

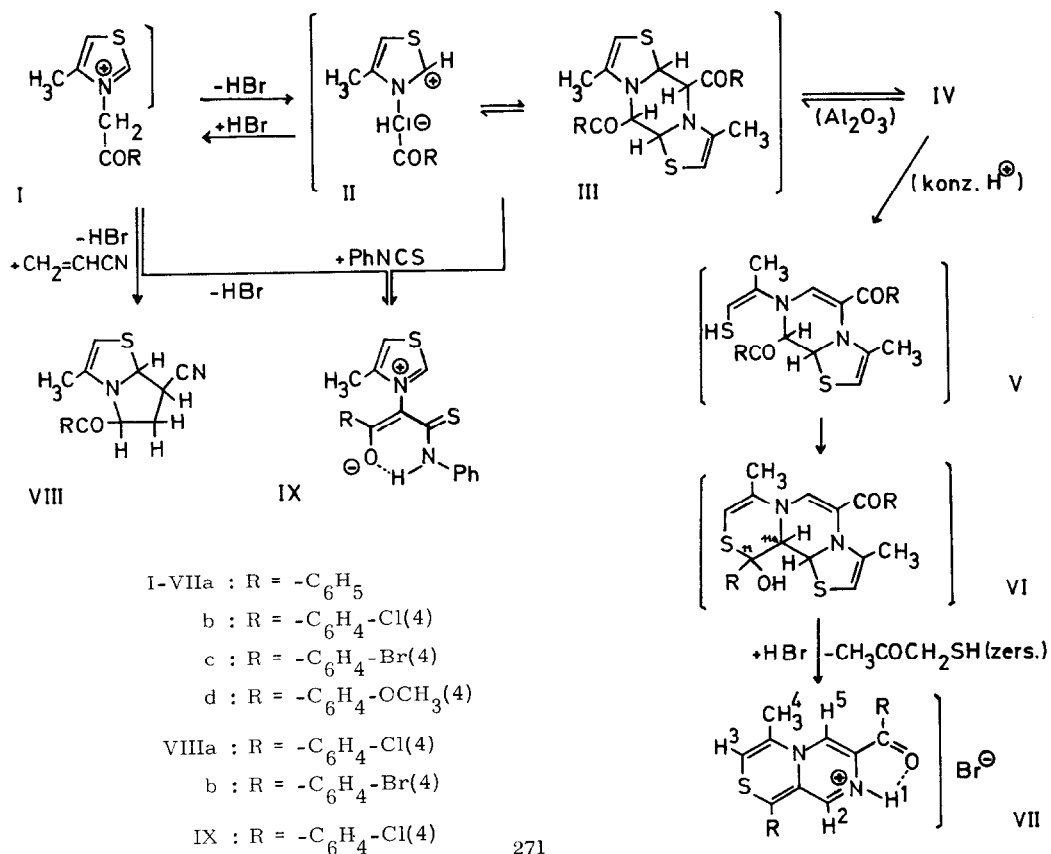
ZUR STRUKTUR DER ALKALIPRODUKTE AUS  
N-PHENACYL-4-METHYL-THIAZOLIUMSALZEN

J. Fröhlich (1), U. Habermalz und F. Kröhnke

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

(Received in Germany 17 December 1969; received in UK for publication 22 December 1969)

Quartärsalze des Thiazols und seiner Derivate erfahren mit wäßrigem Alkali Ringöffnung (2, 3, 4); in wasserfreiem Medium beobachtet man Dimerisierung (5). Unsere Untersuchungen von Anhydrobasen der N-Phenacyl-4-methyl-thiazoliumsalze haben nun gezeigt, daß sie den N-Phenacyl-isochinolinium-betainen (6) vergleichbar dimerisieren.



Bei der Einwirkung von methanolischem Natriummethylat auf die Salze I isoliert man gelbe, wasser- und säureempfindliche Verbindungen IV, für die wir eine einseitig enolisierte Form von III diskutieren. Die primäre Bildung der Betaine II, schon früher durch die Reaktionen mit Pikrylchlorid, Chloranil und Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich gemacht (5), konnte durch die in situ-Umsetzung mit Acrylnitril zu VIII und Phenylsenfölsäure zu IX zusätzlich bestätigt werden.

Die 1,3-Dimerisierung von II wird durch die Umsetzung von IV mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren bewiesen; hierbei fallen zunächst weiße Produkte von noch ungeklärter Struktur an, die sich in die farblosen Pyrazino[2.1-c][1.4]thiaziniumhalogenide VII von hohem Schmelz- und Zersetzungspunkt umwandeln lassen. Formal handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Ringöffnung von IV zum Mercaptan V und nachfolgende Halbmercaptolisierung. Anschließend erfolgt Dehydratisierung an C<sup>11</sup> und C<sup>11a</sup> von VI und eine Hydrolyse des Thiazolinringes, bei der nicht identifizierte Zersetzungsprodukte des Acetylmercaptans und über die Pseudobase das Cyclimmoniumsalz VII entstehen. Analoge Säurespaltungen substituierter 4-Thiazoline zu  $\alpha$ -Mercaptoketon, Oxoverbindung und Aminsalz sind von Asinger und Mitarbeitern (7) beschrieben worden.

Die Konstitution des Ringsystems VII wurde durch Analysen, IR- und NMR-Spektren (s. Tabelle 1) aufgeklärt. Die CO-Absorptionsbande im IR ist durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stark verschoben (VIIa: 1630 cm<sup>-1</sup>; b: 1645 cm<sup>-1</sup>; c: 1645 cm<sup>-1</sup>; d: 1620 cm<sup>-1</sup>). Die Zuordnung der NMR-Kopplungen wurde durch Doppelresonanz-Experimente an VIId gesichert (9). Die NH-Protonen H<sup>1</sup> lassen sich durch Deuteronen (D<sub>2</sub>O) austauschen, wobei die Kopplung J<sub>12</sub> verschwindet. Die Arylprotonen (VIId-b-d) und Methoxylprotonen (VIId: 3,65 ppm und 3,74 ppm) zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen.

Die Konstitution IV der dimeren Anhydrobasen wird durch das NMR-Spektrum unterstützt (s. Tabelle 2). Die Methylgruppen, die Wasserstoffe H<sup>1</sup> bzw. H<sup>5</sup> und die Arylreste sind chemisch verschieden; auch die Signale der Methoxylprotonen in IVd liegen getrennt (3,80 ppm und 3,82 ppm). Die H<sup>8</sup>-Protonen tauschen mit DOCH<sub>3</sub> sofort aus. Widersprüch-

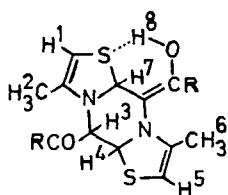
Tabelle 1: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von VII in DMSO-d<sub>6</sub> (8)

	H <sup>1</sup> (d)	H <sup>2</sup> (d)	H <sup>3</sup> (d;q <sup>+</sup> )	H <sup>4</sup> (d <sup>+</sup> )	H <sup>5</sup> (d)	J <sub>12</sub>	J <sub>34</sub>	J <sub>35</sub>
VIIa	12,98	8,04	8,23	2,21	10,62	3	Hz <1 Hz	2,5 Hz
VIIb	13,00	8,00	8,20	2,23	10,45	3,5	Hz <1 Hz	2,5 Hz
VIIc	13,01	7,99	8,19	2,23	10,45	3,5	Hz <1 Hz	2,5 Hz
VIIId	12,73	7,97	8,23	2,20	10,52	3	Hz <1 Hz	2,5 Hz

<sup>+</sup> = nicht aufgelöst

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von IV in Chloroform-d<sub>1</sub> (8)

	H <sup>1</sup> , H <sup>5</sup> (q)	H <sup>2</sup> , H <sup>6</sup> (d)	H <sup>3</sup> , H <sup>4</sup> (d)	H <sup>7</sup> (s)	H <sup>8</sup> (s)	J <sub>12</sub> , J <sub>56</sub>	J <sub>34</sub>
IVa	4,87 5,16	1,42 1,83	4,66 5,39	5,40	6,46	1 Hz	6,5 Hz
IVb	4,92 5,19	1,45 1,83	4,65 5,34	5,27	6,44	1 Hz	7 Hz
IVc	4,93 5,19	1,46 1,80	4,59 5,34	5,26	6,42	1 Hz	7 Hz
IVd	4,91 5,15	1,46 1,80	4,62 5,38	5,32	6,46	1 Hz	7 Hz



IV

lich ist das Ausbleiben jeglicher IR-Absorption der OH-Gruppe, evtl. die Folge einer starken H-Brücken-Bindung zwischen Hydroxyl-Sauerstoff und Fünfring-Schwefel.

Aus IV bildet sich an basischem Aluminiumoxid rückläufig über III und II mit Phenylsenföl das Betain IX und mit Pyridinium-hydrobromid das Salz I.

Ein vom obigen Reaktionsschema abweichendes Verhalten zeigen die Alkaliprodukte der N-(p-Nitro-phenacyl)-4-methyl-thiazoliumsals (5).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. -G. Boit für die Nomenklaturvorschläge, Herrn Dr. H. Ahlbrecht für die Doppelresonanz-Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

#### Literatur:

- 1.) Aus der Dissertation J. Fröhlich, Univ. Gießen, in Vorbereitung.
- 2.) W. Friedrich, F. Kröhnke und P. Schiller, Chem. Ber. 98, 3804 (1965).
- 3.) U. Habermalz, unveröffentlichte Arbeiten.
- 4.) D.J. Adam und M. Wharmby, Tetrahedron Letters 1969, 3063.
- 5.) W. Friedrich, H. Kehr, F. Kröhnke und P. Schiller, Chem. Ber. 98, 3808 (1965).
- 6.) H. Ahlbrecht, J. Fröhlich, U. Habermalz und F. Kröhnke, Tetrahedron Letters 1967, 3649.
7. a) F. Asinger, M. Thiel und H.G. Hauthal, Liebigs Ann. Chem. 622, 83 (1959).  
b) K. Rühlmann, M. Thiel und F. Asinger, Liebigs Ann. Chem. 622, 94 (1959).
- 8.) Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-Spektrometer bei 35°C mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen (TMS = 0 ppm). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben.
- 9.) Die Doppelresonanz-Experimente wurden mit dem Spinentkoppler 6058 A der Firma Varian durchgeführt.