NH ₂	MeO	2,4,6-Cl ₃ -C ₆ H ₂	Morpholino

und Mitarbeiter [4a] beobachteten einen analogen reversiblen Eintritt von Morpholin in die 5-Stellung eines durch Methylierung erhaltenen 2-Methyl-4-phenyl-1,2,3-thiadiazolium-Salzes.

Die Umwandlung der Thiadiazolium-Salze zu **13** zeigt sich deutlich an der Hochfeldverschiebung der C-5-Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 5 u. 8).

Die Azoolefine **2** und **8** erweisen sich somit als Zwischenverbindungen bei der Ringtransformation der leicht herstellbaren Pyrazolinone **1** und **7** in das 1,2,3-Thiadiazol-System.

Wir danken der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ und dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Saenger (FU Berlin) danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers.



8, 10 - 12	R ¹	R ²	Ar
a	Me	H	Ph
b	Ph	H	Ph
c	Me	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
d	Me	Et	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
e	EtO	H	Ph
f	EtO	H	4-Cl-C ₆ H ₄

	X
10	Br
11	SCN
12	ClO ₄

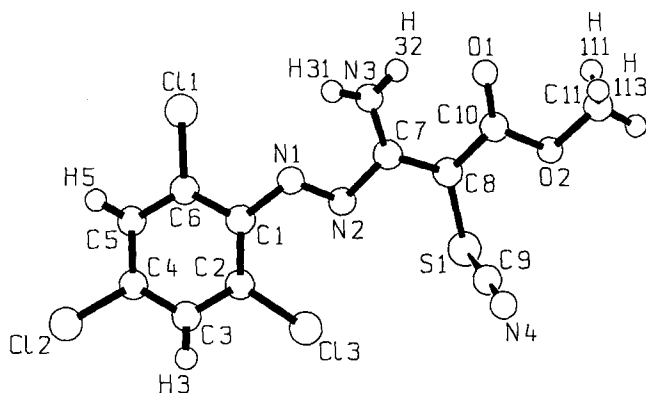


Abb. 1 Struktur von 3-Amino-3[(E)-2,4,6-trichlor-phenyl-azo]-2-thiocyanato-(Z)-propensäuremethylester (**3a**) (Schkal 88B [7])

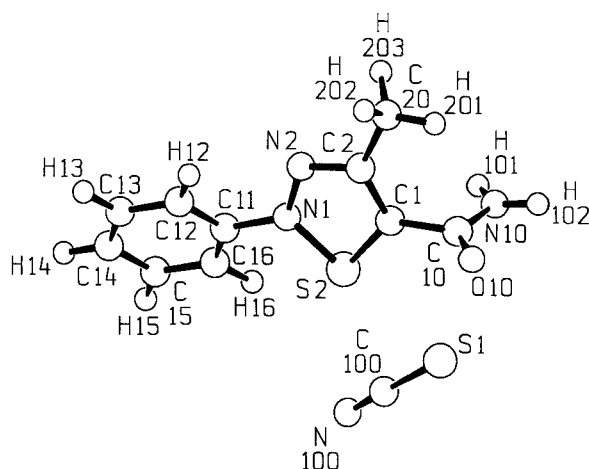


Abb. 2 Struktur von 5-Aminocarbonyl-4-methyl-2-phenyl-1,2,3-thiadiazolium-thiocyanat (**11 a**) (Schakal 88B [7])

Beschreibung der Versuche

Die ¹H-NMR-Spektren (interner Standard HMDS) wurden mit einem BS-587A (Tesla), die ¹³C-NMR-Spektren mit einem GEMA 300 (Varian), die Massenspektren mit einem

Tabelle 1 Neue 3-Arylazo-2-halogen-propensäureamide **8**

Nr.	F. [°C] (umkr.)	Ausb. [%]
8b (Hal = Cl)	192 – 194 (MeCN)	96
8b (Hal = Br)	190 – 191 (HOAc)	91
8e (Hal = Cl)	136 – 138 (Alk)	78
8f (Hal = Cl)	161 – 163 (Alk)	82

5985 B (Hewlett Packard) und die IR-Spektren mit einem Specord (Carl Zeiss Jena) aufgenommen.

Für die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **3a** wurde ein CAD-4 Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit Graphit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung benutzt. Für Verbindung **11a** wurde ein Turbo-CAD-4 Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung einer rotierenden Anode verwendet.

3-Arylazo-2-halogen-propensäureamide (8)

Die neuen 3-Arylazo-2-halogen-propensäureamide **8b** (Hal = Cl, Br), **8e** (Hal = Cl) und **8f** (Hal = Cl) wurden aus den 4,4-Dihalogen-pyrazolin-5-onen **7** durch Einleiten von NH_3 in die alkoholischen Lösungen nach [1] synthetisiert.

Tabelle 2 Röntgenstrukturanalyse des 3-Amino-3-(2,4,6-trichlor-phenylazo)-2-thiocyanato-propensäuremethylesters **3a**^{a)}

Bindung	Abstand [Å] ^{b)}	Bindung	Winkel [grad] ^{b)}
C11-C6	1,724 (4)	C8 -S1 -C9	103,2 (2)
C12-C4	1,729 (4)	C10-O2 -C11	114,9 (3)
C13-C2	1,719 (4)	N2 -N1 -C1	119,0 (3)
S1 -C8	1,762 (4)	N1 -N2 -C7	111,4 (3)
S1 -C9	1,679 (4)	N1 -C1 -C2	128,5 (3)
O1 -C10	1,210 (4)	N1 -C1 -C6	114,2 (3)
O2 -C10	1,331 (4)	C2 -C1 -C6	117,3 (3)
O2 -C11	1,448 (5)	C13-C2 -C1	122,7 (3)
N1 -N2	1,240 (4)	C13-C2 -C3	116,7 (3)
N1 -C1	1,414 (5)	C1 -C2 -C3	120,6 (4)
N2 -C7	1,441 (5)	C2 -C3 -C4	119,8 (4)
N3 -C7	1,321 (5)	C12-C4 -C3	120,6 (3)
N4 -C9	1,134 (5)	C12-C4 -C5	118,0 (3)
C1 -C2	1,404 (5)	C3 -C4 -C5	121,4 (4)
C1 -C6	1,398 (5)	C4 -C5 -C6	118,4 (4)
C2 -C3	1,379 (5)	C11-C6 -C1	120,2 (3)
C3 -C4	1,367 (5)	C11-C6 -C5	117,5 (3)
C4 -C5	1,384 (5)	C1 -C6 -C5	122,3 (4)
C5 -C6	1,370 (5)	N2 -C7 -N3	118,0 (4)
C7 -C8	1,377 (5)	N2 -C7 -C8	117,2 (3)
C8 -C10	1,463 (5)	N3 -C7 -C8	124,8 (4)
		S1 -C8 -C7	119,2 (3)
		S1 -C8 -C10	120,8 (3)
		C7 -C8 -C10	119,9 (3)
		S1 -C9 -N4	174,3 (4)
		O1 -C10-O2	122,4 (4)
		O1 -C10-C8	123,6 (4)
		O2 -C10-C8	114,0 (3)

a) Strukturlösung durch MULTAN 11/82 [8], Strukturberechnungen mit Enraf-Nonius SDP-PLUS [11]

b) In Klammern Standardabweichungen

Tabelle 3 Röntgenstrukturanalyse des 5-Aminocarbonyl-4-methyl-2-phenyl-1,2,3-thiadiazolium-thiocyanats **11 a**^{a)}

Bindung	Abstand [Å] ^{b)}	Bindung	Winkel [grad] ^{b)}
Anion: S1 -C100	1,683 (10)	S1-C100-N100	179,0 (10)
C100-N100	1,121 (14)		
Kation: S2 -N1	1,692 (6)	N1 -S2 -C1	88,2 (4)
S2 -C1	1,671 (9)	S2 -N1 -C11	122,0 (5)
N1 -N2	1,306 (10)	S2 -N1 -N2	117,4 (5)
N1 -C11	1,464 (10)	N2 -N1 -C11	120,5 (6)
N2 -C2	1,353 (10)	N1 -N2 -C2	108,3 (6)
C1 -C2	1,372 (12)	S2 -C1 -C10	126,7 (6)
C1 -C10	1,526 (10)	S2 -C1 -C2	111,3 (6)
C2 -C20	1,498 (14)	C2 -C2 -C10	121,9 (7)
C10-O10	1,222 (11)	N2 -C2 -C1	114,9 (7)
C10-N10	1,320 (14)	C1 -C2 -C20	126,5 (8)
C11-C12	1,387 (12)	N2 -C2 -C20	118,6 (7)
C11-C16	1,367 (12)	C1 -C10-N10	114,2 (8)
C12-C13	1,384 (11)	C1 -C10-O10	118,6 (8)
C13-C14	1,382 (14)	O10-C10-N10	126,8 (9)
C14-C15	1,380 (13)	N1 -C11-C16	119,0 (7)
C15-C16	1,395 (11)	N1 -C11-C12	117,4 (7)
		C12-C11-C16	123,6 (8)
		C11-C12-C13	117,7 (8)
		C12-C13-C14	119,6 (8)
		C13-C14-C15	121,9 (9)
		C14-C15-C16	119,1 (9)
		C11-C16-C15	118,2 (8)

^{a)} Strukturlösung mit SHELXS 86 [10], Parameterverfeinerung mit SHELX 76 [9]

^{b)} In Klammern Standardabweichungen

3-Amino-3-(2,4,6-trichlor-phenylazo)-2-thiocyanato-(Z)-propensäure-methylester (3a)

2 g (6,5 mmol) **2a** werden in einer Mischung aus 25 ml Eisessig und einer Lösung von 1 g NH₄SCN in 1 ml Wasser suspendiert. Man läßt unter Rühren 0,275 ml Br₂ in 10 ml Eisessig langsam zutropfen. Nach 30 Min. versetzt man mit Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser nach.

Fp.: 154–156 °C (MeCN); Ausbeute: 1,6 g (70 %)

C₁₁H₇Cl₃N₄O₂S Ber. C 36,13 H 1,93 N 15,32 (365,6) Gef. C 36,08 H 1,96 N 15,32

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 52,9 (Me), 87,9 (C2), 112,6 (SCN), 130,0 (m), 130,7 (o), 137,3 (p), 143,3 (i), 161,5 (C3), 168,4 (CO)

Kristalldaten:

a = 20,821 (5) Å, b = 8,839 (2) Å, c = 16,442 (7) Å, β = 105,88 (3)°, V = 2911 (1) Å³, Z = 8, Raumgruppe C2/c, D_x = 1,669 gcm⁻³

4-Amino-2-(2,4,6-trichlor-phenyl)-5-methoxycarbonyl-1,2,3-thiadiazolium-perchlorat (5a)

0,4 g (1,1 mmol) **3a** werden in ca. 5 ml Methanol gelöst. Man setzt 0,5 ml 85 %ige HClO₄ hinzu, rührt 3 Std. bei Raumtemp. und saugt ab (Tab. 4).

1,2,3-Thiadiazolium-chloride (6a, b)

(Allgemeine Herstellungsmethode)

1 mmol Azoverbindung **2** wird in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 0,102 g (1 mmol) Schwefeldichlorid in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Das abgeschiedene Produkt

wird sofort abgesaugt, mit Aceton verrieben und gewaschen (Tab. 4).

5-Aminocarbonyl-2,4-diphenyl-1,2,3-thiadiazolium-bromid (10b)

0,33 g (1 mmol) **8b** (Hal = Br) werden in 2 ml Eisessig suspendiert. Man setzt 0,097 g (1 mmol) KSCN hinzu, erwärmt bis auf 90 °C, kühlt und fällt mit Ether (Tab. 4).

1,2,3-Thiadiazolium-thiocyanate (11a–f)

(Allgemeine Herstellungsmethode)

1 mmol Azoverbindung **8** wird in 5 ml Eisessig suspendiert. Man gibt auf einmal 2 ml (2 mmol) frisch bereitete 1 M KSCN-Lösung in Eisessig hinzu. Nach 15 Min. Rühren wird abgesaugt, im Falle der Verbindungen **11e, f** mit Ether gefällt (Tab. 4).

Kristalldaten von 5-Aminocarbonyl-4-methyl-2-phenyl-1,2,3-thiadiazolium-thiocyanat (11a)

a = 7,1857 (4) Å, b = 9,9353 (6) Å, c = 10,2712 (5) Å, α = 109,31 (1)°, V = 655,4 (1) Å³, Z = 2, Raumgruppe P1̄, D_x = 1,411 gcm⁻³.

1,2,3-Thiadiazolium-perchlorate (5a, b, 12a, b, e, f)

(Allgemeine Herstellungsmethode)

1 mmol Thiadiazolium-Salz **6** bzw. **11** wird in ca. 5 ml Ethanol suspendiert. Man setzt 1 ml 35 %ige HClO₄ hinzu, erwärmt bis zur vollständigen Lösung, kühlt und saugt ab (Tab. 4).

Tabelle 4 1,2,3-Thiadiazolium-Salze (**5**, **6**, **10** – **12**)

Nr.	F. [°C] (umkr.)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse ber.)	Analyse ber./gef.		
				C	H	N
5 a	215 – 218, Zers. (Alk)	62 ^{c)} 34 ^{d)}	C ₁₀ H ₇ Cl ₄ N ₃ O ₆ S (439,0)	27,36 27,13	1,59 1,56	9,57 9,46
6 a	152 – 154, Zers.	53	C ₁₀ H ₇ Cl ₄ N ₃ O ₂ S (375,0)	32,03 32,97	1,89 1,96	11,20 11,07
5 b	217 – 219, Zers. (W.)	46	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O ₆ S (335,8)	35,77 35,66	3,01 3,02	12,51 12,38
6 b	144 – 146, Zers. (Ac./Alk)	65	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O ₂ S · H ₂ O (289,8)	41,44 40,98	4,14 3,96	14,49 14,27
10 b	205 – 209, Zers. (MeCN)	52 ^{b)}	C ₁₅ H ₁₂ BrN ₃ OS (362,3)	49,74 49,78	3,34 3,29	11,59 11,71
11 a	151 – 153 (Alk)	84 ^{a)} 32 ^{b)}	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ OS ₂ (278,3)	47,47 47,43	3,63 3,59	20,12 19,86
12 a	204 – 206, Zers. (Alk./W.)	76	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ O ₅ S (319,8)	37,55 37,78	3,16 3,16	13,13 13,11
11 b	192 – 195, Zers. (HOAc/W.)	85 ^{a)} 87 ^{b)}	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ OS ₂ (340,4)	56,46 56,31	3,55 3,53	16,45 16,33
12 b	189 – 191, Zers. (Alk./W.)	78	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ O ₅ S (381,8)	47,20 46,47	3,17 3,12	11,00 10,82
11 c	170 – 173, Zers. (HOAc)	80 ^{a)} 56 ^{b)}	C ₁₁ H ₉ N ₅ O ₃ S ₂ · HOAc (383,3)	40,73 40,39	3,42 3,25	18,26 18,40
11 d	182 – 185, Zers. (HOAc)	85 ^{a)}	C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O ₃ S ₂ (351,3)	44,43 44,22	3,73 3,71	19,93 19,94
11 e	138 – 141, Zers. (Alk)	92 ^{a)}	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ S ₂ (308,3)	46,74 46,28	3,92 3,85	18,16 18,00
12 e	Zers. > 130 (Alk)	70	C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₆ S (349,8)	37,76 37,07	3,46 3,42	12,01 11,77
11 f	193 – 195, Zers. (Alk)	84 ^{a)}	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₄ O ₂ S ₂ (342,8)	42,04 41,67	3,24 3,23	16,34 16,20
12 f	230 – 232, Zers. (Alk/HClO ₄)	74	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₆ S · HClO ₄ (484,7)	27,25 27,13	2,50 2,31	8,67 8,69

a) aus Azo-Verb. **8** mit Hal = Cl b) aus Azo-Verb. **8** mit Hal = Br c) aus **3 a** d) aus **6 a****Tabelle 5** ¹³C-NMR-Daten der 1,2,3-Thiadiazolium-Kationen (CF₃COOD, δ-Werte in ppm)

Nr.	C4	C5	Ar				R ¹	CO	R ²
			i	o	m	p			
5 a	166,9	128,8	134,9	136,8	132,4	144,8		161,5	57,4
5 b	166,2	121,9	142,4	123,4	133,6	137,4		162,2	57,0
10 b	163,1	154,1	142,6	124,2	133,8	137,6	131,8 132,7 135,8 127,4	162,4	
11 a	162,7	155,1	142,3	123,9	133,8	137,6	15,2	161,9	
11 b	162,8	154,8	142,5	123,9	133,8	137,7	131,7 132,8 135,9 127,0	162,1	
11 c	163,8	158,1	145,7	125,7	129,1	153,4	15,2	161,3	
11 d	163,4	158,4 ^{a)}	145,7	125,6	129,0	153,1	15,0	158,5 ^{a)}	14,8 39,9
11 e	166,2	140,1	142,7	123,0	133,8	137,9	15,4 76,9	161,7	
11 f	166,2	140,2	140,8	124,3	134,0	145,3	15,4 77,0	161,7	
12 a	163,1	154,6	142,4	124,2	133,7	137,3	15,2	162,2	

a) Zuordnung vertauschbar

Tabelle 6 ^1H -NMR- und IR-Daten der 1,2,3-Thiadiazolium-Salze (11)

Nr.	^1H -NMR (DMSO- d_6 , δ -Werte in ppm)	IR (KBr) [cm^{-1}] C=O	SCN^-
11 a	1,85 (s, 3H), 7,6 – 8,1 (m, 5H), 8,59 (s, 2H)	1690	2060
11 b	7,6 – 8,2 (m, 10H), 8,7 (s, 2H)	1690	2060
11 c	2,1 (s, 3H), 7,1/7,2/8,1/8,2 (AB, 4H), 8,5 (s, 2H)	1690	2060
11 d		1680	2070
11 e^{a)}	1,50 (t, 3H), 4,83 (q, 2H), 7,6 – 8,4 (m, 5H), 7,93 (s, 2H)	1680	2050
11 f	1,46 (t, 3H), 4,68 (q, 2H), 7,5 – 7,9 (m, 6H)		

a) DMF- d_7 **Tabelle 7** 1,2,3- Δ^3 -Thiadiazoline (13)

Nr.	F. [$^{\circ}\text{C}$] (umkr.)	Ausb. [%]	Summenformel (Molmasse ber./MS gef.)	Analyse ber./gef. C H N		
13 a	151 – 153, Zers. (Alk)	82	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (368,5/368)	61,93 61,73	5,48 5,47	15,20 15,10
13 b	80 – 82 (MeCN/W.)	36	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (313,4/313)	61,33 60,79	4,82 4,81	13,42 13,49
13 c	133 – 135 (Heptan)	42	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (327,5/327)	62,35 62,18	5,25 4,79	12,82 12,21
13 d	155 – 157, Zers. (MeOH)	75	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ (351,3/351)	47,85 47,97	4,90 4,92	19,93 20,06
13 e	151 – 155, Zers. (MeOH)	32	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (296,3/296)	44,58 44,47	4,08 3,84	18,90 18,45
13 f	177 – 179, Zers. (Alk)	52	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$ (310,3/310)	46,44 46,35	4,54 4,50	18,05 18,16
13 g	161 – 163, Zers. (MeOH)	68	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ (379,4/379)	50,66 50,59	5,59 5,57	18,45 18,45
13 h	141 – 143, Zers. (Alk/W.)	72	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (336,5)	53,55 53,11	6,00 6,06	16,64 16,46
13 i	122 – 125, Zers. (Alk/W.)	28	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (334,5/334)	57,46 56,86	6,64 6,44	16,74 16,57
13 j	137 – 139 (MeOH)	51	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (281,3/281)	51,23 51,07	5,37 5,38	14,93 14,90
13 k	152 – 154, Zers. (Alk/W.)	78	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}$ (370,8/370)	48,57 48,66	5,18 5,18	15,10 15,07
13 l	132 – 134	68	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (425,7/424)	39,49 39,43	3,55 3,54	13,15 12,93

**5-Morpholino-(Piperidino)-1,2,3- Δ^3 -thiadiazoline
(13 a, d, g – i, k, l)**

(Allgemeine Herstellungsmethode)

1 mmol Thiadiazoliumsals **5 a** bzw. **11** wird in 5 ml Methanol suspendiert. Man gibt 1,2 mmol Morpholin bzw. Piperidin hinzu, rührt 10 Min. bei Raumtemp. und versetzt mit Wasser bis zur Trübung. Bei Kühlung erfolgt ggfs. unter Anreiben Kristallisation (Tab. 7).

5-Alkoxy-1,2,3- Δ^3 -thiadiazoline (13 b, c, e, f, j)

(Allgemeine Herstellungsmethode)

1 mmol Thiadiazoliumsals **11** und 0,082 g (1,2 mmol) Imidazol werden 10 Min. im entsprechenden Alkohol gekocht. Nach Kühlung versetzt man mit Wasser bis zur Trübung (Tab. 7).

Literatur

- [1] K. Kirschke, G. Lutze, E. Schmitz, J. Prakt. Chem. **326** (1984) 367
- [2] K. Kirschke, A. Möller, E. Schmitz, J. Prakt. Chem. **327** (1985) 893
- [3] K. Kirschke, R.-J. Kuban, B. Schulz, J. Prakt. Chem. **330** (1988) 517
- [4] a) S. Auricchio, S. Brückner, L. Malpezzi Giunchi, V.A. Kozinsky, O.V. Zelenskaja, J. Het. Chem. **17** (1980) 1217;
b) P. Dextraze, Pat. DDR 232.495, Chem. Abstr. **106** (1987) 49 871
- [5] a) K. Gewald, U. Hain, J. Prakt. Chem. **317** (1975) 329;

Tabelle 8 ^{13}C -NMR-Daten der 1,2,3- Δ^3 -Thiadiazoline (**13**) (CDCl_3 , δ -Werte in ppm)

Nr.	C4	C5	Ar				R^1	CO	R^2	Nu
			i	o	m	p				
13 a	144,9	103,3	141,9	116,4	129,2	122,2	127,7 128,5 128,5 130,6	167,5		48,4 66,4
13 c	144,3	106,7	141,8	116,3	128,8	121,9	125,9 128,3 128,4 130,2	169,1		14,4 60,4
13 d	144,8	106,2	149,5	114,8	125,5	140,9	13,4	166,2		48,5 66,2
13 f	146,4	107,9	149,6	115,0	125,8	141,1	11,4	168,3		14,8 61,1
13 g	145,7	106,6	149,6	114,7	125,5	140,7	13,5	163,4	14,6 35,7	48,5 66,2
13 h	153,8	99,5	149,1	116,6	128,9	121,8	14,4 67,8	167,2		48,0 66,3
13 k	154,1	99,9	147,6	117,6	128,8	126,6	14,4 68,0	166,4		48,0 66,3
13 l^a	149,0	101,1	140,8	133,9	129,3	131,8		166,6	53,7	48,1 65,5

a) $\text{DMSO}-d_6$ **Tabelle 9** ^1H -NMR-Daten der 1,2,3- Δ^3 -Thiadiazoline (**13**)

Nr.	^1H -NMR (CDCl_3 , δ -Werte in ppm)
13 a	2,3 – 2,4 (m, 2H), 2,6 – 2,7 (m, 2H), 3,5 – 3,8 (m, 4H), 5,9 (s, 1H), 6,7 (s, 1H), 6,9 (m, 2H), 7,2 – 7,3 (m, 6H), 7,9 – 8,1 (m, 2H)
13 b	3,2 (s, 3H), 5,9 (s, 1H), 6,8 – 7,0 (m, 3H), 7,2 – 7,3 (m, 6H), 7,7 – 7,8 (m, 2H)
13 e	2,2 (s, 3H), 3,2 (s, 3H), 5,9 (s, 1H), 6,8 (s, 1H), 7,1/7,2/8,1/8,2 (AB, 4H)
13 f	1,21 (t, 3H), 2,12 (s, 3H), 2,8 – 3,8 (m, 2H), 6,45 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 7,03/7,15/8,04/8,16 (AB, 4H)
13 g	1,2 (t, 3H), 2,2 (s, 3H), 2,1 – 2,2 (m, 2H), 2,3 – 2,5 (m, 2H), 3,3 – 3,4 (m, 2H), 3,7 (t, 4H), 7,1 (s, 1H), 7,1/7,2/8,1/8,2 (AB, 4H)
13 h	1,38 (t, 3H), 2,2 – 2,6 (m, 4H), 3,68 (t, 4H), 4,32 (q, 2H), 5,96 (s, 1H), 6,8 – 7,4 (m, 6H)
13 j	1,38 (t, 3H), 3,21 (s, 3H), 4,34 (q, 2H), 5,75 (s, 1H), 6,70 (s, 1H), 7,0 – 7,3 (m, 5H)
13 l	2,4 – 2,7 (m, 4H), 3,7 (t, 4H), 3,8 (s, 3H), 4,6 (s, 2H), 7,3 (s, 2H)

b) H. Hartmann, Pat. DDR 124.524, Chem. Abstr. **88** (1978) 50873;c) T.A. Alekseenko, T.S. Bazhbeuk-Melikowa, O.V. Zelenskaya, V.A. Kozinskii, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1989**, 1550.[6] a) R.M. Christie, D.H. Reid, R. Wolfe-Murray, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 926;b) J. Czyzewski, D.H. Reid, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1983**, 777

[7] E. Keller, Schakal 88B, FORTRAN program for the graphic representation of molecular crystallographic models, Univ. Freiburg (1988)

[8] P. Main, S.I. Friske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M.M. Woolfson, MULTAN 11/82, System of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, Univ. of York, England and Louvain, Belgium (1982)

[9] G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1976)

[10] G.M. Sheldrick, SHELX 86, Crystallographic Computing 3, ed. by G.M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard, Oxford Univ. Press 1985, S. 175 – 189

[11] Enraf-Nonius: Structure Determination Package SDPLUS, Version 1.0, Delft 1982

Korrespondenzanschrift:

Dr. G. Lutze
Zentrum für Selektive Organische Synthese
Rudower Chaussee 5
O-1199 Berlin, Bundesrepublik Deutschland