

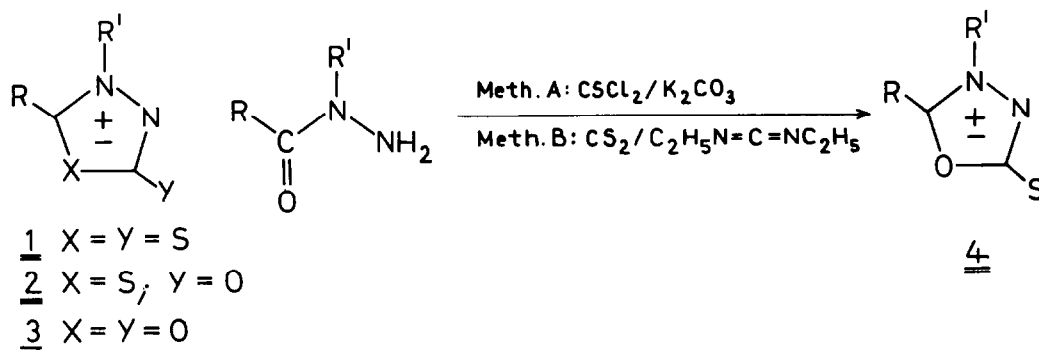
MESOIONISCHE 1.3.4-OXADIAZOL-2-THIONE

Rudolf Grashey, Nikolaus Keramaris ¹⁾ und Margit Baumann

Institut für Organische Chemie der Universität München

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

Im Gegensatz zu den recht eingehend untersuchten mesoionischen 1.3.4-Thiadiazol-2-thionen 1 ^{2,3)}, den vor einigen Jahren beschriebenen analogen 1.3.4-Thiadiazolonen 2 ^{2,4,5)} sowie den gleichfalls schon länger erschlossenen 1.3.4-Oxadiazolonen 3 ²⁾, blieben mesoionische 1.3.4-Oxadiazol-2-thione 4 bis auf zwei in bescheidener Ausbeute erhaltene Vertreter ^{4,6)} unbekannt. Wir fanden in der Reaktion von Carbonsäurehydraziden mit Thiophosgen/K₂CO₃ bzw. Schwefelkohlenstoff/Diäthylcarbodiimid einen bequemen Weg zur Darstellung der verschiedensten Oxadiazolthione 4.



Bei Methode B wirkt das Diäthylcarbodiimid unter Übergang in N,N'-Diäthyl-thioharnstoff formal als H₂S-Acceptor; das Verfahren entspricht der Herstellung von Senfölen aus primären Aminen nach JOCHIMS ⁷⁾. Die Umsetzungen verlaufen besonders glatt bei -15 bis -10°, schärfere Reaktionsbedingungen fördern das Auftreten von Nebenreaktionen. Die intermediäre Bildung eines Acylamino-isothiocyanats 5 erscheint plausibel. Bei Verfahren B läßt sich auch das lagerstabile Dicyclohexyl-carbodiimid anstelle des Diäthyl-Abkömmlings verwenden, doch ist die Abtrennung des schwerlöslichen Dicyclohexyl-thioharnstoffs wesentlich aufwendig-

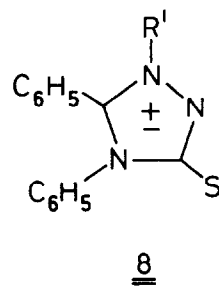
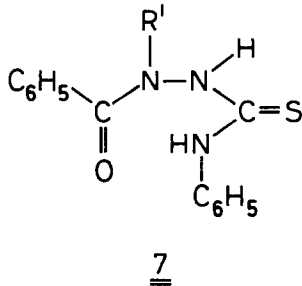
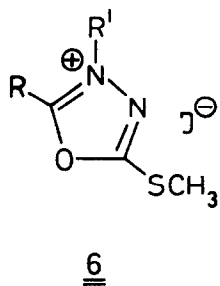
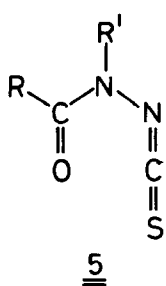
ger.

Wie bereits von OLLIS ⁸⁾ erwähnt, gehen die Oxadiazolthione 4 beim Erwärmen in alkoholischer Lösung allmählich in die isomeren Thiadiazolone 2 über.

Tabelle : Mesoionische 1.3.4-Oxadiazol-2-thione 4

Nr.	R	R'	Meth.	Ausb. (%)	Schmp. (°C, Zers.)
<u>4a</u>	-(CH ₂) ₄ -		A	54	200-201
<u>4b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	A B	97 61	218-219 ⁹⁾
<u>4c</u>	o-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH ₂		A	71	212-213
<u>4d</u>	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	A B	97 60	162-163
<u>4e</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	A B	91 75	178-179 ¹⁰⁾
<u>4f</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	A B	60 98	177-178
<u>4g</u>	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	A B	28 20	172-173

In ihren sonstigen Eigenschaften gleichen die Oxadiazolthione 4 den mesoionischen Thiadiazolthionen 1. Mit Methyljodid erhält man bereits bei Raumtemp. die Methylthio-oxadiazoliumsals 6 in fast quant. Ausbeute. Der Abbau von 4 mit wässrig-alkoholischer Natronlauge bei Raumtemp., gefolgt von Protonierung ³⁾, liefert in hoher Ausbeute die Ausgangs-Carbonsäurehydrazide, die als p-Nitrobenzyliden-Derivate isoliert wurden. Mit Anilin bei 110° gehen z.B. 4b und 4d vermutlich über



die Stufe der 1-Acyl-thiosemicarbazide 7, deren leichte Cyclisierung bekannt ist ²⁾, mit ca. 80-proz. Ausbeute in die mesoionischen 1.2.4-Triazolthione 8 über.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise gefördert.

LITERATUR

- 1) Aus der Diplomarbeit N. Keramaris, Universität München 1969.
- 2) Überblick: M. Ohta und H. Kato, "Sydnones and Other Mesoionic Compounds" in J.P. Snyder "Nonbenzenoid Aromatics, I", Academic Press, 1969.
- 3) R. Grashey, M. Baumann und W.D. Lubos, Tetrahedron Letters 1968, 5881.
- 4) A.Y. Lazaris, Zh. Org. Khim. 4, 1849 (1968); CA 70, 19992 (1969).
- 5) R. Grashey, M. Baumann und W.D. Lubos, Tetrahedron Letters 1968, 5877.
- 6) J. Sandström und I. Wennerbeck, Acta chem. Scand. 20, 57 (1966).
- 7) J.C. Jochims und A. Seeliger, Angew. Chem. 79, 151 (1967); J.C. Jochims, Chem. Ber. 101, 1746 (1968).
- 8) A.R. McCarthy, W.D. Ollis und C.A. Ramsden, Chem. Communications 1968, 499.
- 9) Lit. ⁶⁾ = 227-229°.
- 10) Lit. ⁴⁾ = 170-171°.