

F. Eiden und U. Schaffer

Notiz über die Darstellung von 2-Äthenylimino-thiazolin-Derivaten¹⁾

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 1. September 1970)

Äthenyl- bzw. Bisäthenyl-thioharnstoff-Derivate (1 bzw. 4) reagieren mit α -Halogenketonen zu den Äthenylimino-thiazolinen 2, 3, 5, 6.

Ethenylimino-thiazoline Derivatives

Ethenyl or bisethenyl thiourea derivatives (1 or 4 resp.) react with α -halogen ketones to the ethenylimino-thiazolines 2, 3, 5, 6.

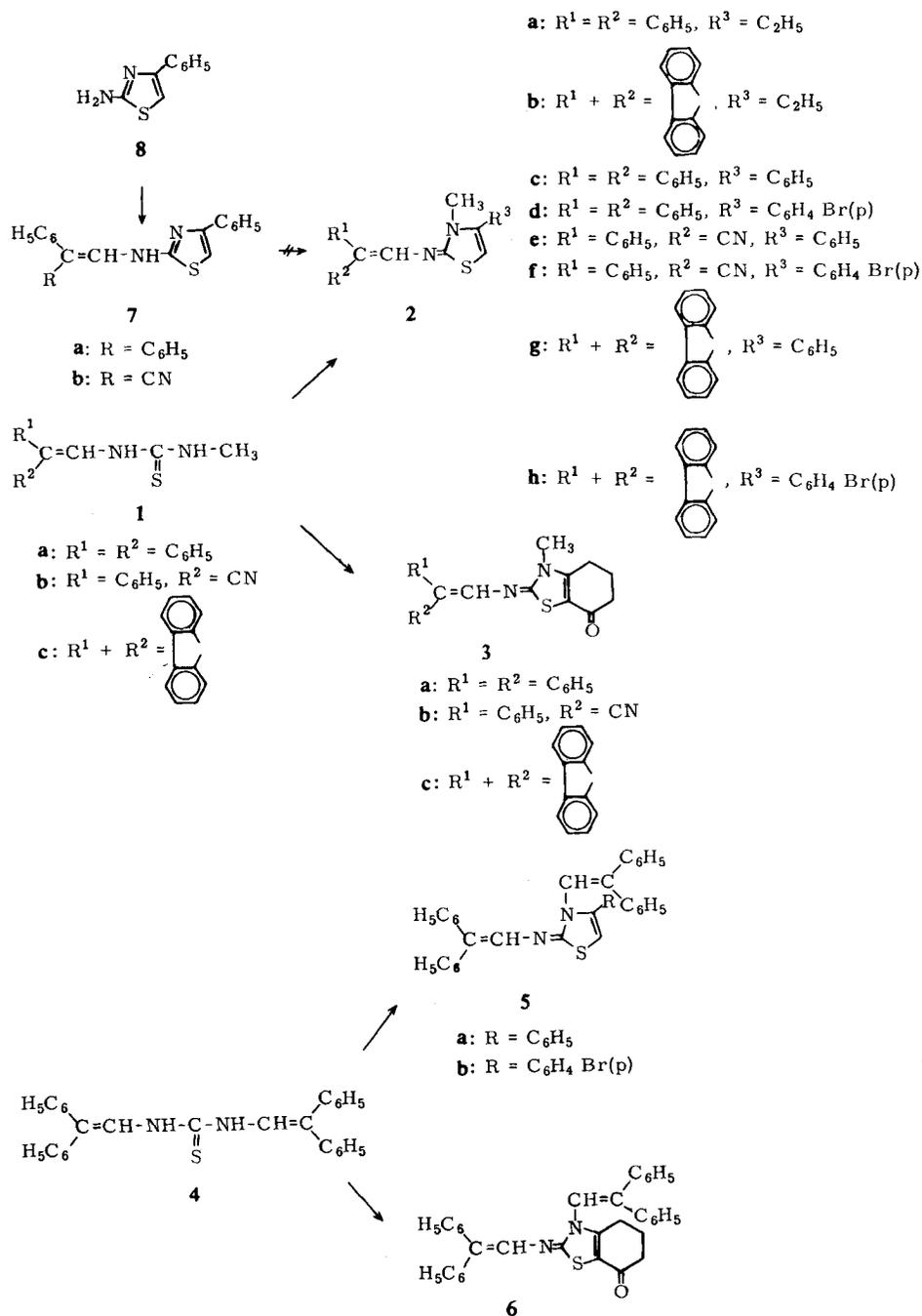
Die Äthenylthioharnstoff-Derivate 1a–c und 4 reagieren mit α -Halogenketonen zu den 2-Äthenylimino-thiazolinen 2a–h, 3a–c bzw. 5a, b und 6. Die Hydrolyse von 2 zu einem Thiazolinon gelang nicht, ebensowenig der Versuch, 2c durch Methylieren des aus 8 mit Diphenylacetaldehyd darstellbaren Thiazols 7a darzustellen.

Bei den UV-Spektren von 2 und 3 fällt die Abhängigkeit der Lage der Hauptmaxima von den Substituenten R¹ und R² auf, die in der Reihenfolge Diphenyl-/Phenylcyan-/Diphenylen- eine bathochrome Wirkung ausüben²⁾.

Die IR-Spektren der Thiazoline zeigen regelmäßige Banden bei 1600–1620/cm, 1525–1550/cm und 1575–1590/cm³⁾.

Bei den NMR-Spektren sind besonders die bei 5.9–6.0 und 6.8–7.0 ppm auftretenden Singulets interessant, die die Äthenyl- bzw. Thiazolin-5-methin-Protonen repräsentieren. Eine Zuordnung ist möglich, da in den Spektren der 5-substituierten Thiazoline (3) das Äthenylprotonen-Singulett bei 6.85 ppm auftritt. Bei den Spektren der Thiazole 7a und b erscheint das C-5-Proton mit einem scharfen Singulett bei 6.75 ppm, während das Äthenyl-Signal vom Aromaten-Multiplett überdeckt wird⁴⁾.

- 1 20. Mitt. über Untersuchungen an Enamiden; 19. Mitt. F. Eiden und U. Schaffer, Arch. Pharmaz., 304, 445 (1971).
- 2 Über UV-Spektren von 2-Imino-thiazolinen: S. Bogomolow, Ya. N. Sheinker, I. Ya. Poštovskii, Doklady Akad. Nauk SSSR, 93, 277 (1953), C. A. 48, 3143 (1954) sowie Ž. obšč. chim. 24, 539 (1954), C. A. 48, 8654 (1954); W. Wilson und R. Woodger, J. chem. Soc. (London) 1955, 2943; M. Sélim, O. Tétu, M. Sélim und P. Rumpf, Bull. Soc. chim. France 1966, 3403; J. L. M. Loomans, Bull. Soc. chim. Belges 75, 380 (1966).
- 3 Über IR-Spektren von Thiazolinen und Thiazolen: S. Bogomolow und Mitarb.²⁾; R. Arnaud, M. Gelus, J. C. Malet, J. M. Bonnier, Bull. Soc. chim. France 1966, 2857; G. Vernin, J. P. Aune, H. J. M. Don, J. Metzger, Bull. Soc. chim. France 1967, 4523; A. Taurins, J. G. Fenyes, R. N. Jones, Canad. J. Chem. 35, 423 (1957).
- 4 Über NMR-Spektren von Thiazolen: H. Suhr, Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1965, S. 234; E. J. Vincent, R. Phan-Tau-Lun, Bull. Soc. chim. France 1966, 3524.



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Allgem. Angaben und benutzte Geräte¹⁾

Darstellung der 2-Imino-thiazoline 2a–h, 3a–c, 5a, b und 6 sowie der Thiazole 7a und b:

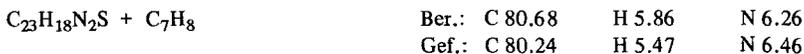
Je 0.01 Mol Thioamid 1 bzw. 4 und α -halogeniertes Keton (ω -Bromacetophenon, p-, ω -Dibromacetophenon, Bromcyclohexandion, Chlorbutanon) wurden etwa 30 Min. in Äthanol und einigen Tropfen Pyridin rückfließend erhitzt, das Lösungsmittel wurde dann zum größten T. abdestilliert, der Rückstand mit Ammoniak versetzt und der abgesaugte Niederschlag aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Substanz	Summenformel (Mol.-Gew.) Ausbeute in % d. Th.	Eigenschaften Schmp. (umkrist. aus)	UV _{max} (nm) in Methanol	Analysen				
				Ber.: Gef.:	C	H	N	S
2a	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ S (320.5) 75	gelbe Nadeln 108° (Äthanol)	363		74.96	6.29	8.74	10.00
					74.46	6.53	8.64	9.91
2b	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S (318.4) 60	tief gelbe Nadeln 176° (Äthanol)	414		75.44	5.69	8.79	10.07
					75.29	5.77	8.72	10.09
2c	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ S (368.5) 70	141° (Äthanol)	363		78.22	5.47	7.60	
					78.35	5.41	7.76	
2d	C ₂₄ H ₁₉ N ₂ SBr (447.4) 55	129° (Äthanol)	362		64.43	4.28	6.26	
					64.62	4.28	6.20	
2e	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ S (317.4) 65	115° (Eisessig)	386		71.90	4.76	13.24	
					71.89	4.83	12.91	
2f	C ₁₉ H ₁₄ N ₃ SBr (369.3) 45	146° (Äthanol/ Wasser)	387		57.59	3.56	10.60	
					57.59	3.99	10.59	
2g	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ S (366.5) 45	149° (Äthanol)	414		78.66	4.95	7.64	
					79.06	5.26	7.55	

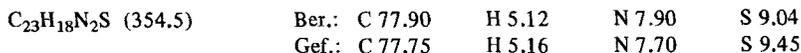
Substanz	Summenformel (Mol.-Gew.) Ausbeute in % d. Th.	Eigenschaften Schmp. (umkrist. aus)	UV _{max} (nm) in Methanol	Analysen			
				Ber.: Gef.:	C	H	N
2h	C ₂₄ H ₁₇ N ₂ SBr (445.4) 75	170° (Z) (Aceton/ Wasser)	414	64.72 64.40	3.84 4.20	6.29 6.18	
3a	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ OS (360.5) 65	199° (Äthanol)	339	73.30 73.68	5.59 5.93	7.77 7.77	Gef.: Mol.-Gew. 343 (CHCl ₃)
3b	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS (309.4) 70	254° (Eisessig)	402	66.00 65.70	4.89 5.17	13.58 13.81	
3c	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ OS (358.5) 55	261° (CHCl ₃ / Äthanol)	426	73.70 73.59	5.06 5.52	7.82 7.71	
5a	C ₃₇ H ₂₈ N ₂ S (532.8) 50	gelbe Nadeln 201° (Äthanol)	345	83.42 83.01	5.31 5.23	5.25 5.15	Gef.: Mol.-Gew. 535 (Aceton)
5b	C ₃₇ H ₂₇ BrN ₂ S (611.6) 40	gelbe Kristalle 222° (Aceton)	383	72.66 72.27	4.45 5.03	4.58 4.47	
6	C ₃₅ H ₂₈ N ₂ OS (524.7) 55	gelbe Kristalle 208° (Äthanol)	383	80.12 80.11	5.51 5.89	5.34 4.95	

2-(1'-Diphenyl-äthenyl-2'-)amino-4-phenyl-thiazol 7a

2-Amino-4-phenyl-thiazol wurde mit Diphenyl-acetaldehyd in Toluol am Wasserabscheider mit wenig p-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Die Substanz kristallisierte mit einem Mol Toluol aus.



Wurde nach der gleichen Methode mit Ameisensäure als Katalysator gearbeitet, dann der vom Lösungsmittel befreite Rückstand mit Methanol erhitzt, abgesaugt, mit Petroläther gewaschen sowie aus Äthanol umkristallisiert, so erhielten wir 7a. Gelbliche Nadeln (Äthanol); Schmp. 137°; UV_{max} = 332 nm; Ausbeute 60 % d. Th.



2-(1'-Phenyl-1'-cyan-äthenyl-2'-Jmino-4-phenyl-thiazol 7b

2-Amino-4-phenyl-thiazol und Phenyl-cyanacetaldehyd wurden am Wasserabscheider in Toluol mit wenig p-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Gelbe Nadeln (Äthanol); Schmp. 213°; $UV_{\max} = 341 \text{ nm}$; Ausbeute 70 % d. Th.

$C_{18}H_{13}N_3S$ (303.4)

Ber.: C 71.26

H 4.32

N 13.85

Gef.: C 71.18

H 4.51

N 13.23

Anschrift: Prof. Dr. F. Eiden, 8 München 2, Sophienstr. 10.

[Ph 929]

G. Seitz und H. Mönnighoff

Heterosesquifulvalenchinone

8. Mitt. über Cyclopentadienylidene¹⁾

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Marburg
(Eingegangen am 1. Oktober 1970)

2,3-Dichlor-cyclopenten-2-dion (1,4) (4) reagiert mit 2,6-Dimethyl-4-pyron oder 1-Thio-4-pyron in Acetanhydrid als Kondensationsmittel zu den Heterosesquifulvalenchinonen 6a und 6b mit Sauerstoff und Schwefel als Heteroatomen. Das Azaloge 7 läßt sich aus 6a mit wäßrigem Ammoniak gewinnen. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen 6 und 7 werden diskutiert und mit denen des Sesquifulvalenchinons (2) verglichen, für das ein neuer, einfacher Syntheseweg angegeben wird.

Heterosesquifulvalene-quinones, Part 8

Reaction of 2,3-Dichlorocyclopentene-2-dione(1,4) (4) with 2,6-dimethyl-4-pyrone or 1-thio-4-pyrone and acetic anhydride yields the heterosesquifulvalene-quinones 6a and 6b containing oxygen or sulfur as hetero atoms. The nitrogen analog 7 can be obtained from 6a with aqueous ammonia. The spectroscopical properties of the compounds 6 and 7 are discussed and compared with those of the sesquifulvalene-quinone (2); a new, simpler synthesis of 2 is described.

Triapenta – und Pentaheptafulvalen – 1,4-chinone 1 und 2 wurden in letzter Zeit hinsichtlich Polarität und Elektronenverteilung eingehend untersucht²⁾. Uns inter-

1 7. Mitt.: G. Seitz und H. Mönnighoff, *Angew. Chem.* 82, 938 (1970). 6. Mitt.: *Liebigs Ann. Chem.* 732, 131 (1970).

2 Y. Kitahara, I. Murata und T. Asano, *Bull. chem. Soc. Japan* 37, 924 (1964); S. Katagiri, I. Murata, Y. Kitahara und H. Azumi, *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 281 (1965); I. Agranat, R. M. I. Loewenstein und E. D. Bergmann, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3278 (1968).