

Synthese und physikalische Eigenschaften erster 3,3'-verbrückter Bis- und Tris(1,3-thiazolium-4-olate) sowie eines 5,5'-verbrückten Bis(1,3-thiazolium-4-olats) und seine Überführung in 3,3'-(1,4-Phenylen)bis[2(1*H*)-pyridinone]

Hans Gotthardt* und Wolfgang Pflaumbaum

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal,
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 17. Dezember 1986

Die Synthese und physikalischen Eigenschaften der neuen Titelverbindungen vom Typ **7**, **9** und **12**, die zwei oder in einem Fall drei mesoionische 1,3-Thiazol-4-on-Systeme enthalten, werden beschrieben. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Dibenzoylethyn reagiert **12** unter Schwefel-Freisetzung zu den 3,3'-(1,4-Phenylen)bis[2(1*H*)-pyridinone]-Derivaten **23a** bzw. **b**.

Synthesis and Physical Properties of First 3,3'-Bridged Bis- and Tris(1,3-thiazolium-4-olates) as well as of One 5,5'-Bridged Bis(1,3-thiazolium-4-olate) and its Conversion into 3,3'-(1,4-Phenylene)bis[2(1*H*)-pyridinones]

The synthesis and physical properties of the novel title compounds of type **7**, **9**, and **12**, which contain two or in one case three mesoionic 1,3-thiazol-4-one systems, are described. With dimethyl acetylenedicarboxylate or dibenzoylethyn, **12** reacts under elimination of sulfur to produce 3,3'-(1,4-phenylene)bis[2(1*H*)-pyridinone] derivatives **23a** and **b**, respectively.

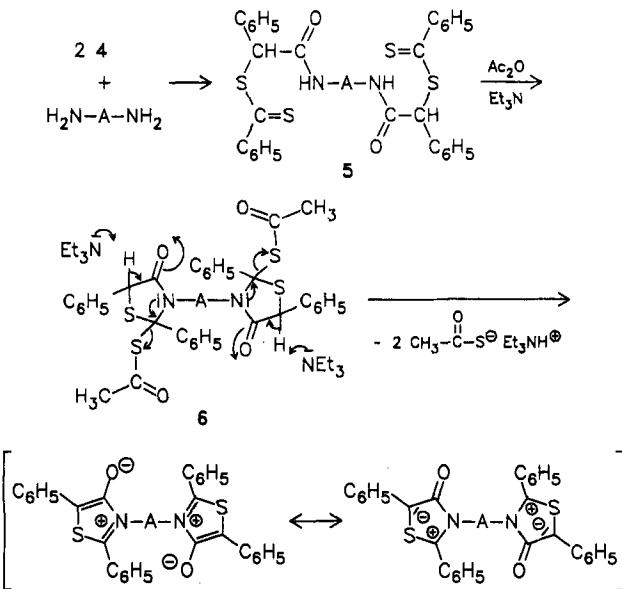
In Fortführung unserer Studien über die Darstellung und Eigenschaften 2,2'- und 5,5'-verbrückter Bis(1,3-dithiolylium-4-olate)^{1,2)} synthetisierten wir auch neue Bis(1,3-thiazolium-4-olate) sowie ein dreikerniges mesoionisches 1,3-Thiazol-4-on. Die Verbrückung der mesoionischen Heteroarene erfolgt dabei in drei Fällen über die 3-Stellungen und in einem Fall über die 5-Positionen.

Hier berichten wir über die Synthese und physikalischen Eigenschaften solcher mesoionischer Systeme vom Typ **7**, **9** und **12** sowie über einige Cycloadditionen an Alkine.

1. Synthese der 3,3'-verbrückten Bis- und Tris(1,3-thiazolium-4-olate) **7** und **9**

Einen interessanten Zugang zu 3,3'-verbrückten mehrkernigen mesoionischen 1,3-Thiazol-4-onen eröffnet der bisher nur einmal bei der Darstellung eines einkernigen Vertreters realisierte Weg über die Umsetzung von 1,3-Dithiolylium-4-olaten mit primären Aminen³⁾.

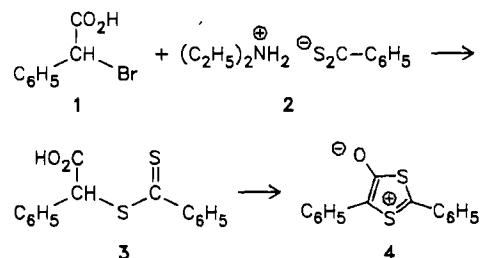
Das für die Synthese der 3,3'-verbrückten mesoionischen 1,3-Thiazol-4-one erforderliche 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**4**)⁴⁾ konnte jetzt in wesentlich höherer Ausbeute auf folgendem Weg zugänglich gemacht werden. Durch Umsetzung von **1** mit dem lagerfähigen und in Dichlormethan löslichen Dithiobenzoat **2** erhält man die Vorstufe **3** in 72–77proz. Ausbeute, während beim Arbeiten in wäßrigem Medium mit dem nur begrenzt lagerfähigen Natrium-dithiobenzoat die Verbindung **3** in nur 40–45% Ausbeute



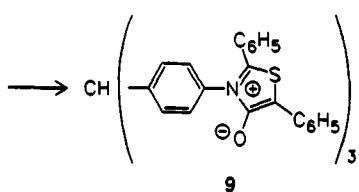
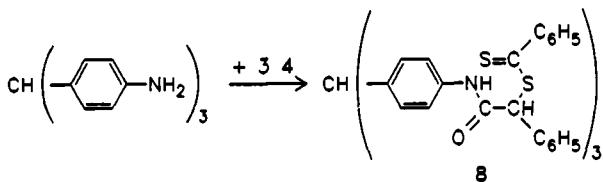
5, 7	-A-
a	
b	

anfällt⁴⁾. Die anschließende Überführung von **3** in **4** (85–90%) erfolgt problemlos analog Lit.⁴⁾.

Nach dreiwöchiger Einwirkung von 0.54 Moläquiv. 1,4-Phenyldiamin auf **4** in Dichlormethan bei Raumtemperatur im Dunkeln verschwindet die tiefviolette Eigenfarbe von **4** unter Abscheidung von 61% rosafarbenem **5a**. In ähnlicher Weise erhält man aus **4** und 4,4'-Diamino(diphe-



nylmethan) oder 4,4',4"-Triamino(triphenylmethan) die Vorstufen **5b** (53%) bzw. **8** (31%), deren rosarote Eigenfarbe auf das Konto des überlappungsverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenüberganges bei $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 495$ nm (2.48 bzw. 2.67) im UV-VIS-Spektrum geht.



Die Konstitutionen **5a, b** und **8** folgen aus den spektroskopischen Daten. Bei der Elektronenstoßanregung von **5a, b** und **8** sind keine Molekül-Ionen detektierbar, sondern die Massenspektren bieten als gemeinsames Merkmal die Fragment-Ionen bei $m/z = 270$ (4^+), 210 ($4^+ - \text{COS}$) und 121 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$). Offensichtlich erleiden **5a, b** und **8** im Massenspektrometer eine Amin-Abspaltung unter Bildung des Molekül-Ions der mesoionischen Verbindung **4**, das anschließend einer weiteren Fragmentierung unterliegt.

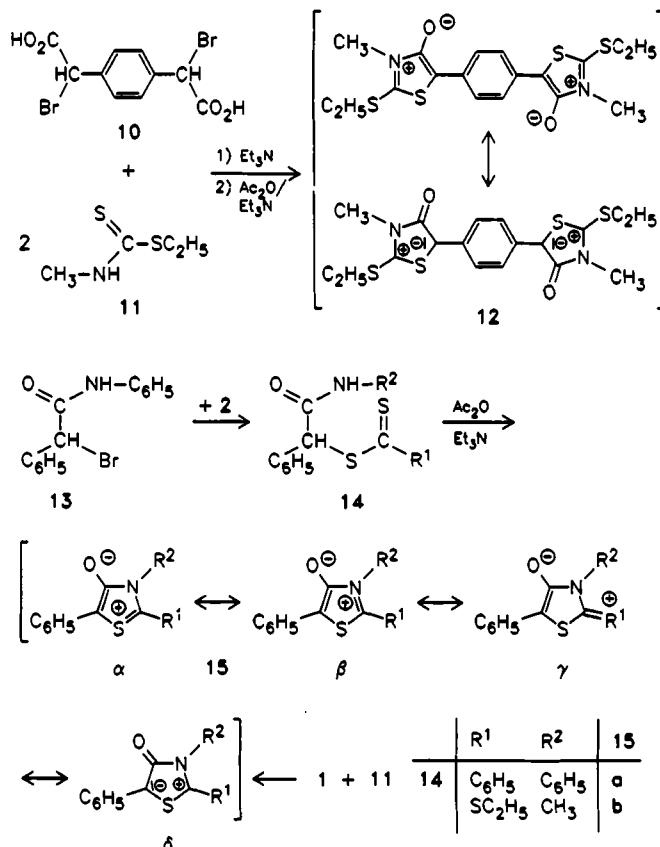
Beim Umkristallisieren oder bei der Behandlung mit Acetanhydrid/Triethylamin bei Raumtemperatur erleiden die Verbindungen **5a, b** oder **8** keine Cyclisierung zu den mesoionischen Heteroarenen vom Typ **7** bzw. **9**. Erhitzt man dagegen die Suspensionen aus **5a, b** oder **8** in Acetanhydrid/Triethylamin 10 Minuten auf 120–160°C. so kristallisieren nach kurzer Zeit die roten bis dunkelroten mesoionischen 1,3-Thiazol-4-one **7a, b** bzw. **9** in 81 bis 59proz. Ausbeute aus.

Der mesoionische Charakter der zweikernigen 1,3-Thiazol-4-one **7a, b** und des dreikernigen Vertreters **9** dokumentiert sich in den hohen Zersetzungspunkten sowie in der Schwerlöslichkeit in üblichen organischen Solvenzien. Eine Umlösung gelingt durch Lösen in Trifluoressigsäure und Versetzen mit Triethylamin; dabei werden jedoch keine analyseinreinen Produkte erhalten.

Da die Vorstufen **5** oder **8** mit dem Anhydrocyclisierungsreagens Acetanhydrid/Triethylamin erst bei Temperaturerhöhung Ringschluß zu **7** bzw. **9** erleiden, nehmen wir an, daß in **5** oder **8** zunächst durch Triethylamin-katalysierten nucleophilen Angriff des Amidstickstoffs am elektrophilen Thiocarbonylkohlenstoff Ringschluß mit nachgeschalteter Acetylierung zum Bis(thiolester) vom Typ **6** bzw. im Fall von **8** zu einem analogen Tris(thiolester) erfolgt, der anschließend durch die Base Triethylamin im Sinne der im Formelbild am Beispiel von **6** skizzierten Pfeile Thioessigsäure unter Bildung der mesoionischen Heteroarene **7a, b** bzw. **9** abspaltet.

2. Darstellung des 5,5'-verbrückten Bis-(1,3-thiazolium-4-olats) **12** und der einkernigen Vergleichsverbindungen **15a, b**

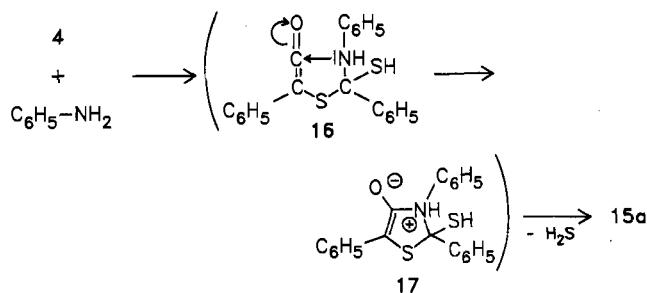
Die Synthese des 5,5'-verbrückten Bis(1,3-thiazolium-4-olats) **12** erfolgt vorteilhaft analog dem für einkernige Vertreter vom Typ **15a** beschriebenen Weg⁵⁾ durch Umsetzung der DL-1,4-Phenylebis(bromessigsäure) (**10**)²⁾ mit Methyl-dithiocarbamidsäure-ethylester (**11**) und anschließende Anhydrocyclisierung mit Acetanhydrid/Triethylamin. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Vertretern **7** und **9** lassen sich diesmal die in 35proz. Ausbeute anfallenden braunroten Kristalle aus Chloroform/Aceton zu analysenreinem **12** umkristallisieren.



Auf analogem Syntheseweg ist auch das für vergleichende Studien benötigte 2-(Ethylthio)-3-methyl-5-phenyl-1,3-thiazolium-4-olat (**15b**) durch Reaktion von **1** mit **11** und anschließende Anhydrocyclisierung in 30% Ausbeute zugänglich. Demgegenüber gelingt die Synthese des schon früher auf einem anderen Weg^{5,6)} dargestellten einkernigen mesoionischen 1,3-Thiazol-4-ons **15a** analog der Synthese von **7** und **9** durch Umsetzung von **13** mit **2** zu **14**, das bei der Anhydrocyclisierung 67% **15a** liefert.

Nach früheren Besunden fällt **15a** (76%) als Hauptprodukt auch bei der Reaktion des mesoionischen 1,3-Dithiol-4-ons **4** mit überschüssigem Anilin an³⁾. Damals hatten wir **14** als mögliche Zwischenstufe bei der zu **15a** führenden Reaktion postuliert. Bei der Behandlung mit Anilin geht **14** jedoch nicht in **15a** über. Daraus kann man schließen, daß der **15a**-Bildung nicht – wie früher postuliert³⁾ – ein Angriff des wenig basischen Anilins in 4-Stellung,

sondern in der 2-Position von **4** unter Ringöffnung vermutlich zum Keten-Derivat **16** vorausgeht. Durch intramolekulare nucleophile Attacke des Stickstoffs am Ketencarbonylkohlenstoff wird **16** in **17** übergeführt, das schließlich unter H₂S-Abspaltung zu **15a** aromatisiert. Die bevorzugte Ausbildung der C—N-Bindung beim Übergang von **16** in **17** gegenüber einer C—S-Bindung (Rückreaktion) geht vermutlich auf das Konto des etwas größeren Gewinns an σ-Bindungsenergie. Mit dem stärker basischen Morpholin reagiert **4** dagegen zu Thiobenzomorpholid und Dibenzylsulfid-α,α'-dicarbonsäure-dimorpholid als Ergebnis eines nucleophilen Angriffs sowohl in 4- als auch in 2-Stellung von **4**³⁾.



Nach mehrmonatiger Lagerung an der Luft zersetzen sich die mesoionischen 2-(Ethylthio)-1,3-thiazol-4-one **12** und **15b**. Im Gegensatz zu den 5,5'-verbrückten Bis[(2-alkylthio)-1,3-dithiolylium-4-olaten]²⁾, die im Zuge der Umkristallisation eine interessante Dimerisierung eingehen, erleiden die ebenfalls mit einem maskierten Thiocarbonyl-Ylid-System ausgestatteten Vertreter **12** und **15b** beim Umkristallisieren keine Dimerisierung.

3. Spektroskopische Daten der 1,3-Thiazolium-4-olate 7, 9, 12 und 15b

In Einklang mit dem mesoionischen Charakter zeigen die mehrkernigen 1,3-Thiazolium-4-olate vom Typ **7**, **9** und **12** im IR-Spektrum aufgrund des geschwächten Doppelbindungsanteils die Pseudolactam-Valenzschwingung bei 1630–1611 cm⁻¹, und die C=N-Bande erscheint bei 1589–1588 cm⁻¹. Damit liegen beide Absorptionen im gleichen Bereich wie in **15a**³⁾, **b** und weiteren einkernigen mesoionischen 1,3-Thiazol-4-onen⁵⁾.

Da eine Verbrückung der mesoionischen 1,3-Thiazol-4-one über die 3,3'-Positionen keine Erweiterung des π-Konjugationssystems bewirkt, findet man den längstwelligen π→π*-Elektronenübergang in den UV-Spektren der Verbindungen **7a, b** und **9** im gleichen Bereich wie beim einkernigen Vertreter **15a** ($\lambda_{\max} = 494$ nm, Dioxan)³⁾. Demgegenüber bewirkt eine Verbrückung über die 5,5'-Stellungen der 1,3-Thiazol-4-one wie bei den analog aufgebauten Bis(1,3-dithiolylium-4-olaten)²⁾ eine sehr deutliche bathochrome Verschiebung von $\lambda_{\max} = 441$ (**15b**) nach 506 nm (**12**).

Die Schwerlöslichkeit der Verbindungen **7a, b**, **9** und **12** vereitelte die Registrierung auswertbarer NMR-Spektren. Das wesentlich besser lösliche **15b** zeigt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum die Resonanzen der Kohlenstoffatome C-2, -4 und -5 bei δ = 149.82, 159.19 und 96.01, die gegenüber den analogen Absorptionen im 2-(*tert*-Butylthio)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (140.16, 185.21 und 125.39)²⁾ signifikante Verschiebungen aufweisen.

Nach dem Ergebnis einer am Beispiel des 3-Amino-2-(methylthio)-5-phenyl-1,3-thiazolium-4-olats ausgeführten Röntgenstruktur-

turanalyse wird das mesoionische Heteroaren am besten durch die Grenzformeln vom Typ **15a**–γ beschrieben⁷⁾. Danach liegt beispielsweise der C(4)–C(5)-Bindungsabstand mit 1.310 Å im typischen CC-Doppelbindungsbereich, während die C(4)–O-Bindungslänge mit 1.326 Å einen erheblichen Einfachbindungscharakter aufweist, was für eine verstärkte exocyclicle Delokalisierung der negativen Ladung spricht. Des Weiteren entspricht die C(2)–N(3)-Bindungslänge von 1.266 Å einer CN-Doppelbindung.

Diese Strukturverhältnisse spiegeln sich auch in den ¹³C-Resonanzlagen von **15b** wider. So ist in **15b** die Resonanzlage von C-4 gegenüber der des Carbonylkohlenstoffs im 3-Pyrrolin-2-on (δ = 175.5)⁸⁾ erheblich nach größerer magnetischer Feldstärke verschoben; sie erscheint somit im Bereich des Kohlenstoffatoms C-1 von beispielsweise 1-Methoxycyclohexen (155.5)⁸⁾. Die C-5-Resonanz von **15b** liegt dagegen im typischen Bereich der C-2-Absorption von Enolethern⁸⁾.

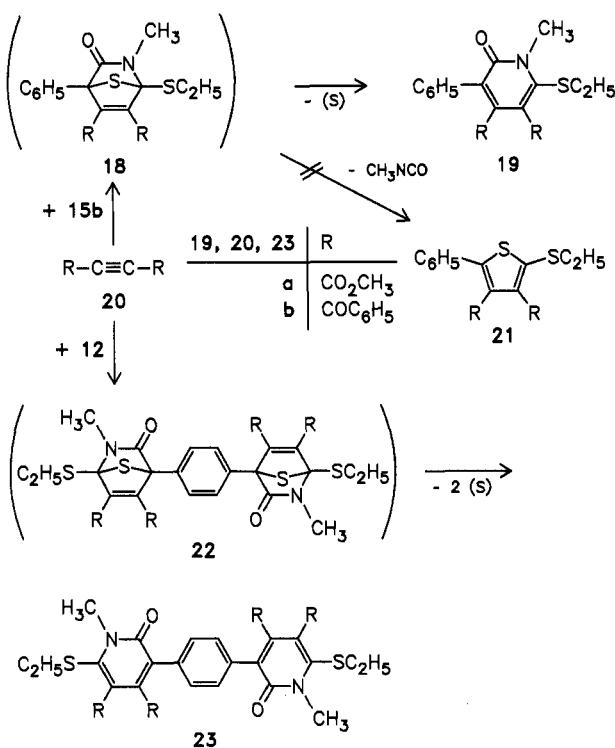
Wie schon bei den einkernigen mesoionischen 1,3-Thiazol-4-onen beobachtet⁹⁾, spalten **7a, b** bei der Elektronenstoßionisation zuerst C₆H₅CS und CO ab. Dann schließt sich eine Fragmentierung von Diphenylacetylen und Schwefel am zweiten Kern der Bis(1,3-thiazolium-4-olate) an, wie die Fragment-Ionen bei *m/z* = 221 (**7a**) und 311 (**7b**) nahelegen.

Das 5,5'-verbrückte Bis(1,3-thiazolium-4-olat) **12** zeigt dagegen einen anderen Zerfallsmechanismus. In diesem Fall beobachtet man einerseits zuerst die Abspaltung von CO bei *m/z* = 396 und danach die von CH₃NCSC₂H₅ (294), andererseits wird auch zuerst CH₃NCO (367) und anschließend CH₃NCSC₂H₅ (265) abgespalten.

4. [3 + 2]-Cycloadditionen von **12** und **15b** an Alkine

Wie die Grenzformel **15b** demonstriert, beinhalten die mesoionischen 1,3-Thiazol-4-one das maskierte 1,3-dipolare System eines Thiocarbonyl-Ylids, das mit elektronenarmen Alkinen zur [3 + 2]-Cycloaddition befähigt ist. Nach früheren Ergebnissen reagieren die einkernigen Vertreter **15** beispielsweise mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**20a**) zu nicht-isolierbaren Primäraddukten vom Typ **18**, die in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster zwei unterschiedliche Wege der Weiterreaktion einschlagen. So führt z. B. die Reaktion von **15** (R¹ = SC₂H₅, R² = C₆H₅) mit **20a** einerseits unter Phenylisocyanat-Abspaltung aus dem Primäraddukt zu einem Thiophen-Derivat vom Typ **21**¹⁰⁾, andererseits kommt es bei Einsatz von **15** (R¹ = R² = C₆H₅, 5-H) zur cheletropen Schwefel-Eliminierung aus dem Primäraddukt unter Bildung eines 2(1*H*)-Pyridinons vom Typ **19**⁹⁾. Bei der Umsetzung von **15a** mit Dicyanethin wurden sogar beide Reaktionswege beobachtet⁵⁾. Diese Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß der Fragmentierungsweg der 1:1-Primäraddukte stärker durch sterische Effekte als durch elektrostatische Effekte der Substituenten kontrolliert wird¹¹⁾. Demnach wäre bei der Reaktion von **15b** mit **20a** ein Thiophen-Abkömmling vom Typ **21** zu erwarten.

Um so überraschender ist das Ergebnis der Umsetzung von **15b** mit dem Acetylendicarbonester **20a**. Nach 2ständigem Erwärmen der Edukte in Toluol auf 80 °C erhält man nach Kristallisieren und säulenchromatographischer Aufarbeitung des Mutterlaugenrückstands insgesamt 34% 2-Oxo-4,5-pyridindicarbonester **19a** als Ergebnis einer cheletropen Schwefel-Abspaltung aus dem Primäraddukt vom Typ **18**. Auch Dibenzoylethinh (**20b**) reagiert mit **15b** unter Bildung des 2(1*H*)-Pyridinon-Derivats **19b**.



Diese 2(1H)-Pyridinon-Bildung ist kein Privileg des einkernigen Vertreters **15b**, sondern auch das zweikernige System **12** reagiert mit **20a** oder **b** über Primäraddukte vom Typ **22** und anschließender Schwefel-Eliminierung zu dem 3,3'-(1,4-Phenylen)bis[2(1H)-pyridinon]-Abkömmling **23a** (29%) bzw. **b** (13%).

Die Konstitutionen der 2(1H)-Pyridinone **19** und **23** folgen aus Elementaranalysen und spektroskopischen Daten. So zeigen die 2-Oxo-4,5-pyridindicarbonester-Abkömmlinge **19a** und **23a** in Übereinstimmung mit ähnlich substituierten 2(1H)-Pyridinonen¹²⁾ im IR-Spektrum drei C=O-Valenzschwingungen. Dabei entspricht die Absorption bei 1746–1741 cm⁻¹ der 4-Estergruppe, während die der 5-Esterfunktion infolge der konjugativen Kopplung mit dem Stickstoff und der Ethylthiogruppe nach 1723–1720 cm⁻¹ verschoben ist, und die Valenzschwingung der 2-Oxo-Funktion tritt bei 1648–1645 cm⁻¹ auf. In **19b** und **23b** liegen die C=O-Banden in den erwarteten Bereichen.

Die Massenspektren von **19** und **23** weisen intensive Molekül-Ionen (100–12%) auf, und bei den zweikernigen Vertretern **23a, b** erscheinen neben anderen zweifachgeladenen Fragment-Ionen noch die doppeltgeladenen Molekül-Ionen bei *m/z* (%) = 322 (6, **23a**²⁺) bzw. 414 (2, **23b**²⁺). Auch alle weiteren spektroskopischen Daten sind mit den Konstitutionen **19** und **23** in Einklang (s. Exp. Teil).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Aufnahme einiger Massenspektren sowie der Bayer AG, der Hoechst AG und der BASF AG für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550.

– ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht an-

ders erwähnt, wurden die Spektren bei 60 MHz registriert. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT 80 A (20 MHz), δ = 0.00 für Tetramethylsilan. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: Modell MFB-595 der Fa. Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck, Fließmittel Toluol/Essigester (90:10). – Die Cycloadditionen werden in absol. Lösungsmitteln und unter Stickstoff-Schutz durchgeführt.

Synthese der Vorstufen

DL-Phenyl/[thiobenzoyl]thioessigsäure (3): Die Mischung aus 10.8 g (50.2 mmol) DL-Bromphenylessigsäure (1)⁴⁾, 12.5 g (55.1 mmol) Diethylammonium-dithiobenzoat (2)²⁾ und 250 ml Dichlormethan erhitzt man 3 h unter Rückfluß, engt i. Vak. ein und verteilt den Rückstand zwischen Wasser und Ether. Die abgetrennte Etherphase wird dreimal mit verd. Natriumcarbonatlösung ausgezogen, und nach Waschen der vereinigten Auszüge mit Ether säuert man mit 2 N H₂SO₄ an und arbeitet über die Etherphase auf. Kristallisieren aus Benzol liefert 10.4–11.1 g (72–77%) orangefarbene Nadeln mit Zers.-P. 136–138°C (Lit.⁴⁾ 138.5–140°C, 40–45%).

DL-N,N'-(1,4-Phenylen)bis[2-phenyl-2-[thiobenzoyl]thioacetamid] (5a): Die Lösung aus 1.19 g (4.41 mmol) 2,5-Diphenyl-1,3-dithioliuum-4-olat (4) – dargestellt aus 3 nach Lit.⁴⁾ –, 0.239 g (2.21 mmol) 1,4-Phenyldiamin und 60 ml absol. Dichlormethan lässt man im Dunkeln bis zum Verschwinden der violetten Farbe (ca. 3 Wochen) bei Raumtemp. stehen, saugt den ausgeschiedenen Feststoff ab und wäscht mit Aceton nach. Man erhält 0.868 g (61%) rosafarbene Kristalle mit Schmp. 222–223°C (aus Toluol). – IR (KBr): 3280, 3255 und 3155 cm⁻¹ (NH), 1653 (Amid-I), 1603 und 1566 (C=C), 1509 (Amid-II), 1041 (C=S). – UV (Aceton): λ_{max} (lg ε) = 327 nm (4.21), 467 (sh, 2.53), 488 (2.62). – MS (212°C): *m/z* (%) = 332 (6), 270 (0.4, 4⁺), 210 (8, 4⁺ – COS), 178 (7, 210 – S), 154 (20, C₆H₅CS₂H⁺), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 105 (12), 77 (43).

C₃₆H₂₈N₂O₂S₄ (648.9) Ber. C 66.64 H 4.35 N 4.32 S 19.77
Gef. C 66.50 H 4.43 N 4.35 S 19.57

DL-N,N'-(Methyleni-4,1-phenylen)bis[2-phenyl-2-[thiobenzoyl]thioacetamid] (5b): Die Suspension aus 2.50 g (9.26 mmol) 4⁴⁾, 0.981 g (4.96 mmol) 4,4'-Diamino(diphenylmethan) und 50 ml Toluol lässt man bis zum Farbumschlag von Violett nach Rot bei 2°C stehen (ca. 3 Wochen), saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Toluol und Acetonitril nach. Umkristallisieren aus Aceton/Acetonitril ergibt 1.82 g (53%) rosafarbene Kristalle mit Schmp. 199.5–200.5°C. – IR (KBr): 3285 und 3180 cm⁻¹ (NH), 1655 (Amid-I), 1597 (C=C), 1509 (Amid-II), 1044 (C=S). – UV (Aceton): λ_{max} (lg ε) = 328 nm (4.20), 495 (2.48). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.84 (s, br; 2H, CH₂), 5.98 (s; 2H, 2CH), 7.06–8.07 (m; 28H, Aromaten-H), 10.64 (s; 2H, 2NH). – MS (235°C): *m/z* (%) = 435 (16), 332 (36), 270 (16, 4⁺), 210 (76, 4⁺ – COS), 198 (29, C₁₃H₁₄N₂⁺), 197 (23), 179 (65), 178 (94, 210 – S), 165 (67), 121 (95, C₆H₅CS⁺), 105 (52), 91 (95), 77 (94), 64 (100), 60 (83, COS⁺).

C₄₃H₃₄N₂O₂S₄ (739.0) Ber. C 69.89 H 4.64 N 3.79 S 17.36
Gef. C 69.77 H 4.57 N 3.98 S 17.14

DL-N,N',N''-(Methyldi-4,1-phenylen)tris[2-phenyl-2-[thiobenzoyl]thioacetamid] (8): Nach 3monatigem Stehenlassen (Raumtemp.) einer Lösung aus 2.61 g (9.67 mmol) 4⁴⁾, 0.933 g (3.23 mmol) 4,4',4"-Triamino(triphenylmethan) und 70 ml Dichlormethan erhält man durch Umkristallisieren des Niederschlags 1.11 g (31%) rosafarbene Kristalle mit Schmp. 214–215.5°C (aus Aceton/Acetonitril). – IR (KBr): 3290 und 3180 cm⁻¹ (NH), 1658 (Amid-I), 1592 (C=C), 1507 (Amid-II), 1042 (C=S). – UV (Aceton): λ_{max} (lg ε) = 328 nm (4.36), 495 (2.67). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.50 (s; 1H, CH), 5.96 (s; 3H, 3CH), 6.96–8.07 (m; 42H, Aromaten-

H), 10.70 (s; 3H, 3NH). — MS: m/z (%) = 389 (15), 332 (84), 270 (6, 4⁺), 210 (100, 4⁺ — COS), 178 (45, 210 — S), 165 (50), 121 (100, C₆H₅CS⁺).

C₆₄H₄₉N₃O₃S₆ (1100.5) Ber. C 69.85 H 4.49 N 3.82 S 17.48
Gef. C 69.97 H 4.50 N 3.73 S 16.99

D,L-2-Brom-N,2-diphenylacetamid (13): Zur Lösung aus 7.68 g (32.9 mmol) D,L-Bromphenylessigsäurechlorid und 15 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren innerhalb 1 h bei 0°C 3.05 g (32.8 mmol) Anilin in 30 ml absol. Benzol, röhrt noch 15 min nach, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert nach Trocknen zu 3.61 g (76%) farblosen Kristallen mit Schmp. 144–145°C (aus Benzol) um. — IR (KBr): 3285 und 3258 cm⁻¹ (NH), 1661 (Amid-I), 1615, 1602 und 1593 (C=C), 1549 (Amid-II). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.06 (s; 1H, NH), 5.77 (s; 1H, CH), 7.07–7.80 (m; 10H, 2C₆H₅). — MS (85°C): m/z (%) = 291 (15, C₁₄H₁₂⁸¹BrNO⁺), 289 (16, C₁₄H₁₂⁷⁹BrNO⁺), 210 (95, M⁺ — Br), 132 (47), 120 (100, C₆H₅NHCO⁺), 119 (97), 93 (58, C₆H₅NH₂⁺), 92 (49), 91 (66), 90 (89), 77 (54).

C₁₄H₁₂BrNO (290.2) Ber. C 57.95 H 4.17 N 4.83
Gef. C 57.77 H 4.27 N 4.86

D,L-N,2-Diphenyl-2-[thiobenzoyl]thioacetamid (14): Innerhalb von 1.5 h tropft man zu 1.02 g (3.52 mmol) 13 in 10 ml Aceton unter Rühren bei 0°C die Lösung aus 0.933 g (4.11 mmol) 2²⁾ und 30 ml Aceton, röhrt noch 2.5 h bei Raumtemp. nach, verdünnt mit Wasser, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Petrolether nach. Umkristallisieren aus Toluol liefert 0.984 g (77%) feine, ro-safarbene Nadeln mit Schmp. 161°C. — IR (KBr): 3274 cm⁻¹ (NH), 1672 sh und 1652 (Amid-I), 1610, 1598 und 1589 (C=C), 1542 (Amid-II), 1038 (C=S). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 227 nm (sh, 4.24), 245 (4.25), 300 (4.23), 336 (sh, 3.80), 4.67 (sh, 1.95), 494 (2.11). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.94 (s; 1H, NH), 6.00 (s; 1H, CH), 7.07–8.14 (m; 15H, 3C₆H₅). — MS (132°C): m/z (%) = 363 (3, M⁺), 270 (23, M⁺ — C₆H₅NH₂), 242 (8, M⁺ — C₆H₅CS), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 93 (24, C₆H₅NH₂⁺), 92 (21), 91 (48), 77 (48).

C₂₁H₁₇NOS₂ (363.5) Ber. C 69.39 H 4.71 N 3.85 S 17.64
Gef. C 69.49 H 4.68 N 3.63 S 17.76

1,3-Thiazolium-4-olate

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von 7, 9 und 15a: Die Vorstufen 5, 8 oder 14 werden mit dest. Acetanhydrid und absol. Triethylamin unter Rühren 10 min im Ölbad erwärmt, und nach 2 h Stehenlassen im Kühlschrank saugt man ab und fällt das Produkt aus Trifluoressigsäure unter Zusatz von Triethylamin um.

3,3'-(1,4-Phenylen)bis(2,5-diphenyl-1,3-thiazolium-4-olat) (7a): Aus 0.476 g (0.734 mmol) 5a, 0.40 ml Acetanhydrid und 0.90 ml Triethylamin (120°C) erhält man 0.343 g (81%) rote Kristalle mit Zers.-P. 326–327°C. Eine weitere Reinigung gelingt nicht. — IR (KBr): 1625 cm⁻¹ (C=O), 1595 sh (C=C), 1589 (C=N). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 272 nm (4.49), 296 (sh, 4.33), 483.5 (4.41). — MS: m/z (%) = 580 (32, M⁺), 431 (100, M⁺ — CO — C₆H₅CS), 403 (14, 431 — CO), 221 (12, C₁₄H₉N₂O⁺), 179 (86, C₁₃H₉N⁺), 141 (64), 77 (17), 76 (42, C₆H₄⁺).

C₃₆H₂₄N₂O₂S₂ (580.7) Ber. C 74.46 H 4.17 N 4.82
Gef. C 72.23 H 4.16 N 4.52

Molmasse Ber. 580.1279 Gef. 580.1264 (MS)

3,3'-(Methylendi-4,1-phenylen)bis(2,5-diphenyl-1,3-thiazolium-4-olat) (7b): 0.738 g (0.999 mmol) 5b, 0.50 ml Acetanhydrid und 0.30 ml Triethylamin (160°C) ergeben 0.423 g (63%) rote Kristalle mit Zers.-P. 244–246°C. — IR (KBr): 1622 und 1605 cm⁻¹ sh (C=O), 1588 (C=N). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 272 nm (4.49), 293 (sh, 4.37), 479 (4.42). — MS: m/z (%) = 670 (16, M⁺),

521 (55, M⁺ — CO — C₆H₅CS), 493 (10, 521 — CO), 389 (46), 373 (74), 311 (40, C₂₁H₁₅N₂O⁺), 269 (44, C₂₀H₁₅N⁺), 121 (36, C₆H₅CS⁺), 105 (54, C₆H₅CO⁺), 77 (42), 44 (100).

C₄₃H₃₀N₂O₂S₂ (670.9) Ber. C 76.99 H 4.51 N 4.18
Gef. C 75.53 H 4.44 N 3.99

3,3',3"- (Methylidintria-4,1-phenylen)tris(2,5-diphenyl-1,3-thiazolium-4-olat) (9): 0.550 g (0.500 mmol) 8, 0.70 ml Acetanhydrid und 0.60 ml Triethylamin (160°C) liefern 0.296 g (59%) dunkelrote Kristalle mit Zers.-P. 193–196°C. — IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (C=O), 1589 (C=N). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 257 nm (4.67), 297 (sh, 4.46), 479 (4.51). — MS: m/z (%) = 257 (4), 121 (13, C₆H₅CS⁺), 105 (100, C₆H₅CO⁺), 77 (57).

C₆₄H₄₃N₃O₃S₃ (998.3) Ber. C 77.00 H 4.34 N 4.21
Gef. C 73.03 H 4.42 N 3.99

5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(ethylthio)-3-methyl-1,3-thiazolium-4-olat] (12): Die Lösung aus 7.04 g (20.0 mmol) D,L-1,4-Phenylensib(bromessigsäure) (10)²⁾ und 60 ml Aceton/Ether (2:1) versetzt man mit 5.72 g (42.4 mmol) Methylidithiocarbamidsäure-ethylester (11)¹³⁾, tropft unter Rühren und Eiskühlung 7.00 ml Triethylamin zu, röhrt noch 6 h bei Raumtemp., filtriert und engt das Filtrat bei 30°C (Bad) i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wird bei 0°C mit 5.00 ml Acetanhydrid und 5.50 ml Triethylamin versetzt, und nach 12 h Stehenlassen im Kühlschrank saugt man ab und wäscht mit Aceton nach. Ausb. 2.93 g (35%) braunrote Kristalle mit Zers.-P. 199–201°C (aus Chloroform/Aceton). — IR (KBr): 1611 cm⁻¹ (C=O). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 300 nm (4.00), 318 (sh, 3.98), 506 (4.44). — MS (193°C): m/z (%) = 424 (13, M⁺), 396 (26, M⁺ — CO), 367 (15, M⁺ — CH₃NCO), 294 (30, M⁺ — CH₃NCSC₂H₅ — CO), 266 (51, 294 — CO), 265 (26, 367 — CH₃NCSC₂H₅), 164 (81, C₈H₄S²⁺), 120 (47, 164 — CS), 102 (47, CH₃NCSC₂H₅⁺), 74 (100, 102 — C₂H₄).

C₁₈H₂₀N₂O₂S₄ (424.6) Ber. C 50.91 H 4.75 N 6.60
Gef. C 50.99 H 4.56 N 6.87

2,3,5-Triphenyl-1,3-thiazolium-4-olat (15a): 0.363 g (0.999 mmol) 14, 0.25 ml Acetanhydrid und 0.35 ml Triethylamin (120°C) erbringen 0.221 g (67%) rotorangefarbene Nadeln mit Schmp. 252°C (aus Aceton, Lit.¹⁰⁾ 253–256°C). Der in Lit.³⁾ versehentlich gedruckte Schmp. 233–236°C muß lauten 253–256°C.

2-(Ethylthio)-3-methyl-5-phenyl-1,3-thiazolium-4-olat (15b): 4.30 g (20.0 mmol) 1⁴⁾ und 2.71 g (20.1 mmol) 11¹³⁾ löst man in 40 ml Ether/Aceton (3:1), versetzt mit 3.50 ml Triethylamin, filtriert nach 6 h Röhren bei 20°C und engt das Filtrat i. Vak. (<30°C) ein. Den ölichen Rückstand versetzt man bei 0°C mit 2.00 ml eiskaltem Acetanhydrid und 2.50 ml Triethylamin, saugt nach 1 h Röhren bei 0°C ab und wäscht mit Ether/Petrolether nach. Man erhält 1.49 g (30%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 123–125°C (aus Toluol). — IR (KBr): 1608 cm⁻¹ (C=O), 1579 (C=N). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 243 nm (3.84), 277 (3.93), 441 (4.08). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (t, J = 6.7 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 3.07 (q, J = 6.7 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 3.62 (s; 3H, NCH₃), 7.09–7.50 (m; 3H, Aromaten-H), 7.76–7.96 (m; 2H, Aromaten-H). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 13.42 (1C; CH₃), 29.08 (1C; CH₂), 32.41 (1C; NCH₃), 96.01 (1C; C-5), 123.10 (2C; 2 o-C), 124.10 (1C; p-C), 128.39 (2C; 2 m-C), 133.75 (1C; s-C), 149.82 (1C; C-2), 159.19 (1C; C-4). — MS (70°C): m/z (%) = 251 (38, M⁺), 222 (11, M⁺ — C₂H₅), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 102 (47, CH₃NCSC₂H₅⁺), 77 (33), 74 (78, 102 — C₂H₄).

C₁₂H₁₃NOS₂ (251.4) Ber. C 57.34 H 5.21 N 5.57
Gef. C 57.06 H 5.16 N 5.71

2(1*H*)-Pyridinone

Allgemeine Arbeitsweise für die Synthese von 19 und 23: Die 1,3-Thiazolium-4-olate 12 oder 15b erhält man mit dem Alkin 20 in einem inerten Lösungsmittel im Ölbad, engt nach der angegebenen Zeit i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand entweder direkt um oder arbeitet durch SC auf.

6-(Ethylthio)-1,2-dihydro-1-methyl-2-oxo-3-phenyl-4,5-pyridindicarbonsäure-dimethylester (19a): Aus 1.08 g (4.30 mmol) 15b, 0.925 g (6.51 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (20a) und 10 ml Toluol (2 h, 80 °C) erhält man nach Kristallisation und SC des Mutterlaugenrückstands insgesamt 0.525 g (34%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 120–121 °C (aus Cyclohexan). – IR (KBr): 1746 cm⁻¹ (4-Ester-C=O), 1723 (5-Ester-C=O), 1645 (C=O), 1601, 1587, 1575 und 1525 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, J = 7.3 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 2.96 (q, J = 7.3 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 3.47 (s; 3H, NCH₃), 3.81 und 3.83 (2 s; 6H, 2OCH₃), 7.30 (s; 5H, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.44 (1C; CH₃CH₃), 31.31 (1C; CH₂CH₃), 35.00 (1C; NCH₃), 52.47 und 52.78 (2C; 2OCH₃), 128.06 (2C; 2o-C), 128.36 (1C; C-5), 128.50 (1C; p-C), 129.18 (2C; 2m-C), 130.67 (1C; C-3), 134.14 (1C; s-C), 139.14 (1C; C-4), 143.13 (1C; C-6), 162.17 (1C; C-2), 166.17 und 166.51 (2C; 2C=O). – MS (108 °C): m/z (%) = 361 (100, M⁺), 330 (36, M⁺ – OCH₃), 304 (10, M⁺ – CH₃NCO), 300 (18, M⁺ – C₂H₅S), 298 (63), 77 (10), 59 (10, CO₂CH₃⁺).

C₁₈H₁₉NO₃S (361.4) Ber. C 59.82 H 5.30 N 3.88
Gef. C 59.74 H 5.21 N 3.55

4,5-Dibenzoyl-6-(ethylthio)-1-methyl-3-phenyl-2(1*H*)-pyridinon (19b): 1.29 g (5.14 mmol) 15b, 1.31 g (5.60 mmol) Dibenzylethinh (20b) und 10 ml Toluol (6 h, 70 °C) liefern 0.775 g (33%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 192 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1660 und 1642 cm⁻¹ (C=O), 1596 und 1578 (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.08 (t, J = 7.5 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 2.77 (q, J = 7.5 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 3.97 (s; 3H, NCH₃), 7.09–7.63 (m; 13H, Aromaten-H), 7.86–7.97 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (138 °C): m/z (%) = 453 (18, M⁺), 424 (6, M⁺ – C₂H₅), 376 (17, M⁺ – C₆H₅), 105 (100, C₆H₅CO⁻), 77 (47).

C₂₈H₂₃NO₃S (453.6) Ber. C 74.15 H 5.11 N 3.09 S 7.07
Gef. C 74.22 H 5.22 N 3.34 S 7.10

3,3'-(1,4-Phenylen)bis[6-(ethylthio)-1,2-dihydro-1-methyl-2-oxo-4,5-pyridindicarbonsäure-dimethylester] (23a): 0.600 g (1.41 mmol) 12, 0.636 g (4.48 mmol) 20a und 40 ml Toluol (4.5 h, 90 °C) ergeben 0.268 g (29%) gelbe Kristalle mit Schmp. 239–240 °C (aus Aceton). – IR (KBr): 1741 cm⁻¹ (4-Ester-C=O), 1720 (5-Ester-C=O), 1648 (C=O), 1590 und 1532 (C=C). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 259.5 nm (4.15), 359.5 (4.38). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (t, J = 6.7 Hz; 6H, 2SCH₂CH₃), 2.95 (q, J = 6.7 Hz; 4H, 2SCH₂CH₃), 3.51 (s; 6H, 2NCH₃), 3.81 und 3.85 (2 s; 12H, 4OCH₃), 7.28 (s; 4H, p-disubst. C₆H₄). – MS (217 °C): m/z (%) = 644 (100,

M⁺), 613 (15, M⁺ – OCH₃), 551 (23), 322 (6, M²⁺), 292 (11, 584²⁺), 275.5 (10, 551²⁺), 262 (17, 524²⁺), 102 (11, CH₃NCSC₂H₅⁺), 74 (18, CH₃NCSH⁺), 59 (17, CO₂CH₃⁺).

C₃₀H₃₂N₂O₁₀S₂ (644.7) Ber. C 55.89 H 5.00 N 4.35 S 9.95
Gef. C 55.65 H 5.12 N 4.16 S 9.57

3,3'-(1,4-Phenylen)bis[4,5-dibenzoyl-6-(ethylthio)-1-methyl-2(1*H*)-pyridinon] (23b): 0.426 g (1.00 mmol) 12, 0.498 g (2.13 mmol) 20b und 4.0 ml Xylo (1 d, 136 °C) liefern nach SC 0.104 g (13%) gelbe Spieße mit Schmp. 280–281 °C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 1672 und 1645 cm⁻¹ (C=O), 1597 und 1579 (C=C). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 256.5 nm (4.69), 291 (sh, 4.30), 370 (4.36). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99 (t, J = 6.7 Hz; 6H, 2SCH₂CH₃), 2.66 (q, J = 6.7 Hz; 4H, 2SCH₂CH₃), 3.80 (s; 6H, 2NCH₃), 6.86–7.47 (m; 16H, Aromaten-H), 7.00 (s; 4H, p-disubst. C₆H₄), 7.57–7.77 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (315–320 °C): m/z (%) = 828 (12, M⁺), 799 (2, M⁺ – C₂H₅), 784 (3, 799 – CH₃), 723 (12, M⁺ – C₆H₅CO), 695 (3, 723 – CO), 414 (2, M²⁺), 361.5 (2, M²⁺ – C₆H₅CO), 105 (100, C₆H₅CO⁺), 77 (32).

C₅₀H₄₀N₂O₆S₂ (829.0) Ber. C 72.44 H 4.86 N 3.38
Gef. C 72.59 H 4.88 N 3.33

CAS-Registry-Nummern

(±)-1: 31302-84-8 / 2: 107960-48-5 / (±)-3: 58634-17-6 / 4: 106064-86-2 / (R*,R*)(±)-5a: 107960-49-6 / (R*,R*)(±)-5b: 107960-50-9 / 7a: 107960-54-3 / 7b: 107960-55-4 / 8: 107960-51-0 / 9: 107960-56-5 / (R*,R*)(±)-10: 106064-64-6 / 11: 52664-26-3 / 12: 107985-37-5 / 13: 107960-52-1 / 14a: 107960-53-2 / 15a: 18100-80-6 / 15b: 107960-57-6 / 19a: 107960-58-7 / 19b: 107960-59-8 / 20a: 762-42-5 / 20b: 1087-09-8 / 23a: 107960-60-1 / 23b: 107960-61-2 / 4-(H₂N)₂C₆H₄: 106-50-3 / (4-H₂NC₆H₄)₂CH₂: 101-77-9 / (4-H₂NC₆H₄)₃CH: 548-61-8 / (±)-PhCH(Br)COCl: 58909-68-5

- ¹⁾ H. Gotthardt, W. Pflaumbaum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 61.
- ²⁾ H. Gotthardt, W. Pflaumbaum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 411.
- ³⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissuhn, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3178.
- ⁴⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 740.
- ⁵⁾ K. T. Potts, E. Houghton, U. P. Singh, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3627.
- ⁶⁾ M. Ohta, H. Chosho, C. Shin, K. Ichimura, *Nippon Kagaku Zasshi* **85** (1964) 440 [*Chem. Abstr.* **61** (1964) 14657h].
- ⁷⁾ S. Abrahamsson, A. Westerdahl, G. Isaksson, J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 442.
- ⁸⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 263, 337, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- ⁹⁾ K. T. Potts, R. Armbruster, E. Houghton, J. Kane, *Org. Mass Spectrom.* **7** (1973) 203.
- ¹⁰⁾ K. T. Potts, S. J. Chen, J. Kane, J. L. Marshall, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1633.
- ¹¹⁾ K. T. Potts, *Mesoionic Ring Systems*, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa), Bd. 2, S. 1, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1984.
- ¹²⁾ H. Gotthardt, J. Blum, K.-H. Schenk, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1315.
- ¹³⁾ M. Delépine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **27** (1902) 812; J. v. Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35** (1902) 3368.

[331/86]