

TAUTOMERIE BEI Δ^2 -THIAZOLINONEN-(5)

W. Steglich, G. Höfle und L. Wilschowitz

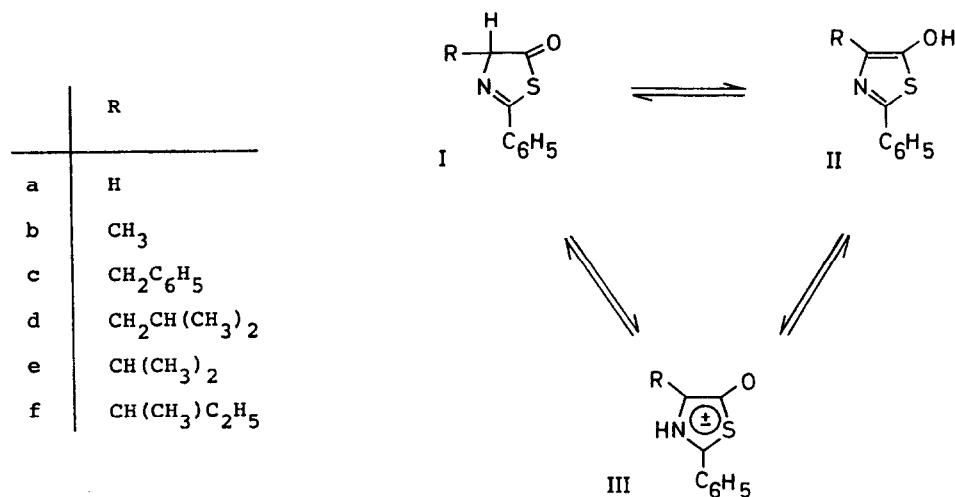
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München
und

G. C. Barrett

Department of Chemistry, West Ham College of Technology,
Romford Road, London E.15

(Received in Germany 20 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

Wie wir fanden, zeigen 2-Phenyl- Δ^2 -thiazolinone-(5) (I) (1,2) eine ausgesprochene Tendenz, in 5-Hydroxy-thiazole II überzugehen.



So liegt die 4-Methyl-Verbindung in Chloroform als Thiazolinon Ib, im kristallisierten Zustand und in Dimethylformamid dagegen als 5-Hydroxy-thiazol IIb vor.

Ib : IR (CHCl_3) 1725 (ss), 1600/cm (m); NMR (CDCl_3) δ = 1.64 ppm (d, $J = 7.5$ Hz) [3]; 4.82 (q) [1]; 7.5 (m) [3]; 7.8 (m) [2]; UV (CHCl_3) unstrukturiert um 250 nm.

IIb : IR (KBr) 3000-2000 (m), 1580/cm (s); NMR (DMSO-d_6) δ = 2.22 ppm (s) [3]; ca. 4 (sehr breit) [1]; 7.4 (m) [3]; 7.7 (m) [2]; UV (DMSO) 327 nm ($\epsilon = 7600$).

Die Daten von IIb sind in guter Übereinstimmung mit denen von 5-Methoxy-4-methyl-2-phenyl-thiazol (3), das im NMR (DMSO-d_6) ein Methyl-Singulett bei $\delta = 2.26$ ppm und im UV (DMSO) ein Maximum bei 320 nm ($\epsilon = 12900$) zeigt.

Eine Übersicht über das Verhalten der von uns untersuchten Verbindungen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Keto-Enol-Tautomerie bei Δ^2 -Thiazolinonen-(5) (4)

Verbindung I,II	Tautomeres				
	kristalli- sierte Form	flüssige Form	in CHCl_3	in $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$
a	Ia	-	Ia	Ia (25%) IIa (75%)	IIa
b	IIb	-	Ib	IIb	IIb
c	IIc	-	Ic	IIc	-
d	IId	-	Id	IID	-
e	-	Ie	Ie	Ie (27%) IIe (73%)	IIe
f	-	If	If	If (18%) IIIf (82%)	IIIf

Danach bieten die 4-Benzyl- und 4-Isobutyl-Verbindungen das gleiche Bild wie das 4-Methyl-Derivat. Bei den in α -Stellung verzweigten Isopropyl- und Butyl-(2)-Derivaten ist die Tendenz zum Übergang in die Enolform geringer. Die flüssigen

Verbindungen besitzen nach dem IR-Spektrum (Film) (Ie: 1725(ss), 1600(m), 1580/cm (w); If: 1720(ss), 1590/cm (m)) die Thiazolinon-Struktur I, die auch in Dimethylsulfoxid noch zu 27 bzw. 18% im Gleichgewicht vorhanden ist. In Hexamethyl-phosphorsäure-triamid verschwindet sie vollkommen.

Ein ähnliches Verhalten wird auch beim 4-unsubstituierten Derivat (5) beobachtet, das als einzige der untersuchten Verbindungen in fester Form als Thiazolinon existiert.

Beim 4-Methyl-Derivat wurde die Abhängigkeit des Tautomeren-Gleichgewichts Ib \rightleftharpoons IIb vom Lösungsmittel näher untersucht. In Methylenchlorid, Chloroform und Nitromethan liegen 100% als Ib vor; in Nitrobenzol 95%; in Benzonitril 90%; in 1,4-Dioxan 70%; in Aceton 65%; in Cyclohexanon 50%; in 2,2,2-Trifluoräthanol 45%; in Phenol 30%; in Methanol 20%; in Dimethyl-formamid 10%; in Dimethylsulfoxid und Hexamethyl-phosphorsäure-triamid 0% (4,6).

Für die Ausbildung der Enolform ist bei aprotischen Lösungsmitteln in erster Linie die Basizität des Lösungsmittels verantwortlich. Es besteht angenähert eine lineare Abhängigkeit des Enol-Gehalts vom Basizitäts-Parameter $\Delta \delta_\infty$ (7,8). Eine Beziehung zu den Solvent-Polaritäts-Parametern Z (9) und $E_T(30)$ (10) ist nicht festzustellen. In protischen Lösungsmitteln liegt das Gleichgewicht stets auf Seiten der Enolform, ihre Stabilisierung geht hier jedoch nicht so weit, daß die Ketoform völlig unterdrückt wird.

Im Gegensatz zu den Thiazolinonen-(5) neigen die Oxazolinone-(5) nicht zur Ausbildung stabiler Enole (11). So liegt das 4-Methyl-2-phenyl- Δ^2 -oxazolinon-(5) selbst in Hexamethyl-phosphorsäure-triamid vollkommen als Lacton vor. Dies ist in Übereinstimmung mit der im Vergleich zu den Thiazolen geringeren Aromatizität der Oxazole. Bei Thiazolinonen-(4) beobachteten skandinavische Autoren (12) ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen Lacton- und Enolform.

Die Lösungen der Thiazolinone-(5) in polaren Solventien zeigen eine Gelbfärbung, die weder durch I noch durch II erklärt wird. So tritt bei IIb in Dimethylsulfoxid neben dem Absorptionsmaximum bei 327 nm eine weniger intensive Bande bei 428 nm auf, die sich in Äthanol nach 385 nm verschiebt. Diese Bandenlage und Lösungsmittelabhängigkeit wurde bei mesoionischen Thiazoli-

nonen-(5) beobachtet (2,13). Wir nehmen daher an, daß in polaren Lösungsmitteln eine geringe Menge des Mesooions III mit I und II im Gleichgewicht steht. Der Anteil an III steigt mit zunehmender Verdünnung an. Legt man einen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ von ca. 10^4 zugrunde (2), so berechnet sich der Anteil an IIIb in einer $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung des Thiazolinons in Dimethylsulfoxid auf 1%, in einer 10^{-4} molaren Lösung auf 3%. In Äthanol ist der Gehalt an IIIb deutlich höher: $6 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung 10%; $5 \cdot 10^{-5}$ molar 50% IIIb.

Das Auftreten der mesoionischen Tautomeren wurde kürzlich auch bei Oxazolinonen-(5) nachgewiesen (14,15, vgl. auch 11).

LITERATUR

- (1) G.C. Barrett und J.R. Chapman, Chem. Comm. 1968, 335.
- (2) G.C. Barrett und A.R. Khokhar, J. chem. Soc. (C), 1969, 1117.
- (3) Aus Ib mit Diazomethan in Äther dargestellt.
- (4) Das Vorliegen der Tautomeren wurde wie bei Ib bzw. IIb festgestellt. Der Anteil der Tautomeren in Gemischen wurde NMR-spektrometrisch mit einem Varian A-60 bestimmt; Fehlergrenze $\pm 5\%$.
- (5) J.B. Jepson, A. Lawson und V.D. Lawton, J. chem. Soc. 1955, 1791; H. Muxfeldt, J. Behling, G. Grethe und W. Rogalski, J. Amer. chem. Soc. 89, 4991 (1967).
- (6) Gesamtkonzentration der Tautomeren: 0,3 Mol/l; Aceton, Methanol und Dimethylsulfoxid wurden perdeuteriert verwendet.
- (7) M.L. Martin, Ann. Physique, 7, 35 (1962).
- (8) T. Cuvigny und H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1964, 2000.
- (9) E.M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958).
- (10) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).
- (11) W. Steglich, in Fortschritte der Chemischen Forschung 12 (1), 77 (1969).
- (12) S. Gronowitz, B. Mathiasson, R. Dahlbom, B. Holmberg und K.A. Jensen, Acta chem. Scand. 19, 1215 (1965).
- (13) A. Lawson und C.E. Searle, J. chem. Soc. 1957, 1556.
- (14) G. Kille und J.P. Fleury, Bull. Soc. chim. France 1968, 4636.
- (15) H.J. Petersen, Tetrahedron Letters 1969, 1557.