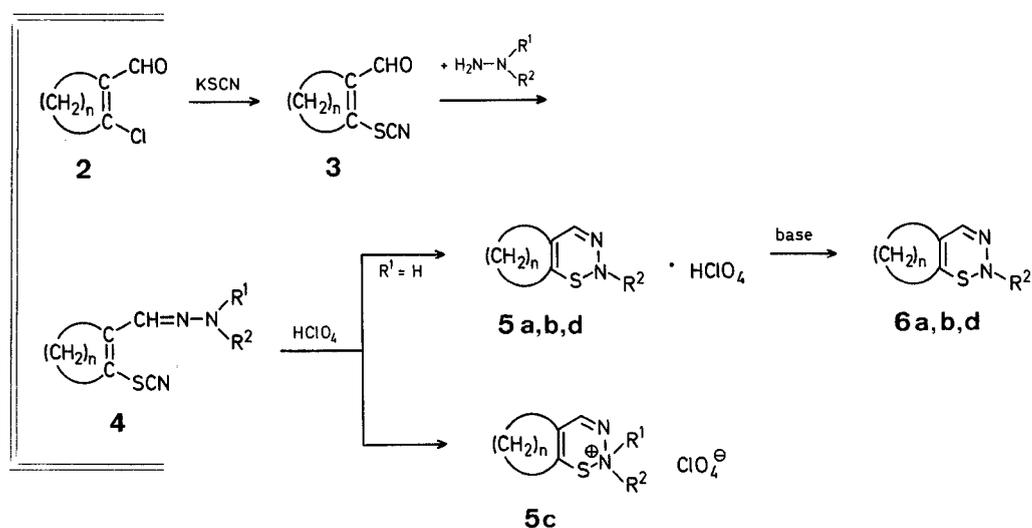
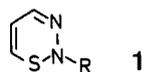


Neue heterocyclische 8 π -Elektronensysteme. 1,2,3-Thiadiazine und 1,2,3-Thiadiazinium-Salze

G. ENTENMANN

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität Stuttgart,
D-7 Stuttgart, Pfaffenwaldring 55

1,2,3-Thiadiazine (**1**) sind bislang nur in Form ihrer 1,1-Dioxide¹⁻⁶ bekannt. Mit einem einfachen Verfahren lassen sich nun auch 1,2,3-Thiadiazinium-Salze (**5**) herstellen. Durch Umsetzung mit Basen erhält man aus **5** leicht die zugrundeliegenden 1,2,3-Thiadiazine (**6**).



	n	R^1	R^2
a	4	H	
b	4	H	
c	4	CH ₃	CH ₃
d	5	H	

Löst man die Hydrazone **4** unter Eiskühlung in 70%iger Perchlorsäure, so entwickelt sich Cyanwasserstoff; nach kurzer Zeit kristallisieren die 1,2,3-Thiadiazinium-perchlorate **5a-d** aus (Tabelle 1).

Die 1,2,3-Thiadiazinium-Salze **5** sind farblose bis gelbliche, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen. Ihre Struktur wurde mittels der U.V.-, ¹H-N.M.R.- und Massen-Spektren ermittelt. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen schließen Strukturen mit höheren Molekulargewichten (z. B. aus **4** gebildete Disulfide) eindeutig aus.

Aus den Salzen **5** erhält man durch Umsetzung mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kaliumhydroxid-Lösung (**5b**) oder durch Schütteln mit überschüssiger Trialkylamin-Lösung (**5a**, **5d**, **5e**) die freien 1,2,3-Thiadiazine **6** als gelbe (**6b**) bzw. rote (**6a**, **6c**) Verbindungen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Tabelle 1. 1,2,3-Thiadiazinium-Salze (**5**) aus 2-Thiocyanato-cycloalken-1-aldehyd-hydrazonen (**4**)

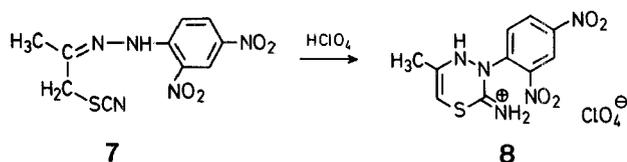
	Ausbeute (%)	F	U.V. (CH ₃ OH) (c = 10 ⁻⁴) nm (ε)	¹ H-N.M.R. (DMSO-d ₆) von 4-H δ [ppm]
a	67	197–199°	222 (14800), 239 (14900) 262 (13000), 290 (12600) 410 (6000)	9.35
b	56	144–146°	212 (9200), 224 (9050) 248 (8400), 340 (2300)	9.30
c	29	134–136°	229 (7150), 280 (4500)	9.38
d	65	230–234°		9.33
e^a	45	161°	218 (15550), 233 (15380) 260 (13700), 290 (12850) 410 (3700)	9.40

^a Monomethylsulfat.

Tabelle 2. 1,2,3-Thiadiazine (**6**) aus 1,2,3-Thiadiazinium-Salzen (**5**)

	Ausbeute (%)	F
a	56	194–197°
b	70	135–136°
c	99	137–138°

Die Übertragung der Cyclisierungsreaktion von **4** auf α -Thiocyanato-hydrzone führt im Fall des Thiocyanato-aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazons (**7**) zum Perchlorat des 3-(2,4-Dinitro-phenyl)-2-imino-4-methyl-1,3,4-thiadiazins **8**.



In bestimmten Fällen führt die Cyclisierung von organischen Thiocyanaten unter Abspaltung von Cyanwasserstoff zu fünfgliedrigen Heterocyclen. So entsteht aus *cis*- β -Thiocyanato-acrolein in flüssigem Ammoniak 1,2-Thiazol^{7,8}, und β -Thiocyanato-acrylsäureamide cyclisieren bei pH 0–5 zu 3-Oxo-1,2-thiazolinen^{9,10}.

2-Thiocyanato-cycloalken-1-aldehyd-hydrzone (**4**):

Aus den 2-Chloro-cycloalken-1-aldehyden¹¹ **2** erhält man durch Umsetzung mit Kaliumthiocyanat in wässrigem Äthanol bei 20 bis 80° die 2-Thiocyanato-cycloalken-1-aldehyde **3** in 60–80%iger Ausbeute¹². Die Aldehyde **3** werden in üblicher Weise in die Hydrazone übergeführt. Das Dimethylhydrazon des 2-Thiocyanato-cyclohexen-1-aldehyds fällt als Öl an und wird ohne weitere Reinigung cyclisiert. Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 2-Thiocyanato-cyclohepten-1-aldehyds kann nicht isoliert werden und wird *in situ* zu **5e** cyclisiert.

1,2,3-Thiadiazinium-Salze **5a–c**:

Das Hydrazon (**4a–c**; 1 g) wird bei 0° in 70%iger Perchlorsäure (1–2 ml) gelöst. Die ausgefallenen Kristalle werden nach 30 min abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig (**5a**, **5b**) oder Essigsäure-äthylester (**5c**) umkristallisiert.

2-(2,4-Dinitro-phenyl)-5,6-pentamethylen-1,2,3-thiadiazinium-methylsulfat (**5e**) und -perchlorat (**5d**):

Zu einer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (0.1 mol) in konz. Schwefelsäure (15 ml) und Methanol (500 ml) gibt man 2-Thiocyanatocyclohepten-1-aldehyd (0.1 mol), rührt das Gemisch 24 Stunden bei 20° und erhitzt es dann noch 2 Stunden zum Sieden. Anschließend engt man das Gemisch auf 1/4 seines Vo-

lumens ein, saugt die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle ab und kristallisiert das so erhaltene Produkt **5e** aus Äthanol um.

Beim Zusammengeben konzentrierter methanolischer Lösungen von **5e** und Natrium-perchlorat fällt **5d** aus; es wird aus Eisessig umkristallisiert.

1,2,3-Thiadiazine **6a**, **6c**:

Das analysenreine 1,2,3-Thiadiazinium-Salz **5a** bzw. **5d** (1 g) wird in Methanol (15 ml) suspendiert. Hierzu gibt man unter Rühren Äthyläthylisopropylamin (1 g), rührt das Gemisch noch 1 Stunde bei Raumtemperatur und saugt ab. Die Produkte sind analysenrein.

2-Phenyl-5,6-tetramethylen-1,2,3-thiadiazin (**6b**):

Das 1,2,3-Thiadiazinium-Salz **5b** (5 mmol) wird in Methanol (20 ml) suspendiert und mit einer Lösung von Kaliumhydroxid (5 mmol) in Methanol (10 ml) versetzt. Nach kurzem Rühren saugt man das analysenreine 1,2,3-Thiadiazin ab.

3-(2,4-Dinitro-phenyl)-2-imino-4-methyl-1,3,4-thiadiazin-perchlorat (**8**):

Thiocyanatoaceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon (**7**) wird analog **4** mit 70%iger Perchlorsäure cyclisiert; Ausbeute: 92%; F: 289–292° (Zers.).

U.V. (CH₃OH): λ_{\max} = 220 (ϵ = 13500), 258 (17300), 318 nm (11500).

¹H-N.M.R. (DMSO-d₆): δ = 2.17 (3H), 6.87 (1H), 6.93 (1H), 8.40 (1H), 8.97 (1H), 10.0 (breit, 2H), 11.0 (breit, 1H).

Massen-Spektrum (70 eV): m/e = 295 (M⁺, relative Intensität: 9.8), 183 (5.4), 114 (10.3), 64 (10.6), 44 (97.6), 36 (23.0), 28 (100.0).

Von allen im Text aufgeführten Substanzen wurden befriedigende Analysenwerte erhalten. I.R.-, U.V.-, ¹H-N.M.R.- und Massen-spektren sowie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen stehen in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Eingang: 26. Dezember 1972

¹ E. Schrader, *J. Prakt. Chem.* [2] **96**, 180 (1917).

² R. W. Hoffmann, W. Sieber, *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 96 (1967).

³ R. W. Hoffmann, W. Sieber, *Angew. Chem.* **77**, 810 (1965); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4**, 786 (1965).

⁴ J. B. Wright, *U.S. Patent* 3407197 (1968), Upjohn Co.; *C.A.* **70**, 57914 (1969).

⁵ W. Kirmse, W. Gruber, *Chem. Ber.* **105**, 2764 (1972).

⁶ B. Hellerich, R. Hoffmann, H. Mylenbusch, *J. Prakt. Chem.* [4] **19**, 56 (1963).

⁷ F. Wille, L. Capeller, A. Steiner, *Angew. Chem.* **74**, 467 (1962).

⁸ R. Raap, *Can. J. Chem.* **44**, 1324 (1966).

⁹ W. D. Crow, I. Gosney, *Aust. J. Chem.* **19**, 1693 (1966).

¹⁰ W. D. Crow, N. J. Leonard, *J. Org. Chem.* **30**, 2660 (1965).

¹¹ W. Ziegenbein, W. Lang, *Chem. Ber.* **93**, 2743 (1960).

¹² G. Entenmann, unveröffentlicht (Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1969).