

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

UNGEWÖHNLICHE BILDUNG VON 3-AROYLIMINO-5-ARYLAMINO-3H-1, 2, 4-DITHIAZOLEN

Marion Kleist^a; Joachim Teller^a; Helmut Reinke^a; Heinz Dehne^a; Jürgen Kopf^b

^a Fachbereich Chemie, Universität Rostock, Rostock ^b Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Hamburg, Germany

To cite this Article Kleist, Marion , Teller, Joachim , Reinke, Helmut , Dehne, Heinz and Kopf, Jürgen(1994) 'UNGEWÖHNLICHE BILDUNG VON 3-AROYLIMINO-5-ARYLAMINO-3H-1, 2, 4-DITHIAZOLEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 97: 1, 149 — 155

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020737

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020737>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

UNGEWÖHNLICHE BILDUNG VON 3-AROYLIMINO-5-ARYLAMINO-3H-1,2,4-DITHIAZOLEN

MARION KLEIST, JOACHIM TELLER, HELMUT REINKE
 and HEINZ DEHNE

Fachbereich Chemie, Universität Rostock, Buchbinderstr. 9, D-18051 Rostock

and

JÜRGEN KOPF

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany*

(Received August 4, 1994)

The reaction of 1,3-diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanones **9** and aroylisothiocyanates was studied. 3-Aroylimino-5-arylamino-3H-1,2,4-dithiazoles **11** were formed in this unusual pathway by several fragmentation and rearrangement steps. The structure of the prepared compounds was confirmed by X-ray analysis of **11b**.

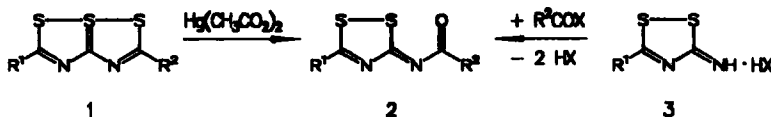
Key words: 1,3-diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanones, aroylisothiocyanates, 3-aroylimino-5-arylamino-3H-1,2,4-dithiazoles, X-ray analysis.

EINFÜHRUNG

Heterocyclen, die die Fähigkeit zur "single bond/no bond resonance"¹ zeigen, haben das Interesse zahlreicher Autoren gefunden. Im Mittelpunkt dieser Ausführungen stehen 3-Acyylimino-1,2,4-dithiazole, deren Darstellung bisher auf folgenden drei Hauptwegen realisiert worden ist.

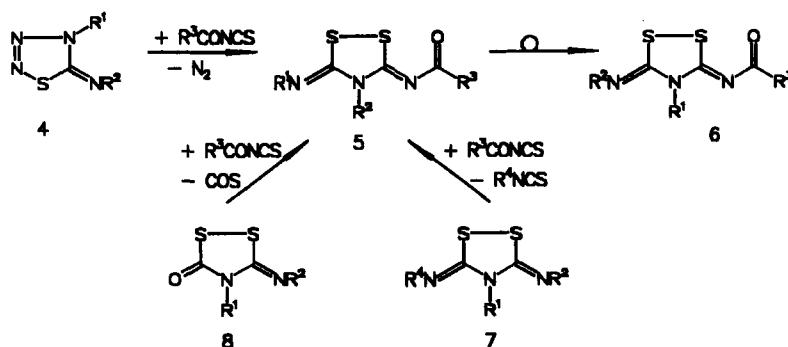
a) Die regioselektive Entschwefelung entsprechender 1,6,6aλ⁴-Trithia-3,4-diazapentalene **1** mittels Quecksilberacetat zu den jeweiligen 3-Acyylimino-3H-1,2,4-dithiazolen **2**² wird wegen der geringen Ausbeute wenig und wenn, dann meist als Alternativsyntheseweg zum Strukturbeweis angewandt.

b) 3-Imino-1,2,4-dithiazole **3** können mittels Acylierung in die stabileren Acyliminoderivative **2** überführt werden, ohne Veränderungen am Dithiazolgerüst vorzunehmen.^{3,4}



c) Die am häufigsten beschriebene Synthesekonzeption für derartige Zielverbindungen geht von N,S-reichen Ringsystemen aus, die zur Addition ungesättigter Agentien geeignet sind und deren intermediär gebildete Cycloaddukte sich nachfolgend durch Eliminierung niedermolekularer Verbindungen stabilisieren können.

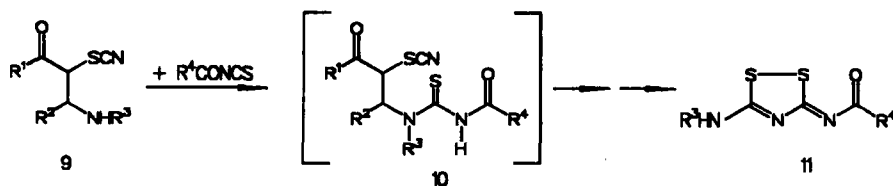
Beispielsweise ergeben Umsetzungen von 4-Alkyl-5-arylimino-1,2,3,4-thiatriazolen **4** mit Acylisothiocyanaten in Abhängigkeit vom jeweiligen Molverhältnis die betreffenden 4-arylsubstituierten 3-Acylimino-1,2,4-dithiazolidine **5** bzw. deren Konstitutionsisomere **6**.^{5,6} Die Behandlung von 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-diiminen **7** bzw. -5-imino-3-onen **8** mit Acylisothiocyanaten führt via Cycloaddition und anschließender Arylsenföhl- bzw. COS-Extrusion ebenfalls zu Verbindungen des Typs **5**.^{7,8}



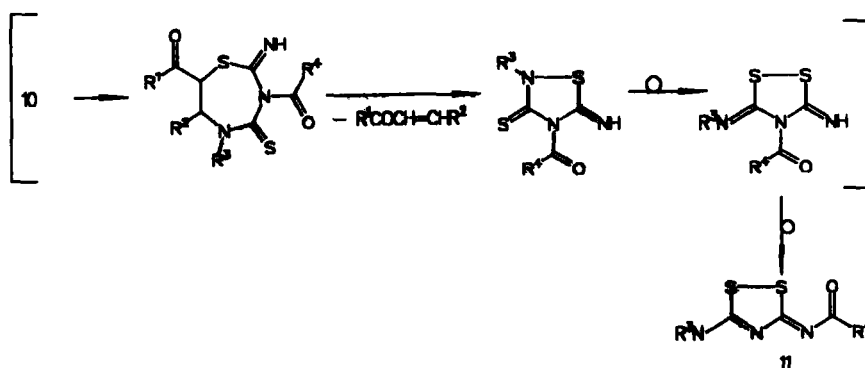
Wir beschreiben im folgenden eine Methode zur Synthese von 3-Acylimino-1,2,4-dithiazolen, die von den vorgenannten Darstellungsmöglichkeiten gänzlich abweicht. Dabei haben sich 3-Amino-2-thiocyanato-ketone **9**, die über eine Aminomethylierung ausgehend von α -Thiocyanato-ketonen und entsprechenden Azomethinen zugänglich sind,⁹ als geeignete acyclische Precursoren für die Synthese der Titelverbindungen erwiesen.

ERGEBNISSE

Setzt man 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone **9** in trockenem Aceton mit Aroylisothiocyanaten um, fungieren sie zwar als NH-Nukleophile unter Ausbildung entsprechender Aroylthioharnstoffe **10**. Diese liefern aber über Cyclisierungs-, Fragmentierungs- und Umlagerungsschritte 3-Aroylimino-5-arylamino-3H-1,2,4-dithiazole **11**.

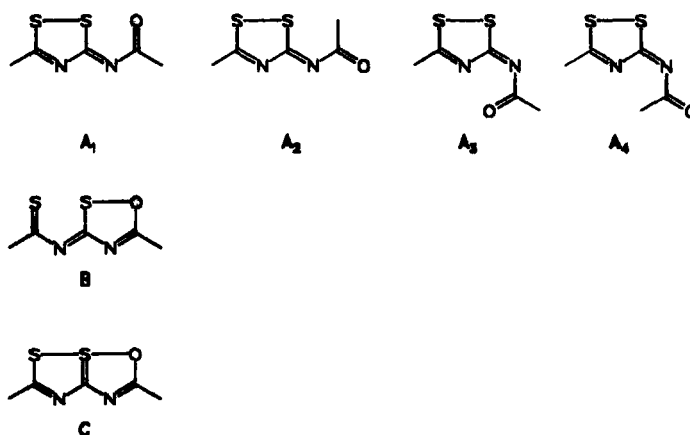


Die ungewöhnliche Bildung von **11** erklären wir über folgende Teilreaktionen. Der primär entstehende N-Aroyl-N'-aryl-N'-(1,3-diaryl-3-oxo-2-thiocyanato-propyl) thioharnstoff **10** cyclisiert intramolekular zu einem 1,3,5-Thiadiazepin-System. Nach Eliminierung unter Bildung des entsprechenden Chalkons, cyclisierender Reorganisation des verbleibenden Fragments sowie zwei aufeinanderfolgenden Dimroth-Umlagerungen erhält man das Dithiazol **11**.



Die ermittelten spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur **11** und zeigen ähnliche Besonderheiten, wie sie von anderen Autoren für analoge Acylimino-dithiazole beschrieben wurden.^{3,5,7,8,10} So findet man in den Infrarotspektren die C=O-Valenzschwingungsbande nicht im Bereich zwischen 1620 und 1720 cm⁻¹, sondern bei niedrigeren Wellenzahlen (1500–1600 cm⁻¹). Den entsprechenden Carbonylpeak in den ¹³C-NMR-Spektren beobachtet man hochfeldverschoben bei ca. 177 ppm. Dagegen weisen die Massenspektren das für Amidstrukturen charakteristische Benzoylkation erwartungsgemäß als Basispeak auf.

Erklärbar sind diese spektroskopischen Auffälligkeiten bezüglich der Carbonylfunktion als Folge der Bindungsverhältnisse in den Dithiazolen **11**, deren Struktur sich mit Hilfe der Modellverbindungen **A**₁₋₄, **B** und **C** beschreiben läßt.



Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse von **11b** (Abbildung 1) zeigt in Übereinstimmung mit Untersuchungen ähnlicher Strukturen,^{3,11-13} daß die elektronischen und sterischen Verhältnisse am ehesten mit der Struktur **A**₁ (s-cis-(Z)) mit nahezu linearer S—S···O-Anordnung beschreibbar sind.

Die ermittelten S—C-Bindungen (Tabelle I) entsprechen in ihrer Länge denen von Einfachbindungen (Standard: 182 pm), während die O1—C7-Bindung Doppelbindungscharakter (Standard: 120 pm) trägt. Die Konjugation über die C—N-

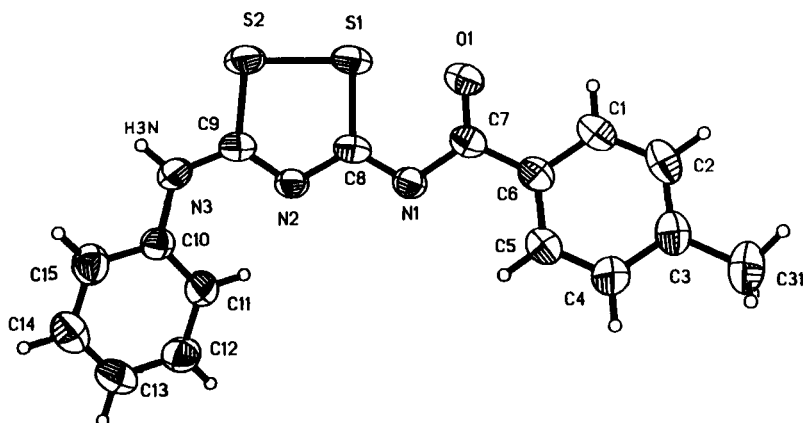


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von 11b (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome in willkürlicher Größe).

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungs- und Torsionswinkel (°)

S1-S2	211,13(9)	C8-S1-S2	91,80(7)	C8-S1-S2-C9	-0,61(10)
S1..O1	223,08(17)	C9-S2-S1	93,33(8)	C8-N1-C7-O1	0,1(3)
S1-C8	177,6(2)	C8-N1-C7	114,2(2)	C8-N1-C7-C6	179,1(2)
S2-C9	173,7(2)	C9-N2-C8	116,5(2)	C7-N1-C8-N2	178,5(2)
O1-C7	124,7(3)	C9-N3-C10	127,7(2)	C7-N1-C8-S1	-1,8(2)
C6-C7	147,6(3)	C9-N3-H3N	116,13(12)	C9-N2-C8-N1	178,8(2)
N1-C7	136,9(3)	C10-N3-H3N	116,13(11)	C9-N2-C8-S1	-0,9(2)
N1-C8	131,1(3)	O1-C7-N1	121,7(2)	S1-S2-C8-N1	-178,8(2)
N2-C8	134,7(3)	O1-C7-C6	120,3(2)	S2-S1-C8-N2	0,9(2)
N2-C9	132,0(3)	N1-C7-C6	118,0(2)	C8-N2-C9-N3	-179,9(2)
N3-C9	133,8(3)	N1-C8-N2	120,2(2)	C8-N2-C9-S2	0,3(3)
N3-C10	141,5(3)	N1-C8-S1	121,26(15)	C10-N3-C9-N2	-9,5(4)
N3-H3N	81(3)	N2-C8-S1	118,5(2)	C10-N3-C9-S2	170,3(2)
		N2-C9-N3	122,9(2)	S1-S2-C9-N2	0,3(2)
		N2-C9-S2	119,8(2)	S1-S2-C9-N3	-179,5(2)
		N3-C9-S2	117,3(2)		
		O1..S1-C8	78,5*		
		O1..S1-S2	170,5*		
		S1..O1-C7	104,0*		

* Keine Angabe der Standardabweichung, da keine echte Bindung zwischen O1 und S1

Bindungen bewirkt eine Veränderung der betreffenden Atomabstände auf ca. 131 bis 137 pm (Standard: C=N 127 pm; C—N 147 pm), wobei die geringfügig alternierenden Beträge mit den Bindungsverhältnissen in der Modellverbindung A übereinstimmen. Die für diese Verbindungsklasse typische Verkürzung des S1—O1-Abstandes unter den Wert der Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien, aber über den Betrag einer möglichen S—O-Einfachbindung sowie die nur vom Phenylring (C10 bis C15) gestörte, nahezu ideale Planarität der Verbindung sprechen dagegen für eine partielle Oxadithiapentalenstruktur C.

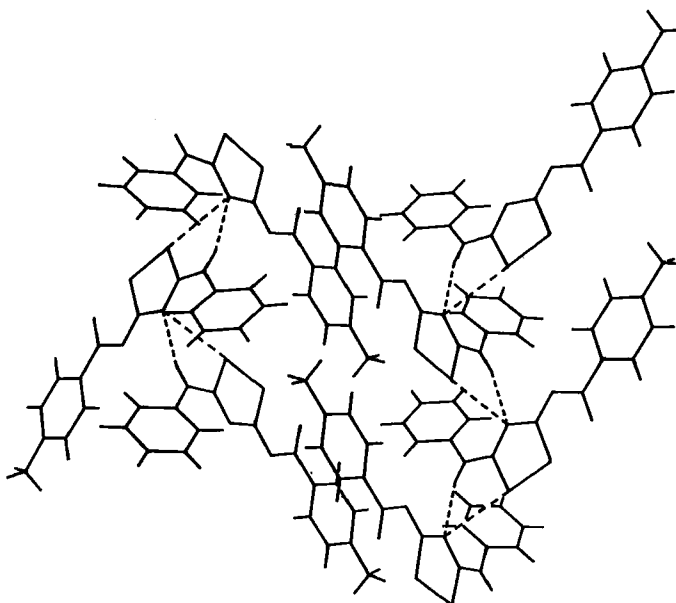


ABBILDUNG 2 Packung der Verbindung 11b.

Die weitgehende Planarität ermöglicht eine gleichsinnig orientierte, parallele Schichtung der Moleküle (Abstand: ca. 300 pm). Zwei solcher Schichten fixieren sich reißverschlußartig über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H3N} \cdots \text{N2}$ 221,1 pm) sowie über Schwefel-Stickstoff-Wechselwirkungen ($\text{S2} \cdots \text{N2}$ 326,6 pm) (Abbildung 2).

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Heitzschmikroskop Carl Zeiss Jena—MS: AMD 402-3 Intectra GmbH—IR (KBr; Nujol): 205FT-IR Spektrometer Nicolet— ^1H -NMR (interner Standard TMS): AC 250 Bruker (250,133 MHz)— ^{13}C -NMR (interner Standard TMS): AC 250 Bruker (62,896 MHz)—Röntgenkristallstrukturanalyse: Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromatisierte MoK_α -Strahlung.

1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanone 9

Variante A: Je 0,1 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons und des jeweiligen Benzylidenanilins werden in 100 ml Methanol unter Erwärmen gelöst. Bei weiterem Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur fällt das Rohprodukt als Kristallbrei aus. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird das Reaktionsgemisch 8 bis 10 h stehengelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und aus Aceton/Ethanol oder Chloroform umkristallisiert.

Variante B: Man behandelt je 0,1 mol des betreffenden α -Thiocyanato-acetophenons, des entsprechenden Benzaldehyds und des jeweiligen aromatischen Amins wie unter Variante A beschrieben (Tabelle II).

3-Aroylimino-5-arylamino-3H-1,2,4-dithiazole 11

Zu einer Suspension von 0,02 mol des betreffenden 1,3-Diaryl-3-arylamino-2-thiocyanato-propanons 9 in 100 ml trockenem Aceton werden unter Rühren 0,02 mol des jeweiligen Aroylisothiocyanats gegeben.

TABELLE II

9	R ¹	R ²	R ³	Fp. (°C)	Ausbeute (%) (Var. A/B)	Summenformel (Molmasse/MS gef)	Elementaranalyse (ber/gef)			
							C	H	N	S
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	139–141	92/78	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ OS (358,46/358)	73,72 73,98	5,06 4,67	7,81 7,66	8,94 9,11
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	122–125	88/68	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ OS (372,48/372)	74,16 74,02	5,41 5,12	7,52 7,58	8,61 8,82
a) IR (ν in cm ⁻¹) (KBr) 9a: 1672(C=O); 2155(SCN); 3409(NH) 9b: 1671(C=O); 2157(SCN); 3408(NH) (Nujol) 9a: 1671(C=O); 2156(SCN); 3410(NH) 9b: 1671(C=O); 2157(SCN); 3408(NH)										
b) ¹ H-NMR (δ in ppm) (DMSO-D ₆) 9a: 5.02(t, 1H, C-3); 5.77(d, 1H, C-2); 6.33(d, 1H, NH); 6.53–7.80(m, 15H, Arom.); J _{2,3} 10.1 Hz; J _{3,N} 10.4 Hz 9b: 2.10(s, 3H, CH ₃); 4.97(t, 1H, C-3); 5.77(d, 1H, C-2); 6.11(d, 1H, NH); 6.57–7.81(m, 14H, Arom.); J _{2,3} 10.0 Hz; J _{3,N} 10.7 Hz										
¹³ C-NMR (δ in ppm) (CDCl ₃) 9b: 20.4(CH ₃); 58.7(C-3); 60.0(C-2); 114.8(SCN); 119.3–145(Arom.); 194.0(C=O)										

TABELLE III

11	R ¹	R ²	Ausbeute (%)	Fp. (°C)	Summenformel (Molmasse/MS gef)	Elementaranalyse (ber/gef)			
						C	H	N	S
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	35	240–241	C ₁₈ H ₁₁ N ₃ OS ₂ (313,39/313)	57,49 57,32	3,54 3,52	13,41 13,48	20,46 20,77
b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	37	255–257	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (327,42/327)	58,70 58,88	4,00 3,91	12,83 13,03	19,58 19,62
c	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	30	259–261	C ₁₇ H ₁₀ ClN ₃ OS ₂ (347,84/347)	51,80 51,88	2,90 2,87	12,08 12,35	18,43 18,48
d	C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄	32	264–266	C ₁₇ H ₁₀ BrN ₃ OS ₂ (392,29/391)	45,93 45,69	2,57 2,56	10,71 10,47	16,34 16,51
e	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	25	255–257	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₃ S ₂ (358,39/358)	50,27 49,96	2,81 2,72	15,63 15,70	17,89 17,90
f	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	43	254–256	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (327,42/327)	58,70 58,64	4,00 3,92	12,83 12,96	19,58 19,61
g	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	23	262–264	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (341,44/341)	59,80 59,63	4,43 4,39	12,31 12,28	18,78 18,90
a) IR (ν in cm ⁻¹) (KBr) 11a: 1492; 1548; 1571; 1599; 3139; 3174 11b: 1498; 1510; 1542; 1570; 1596; 3139; 3173									
b) ¹ H-NMR (δ in ppm) (CDCl ₃ /DMSO-D ₆) 11a: 7.22–8.25(m, 10H, Arom.); 11.93(s, 1H, NH) 11b: 2.38(s, 3H, CH ₃); 7.23–8.13(m, 9H, Arom.); 11.90(s, 1H, NH)									
¹³ C-NMR (δ in ppm) (CDCl ₃ /DMSO-D ₆) 11a: 121.4–138.5(Arom.); 177.7(C=O); 178.9; 185.6(C=N) 11b: 21.1(CH ₃); 121.2–138.4(Arom.); 177.4(C=O)									

Man erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß so lange zum Sieden, bis aus der zwischenzeitlich klaren Lösung ein farbloser, nadelförmiger Niederschlag ausfällt (ca. 2–5 h). Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Aceton/DMSO umkristallisiert (Tabelle III).

Röntgenkristallstrukturanalyse von 3-(4-Methyl-benzoylimino)-5-phenylamino-3H-1,2,4-dithiazol **11b**, C₁₈H₁₃N₃OS₂; M = 327.42; Kristalldaten: orthorhombisch, Pbca; a = 846.9(2), b = 1628.9(3), c = 2218.9(4) pm, V = 3.06101 nm³, Z = 8; D = 1.421 g cm⁻³; F(000) = 1360; MoK α -Strahlung, μ = 0.35 mm⁻¹; T = 293 K.

Datensammlung: Ein stäbchenförmiger Kristall (Abmessungen $0.36 \times 0.44 \times 0.90$ mm) wurde auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator vermessen. Die Gitterkonstanten wurden aus 40 Reflexen bestimmt. Im Bereich zwischen $4.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ wurden 3457 Intensitäten, davon 2679 symmetrieunabhängige gemessen ($R_{\text{int}} = 0.0238$).

Strukturlösung mit direkten Methoden, 2669 Reflexe wurden zur Verfeinerung nach F^2 benutzt,¹⁴ C, N, O und S wurden anisotrop gerechnet, die Lagen der Wasserstoffatome wurden aus Elektronendichtedifferenzen ermittelt und nach dem "riding" Modell verfeinert,¹⁵ Anzahl der verfeinerten Parameter: 210. R1 für 2329 Reflexe $F_o > 4\sigma(F_o)$ 0.0419, 0.0484 für die 2679 Reflexe, $wR2 = 0.1387$ und $GooF = 1.129$ für alle Daten. Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.3, -0.29 e/Å³. Die Moleküldarstellungen wurden mit dem Programm SHELXTL PC, Version 4.1 erstellt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

LITERATUR

1. Übersichten: N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 1961 (1971); R. Gleiter und R. Gygax, *Top. Curr. Chem.*, **63**, 49 (1976).
2. J. Goerdeler, H. Hohage und I. Zeid, *Chem. Ber.*, **109**, 3108 (1976).
3. H. Graubaum, B. Costisella, M. Ramm und D. Schulz, *J. Prakt. Chem.*, **332**, 208 (1990).
4. I. Iwata, S. Kano, M. Kaeriyama und S. Kosaka, JP 73 28 470 (1973), C.A. **78**, 159610f (1973).
5. G. L'abbé, A. Timmermann, C. Martens und S. Toppet, *J. Org. Chem.*, **43**, 4951 (1978).
6. G. L'abbé, *Lect. Heterocycl. Chem.*, **9**, 51 (1987).
7. G. L'abbé und K. Buelens, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 199 (1990).
8. F. Tittelbach, *J. Prakt. Chem.*, **333**, 579 (1991).
9. J. Teller, M. Kleist und H. Dehne, DD 265 620 (1989), DD 270 066 (1989), C.A. **111**, 194304f (1989), C.A. **112**, 157869u (1989).
10. G. L'abbé und A. Vandenriessche, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 1629 (1990).
11. D. Gilardi und L. Karle, *Acta Cryst.*, **27**, 1073 (1971).
12. I. A. Kapecki, I. E. Baldwin und C. I. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5800 (1968).
13. G. L'abbé, G. Vermeulen, S. Toppet, G. S. D. King, J. Aerts und L. Sengier, *J. Heterocycl. Chem.*, **18**, 1309 (1981).
14. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, Sect. A., **46**, 467 (1990).
15. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen (1993).