

**Über Nitril-Formamidchlorid-Addukte VI¹. Eine neue
Synthese von 2-Aryl-1,3-thiazolen ausgehend von 1-
Chloro-2-aza-propen-iminiumsalzen**

Jürgen LIEBSCHER, Horst HARTMANN*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR-8027
Dresden, Mommsenstraße 13

Eine übliche Verfahrensweise zur Herstellung von 1,3-Thiazolen stellt die Hantzschsche Synthese dar, bei der die Heterocyclen-Bildung nach Schema A abläuft². Kürzlich berichteten wir über eine Thiazol-Synthese, die gemäß Schema B verläuft und in der Umsetzung von *N*-Acyl-thioharnstoffen mit α -Halogenmethylen-Verbindungen besteht³.

Nunmehr gelang es uns, das 1,3-Thiazol-Ringsystem nach einem neuen Syntheseweg aufzubauen, der durch das Schema C symbolisiert wird.

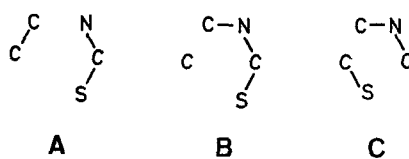


Tabelle. 1,3-Thiazole

Pro- dukt	R ¹	X	Ausbeute (%)	F. (aus)	U.V. (CH ₃ CN) $\lambda_{\max}$ nm (log ϵ)	Summen- formel ^a
3a	4-H ₃ CO—C ₆ H ₄	H ₃ COOC—	44 ^b 38 ^c	150° (CH ₃ CN)	327 (4.40)	C ₁₂ H ₁₁ NO ₃ S (249.2)
3b	4-H ₃ CO—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅ OOC—	30 ^c	107–108° (verd. C ₂ H ₅ OH)	327 (4.35)	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ S (263.2)
3c	4-(H ₃ C) ₂ N—C ₆ H ₄	H ₃ COOC—	42 ^c	168–170° (Ligroin)	383 (4.46)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S (262.3)
3d	4-(H ₃ C) ₂ N—C ₆ H ₄	H ₃ C—CO—	47 ^c	170–171° (CH ₃ CN)	396 (4.47)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS (246.3)

^a Die gefundenen Werte der Elementaranalyse (C, H, N) stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein [C $\pm 0.13\%$ (3a: C -0.67% , H $\pm 0.29\%$, N $\pm 0.33\%$].

^b Ausgangsprodukt 1 [R²—R² = —(CH₂)₄—].

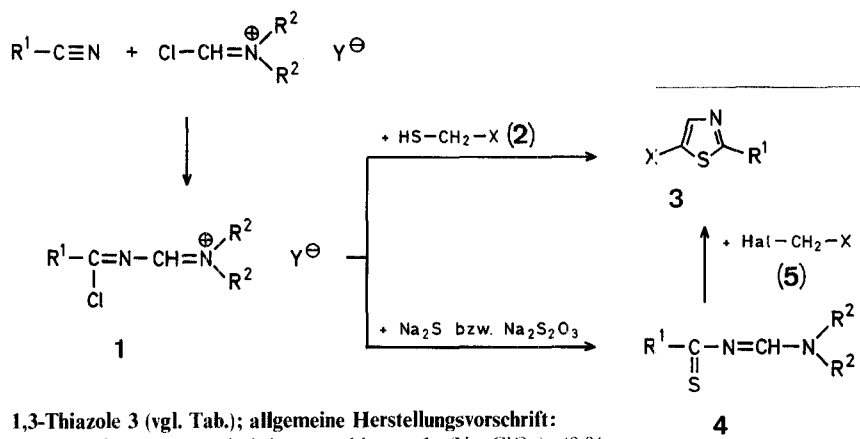
^c Ausgangsprodukt 1 (R² = CH₃).

Eingang: 29. Januar 1976

Hierzu werden 1-Chloro-2-aza-propen-iminiumsalze (1) mit α -Mercaptomethylen-Verbindungen (2) zur Umsetzung gebracht, indem beide Komponente in Gegenwart einer Hilfsbase in einem polaren Lösungsmittel, wie z. B. Acetonitril, erwärmt werden. Die entstehenden 1,3-Thiazole 3 sind daraufhin aus der Reaktionsmischung nach dem Erkalten durch Absaugen meist glatt isolierbar (vgl. Tab.).

Die für den Ringschluß erforderlichen Iminiumsalze 1 waren nach einem kürzlich von uns gefundenen Verfahren durch Reaktion von Nitrilen mit Formamidchlorid-Salzen bequem zugänglich^{4,5}.

Die Struktur der erhaltenen 1,3-Thiazole 3 ließ sich durch unabhängige Synthese sichern. Hierzu verwandten wir eine Reaktion analog Schema B⁶, indem ausgehend von 1-Chloro-2-aza-propen-iminiumsalzen 1 zunächst mit Natriumsulfid oder -thiosulfat entsprechende N-Thioacylformamidine 4 hergestellt wurden⁷, die dann ihrerseits mit einer Halogenomethylen-Verbindung 5 zum gewünschten 1,3-Thiazol kondensierbar waren. Außerdem stehen die erhaltenen spektroskopischen und analytischen Daten der 3 mit der angegebenen Struktur im Einklang.



1,3-Thiazole 3 (vgl. Tab.); allgemeine Herstellungsvorschrift:

1-Chloro-2-aza-propen-iminium-perchlorat 1 (Y = ClO₄) (0.01 mol) und Mercaptomethylen-Verbindungen 2 (0.01 mol) werden in Acetonitril (6 ml) suspendiert und mit Triäthylamin (2 ml) versetzt. Man kocht kurz auf, läßt abkühlen, saugt das ausfallende Thiazol ab und kristallisiert um.

2-Acetyl-5-(4-dimethylamino-phenyl)-1,3-thiazol (3d) aus 4:

N-(4-Dimethylamino-thiobenzoyl)-N,N'-dimethyl-formamidin (2.35 g, 0.01 mol)⁷ wird in Acetonitril (8 ml) gelöst, mit Chloroaceton (0.92 g, 0.01 mol) und Triäthylamin (2.5 ml) versetzt und zwei Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, saugt das ausfallende Endprodukt ab und kristallisiert um; Ausbeute: 1.5 g (61%); F.: 170–171°.

¹ V. Mitteilung vgl.: J. Liebscher, H. Hartmann, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* im Druck.

² J. M. Sprague, A. H. Land in R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1957, S. 496ff.

³ J. Liebscher, H. Hartmann, *Z. Chem.* **14**, 470 (1974).

⁴ J. Liebscher, H. Hartmann, *Z. Chem.* **14**, 358 (1974).

⁵ J. Liebscher, H. Hartmann, *Z. Chem.* **15**, 16 (1975).

⁶ J.-C. Meslin, H. Quiniou, *Synthesis* **1974**, 298.

⁷ J. Liebscher, H. Hartmann, *Z. Chem.* **15**, 438 (1975).