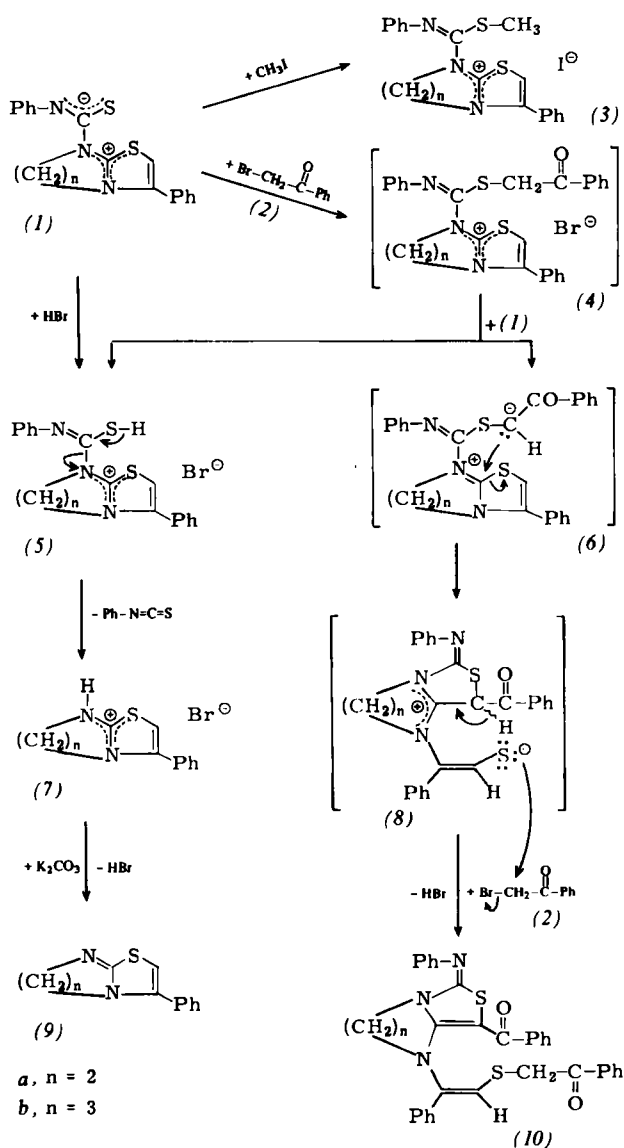


# Neue Ring-Transformation von zwitterionischen bicyclischen Thiazolsystemen

Von Sang-Woo Park, Walter Ried und Walter Schuckmann<sup>[\*]</sup>  
Professor Richard Wegler zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Phenacylbromid (2) mit den bicyclischen zwitterionischen Thiazolen (1a) und (1b), die aus einer Dreikomponenten-Reaktion von cyclischen Thioharnstoffen, Quecksilber-bis(phenylacetyliden) und Phenylisothiocyanat hervorgehen<sup>[1, 2]</sup>, entstehen nicht die den Iodiden (3)<sup>[2]</sup> entsprechenden Bromide (4), sondern unter Ringöffnung und erneutem Ringschluß die neuen bicyclischen Thiazole 2-[2-(7-Benzoyl-5-phenylimino-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-c]thiazol-1-yl)-2-phenylvinylthio]acetophenon (10a) bzw. 2-[2-(8-Benzoyl-6-phenylimino-1,2,3,4-tetrahydrothiazolo[3,4-a]pyrimidin-1-yl)-2-phenylvinylthio]acetophenon (10b).



Da aus spektroskopischen Daten (Tabelle 1) für die Produkte (10) keine eindeutige Strukturaussage abzuleiten war, wurde die Molekülstruktur von (10a) röntgenographisch be-

stimmt. Das Formelschema zeigt die vermutete Bildungsweise dieser Verbindungen. Die gleichzeitige Entstehung des Salzes (7)<sup>[3, 4]</sup> resultiert offenbar aus einer Sekundärreaktion des unbeständigen Primärproduktes (4) unter Einwirkung von (1). Die direkte Umsetzung von (1) mit HBr ergibt über (5) ebenfalls das Salz (7), aus dem mit wäßriger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung die freie Base (9)<sup>[2]</sup> erhalten wird. Das säulenchromatographisch isolierte Phenylisothiocyanat kann mit Anilin in Methanol als *N,N'*-Diphenylthioharnstoff abgefangen werden.

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (10a) und (10b) (es liegen korrekte Elementaranalysen und Massenspektren vor).

	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [a] [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR [b] [δ, ppm]
(10a)	40	197	3060 1680	3.86–4.2 (m, 6H) 6.06 (s, 1H) 6.68–7.96 (m, 20H)
(10b)	32	154	3060 1690	1.5–2.1 (m, 2H) 3.1–4.2 (m, 6H) 5.94 (s, 1H) 6.7–8.1 (m, 20H)

[a]  $\nu(\text{=CH})$  und  $\nu(\text{C=O})$  in KBr.

[b] Bedingungen: 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Hexamethyldisiloxan intern.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 2 mmol (1a) in 200 ml heißem Aceton [bei (1b): 100 ml] gibt man 2 mmol (2) in 10 ml Aceton, kocht 5 min unter Rückfluß, läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen, filtriert die farblosen Kristalle (7) ab und destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird nach Versetzen mit wenig Chloroform und Aufbewahren bei Raumtemperatur von unlöslichen Bestandteilen befreit und erneut zur Trockne eingeeengt. Aus dem Rückstand wird (10) säulenchromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel: Benzol/Essigester 3:1) abgetrennt. Umkristallisation aus wenig Aceton in der Kälte ergibt gelbe Kristalle.

Eingegangen am 5. Mai 1976 [Z 472]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55139-32-7 / (1b): 55139-34-9 / (2): 70-11-1 /

(10a): 59643-55-9 / (10b): 59643-56-0.

[1] W. Ried, R. Oxenius u. W. Merkel, *Angew. Chem.* 84, 535 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 511 (1972).

[2] W. Ried, W. Merkel, S. W. Park u. M. Dräger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 79.

[3] W. Wilson u. R. Woodger, *J. Chem. Soc.* 1955, 2943; M. Fefer u. L. C. King, *J. Org. Chem.* 26, 828 (1961).

[4] V. K. Chadha u. H. K. Pujari, *Can. J. Chem.* 47, 2843 (1969).

## Vollständige asymmetrische Synthese und absolute Konfiguration eines Aminoacylmolybdän-Komplexes

Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer, Anh Thu Liu und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

Bei den früher beschriebenen Reaktionen von  $\eta$ -Cyclopentadienyl-tricarbonylhydriden von Molybdän (1) und Wolfram mit substituierten Aziridinen (2)<sup>[1]</sup> ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß die  $\beta$ -Aminoacyl-Chelatkomplexe (3) unter asymmetrischer Induktion entstehen.

[\*] Dr. S. W. Park und Prof. Dr. W. Ried  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt/Main 70  
Doz. Dr. W. Schuckmann  
Institut für Kristallographie der Universität  
Senckenberganlage 30, 6000 Frankfurt/Main 1

[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und Dipl.-Chem. A. Liu  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Doz. Dr. G. Huttner  
Anorganisch-chemisches Laboratorium, Fachbereich Chemie der Technischen Universität  
Arcisstraße 21, 8000 München 2