

4,5-THIAZOLINDION-BISIMIDE

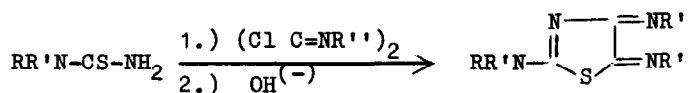
J.Goerdeler und K.Brüning

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Herrn Professor Dr.Rudolf Tschesche zum 65.Geburtstag gewidmet

(Received in Germany 6 August 1970; received in UK for publication 17 August 1970)

Die besonderen Eigenschaften der 4,5-Thiazolindione¹⁾ veranlassten uns, entsprechende Imine I herzustellen. Sie sind auf folgendem Weg zugänglich:



I a - 1 (75-98 %)

Zur Umsetzung tropfte man die konz. Lösung des N,N-disubstituierten Thioharnstoffs in abs. Tetrahydrofuran zu der konz. Lösung des Oxalsäure-bisarylimidchlorids in THF. Nach wenigen Minuten kristallisierte das gelbe bis rote Hydrochlorid von I. Die freie Base wurde hieraus in wenig Äthanol mit 2n NaOH hergestellt (0°).

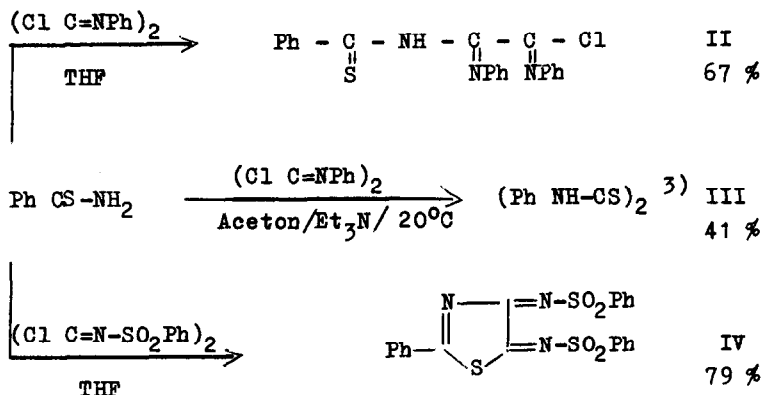
Die Umsetzung der Oxalsäure-bissulfonylimidchloride erforderte Erhitzen unter Rückfluß (I k : 90 Min., I l : 30 Min.). Hier fielen beim Abkühlen unmittelbar die freien Basen aus.

In der Tabelle sind einige der so hergestellten Verbindungen aufgeführt²⁾. Es handelt sich um gelbe, kristalline Substanzen, die bei Raumtemperatur völlig stabil sind. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zersetzen sie sich unter Isonitrilgeruch; die teerartigen Rückstände zeigen keine Carbodiimid-Bande. Mit Pikrinsäure bilden die Basen Pikrate, die auch unmittelbar aus den Hydrochloriden gewonnen werden können.

2-Dialkyl(aryl)amino-4,5-thiazolindion-bisimide (I)

I	R	R'	Fp. Umkrist. aus	IR-Banden (CHCl ₃)		UV-Maxima (Dioxan)	
				C=N exocycl.	C=N cycl.	nm	log ε
a	Me	Me Ph	189° CH ₂ Cl ₂ -PÄ	1625 cm ⁻¹ 1540			
b	(CH ₂) ₅	Ph	194° CH ₂ Cl ₂ -PÄ			368	3.94
c	Et	Ph Ph	182° PÄ	1635 1520			
d	Ph	Ph Ph	235° PÄ	1635 1505			
e	Me	Me p-Cl Ph	225° (Z.) Bzl - PÄ				
f	Et	Ph p-Cl Ph	185° (Z.) Bzl - PÄ				
g	Me	Me p-MeO Ph	210° (Z.) Äthylac. - PÄ	1630 1545		398	4.00
h	Me	Ph p-MeO Ph	207° (Z.) Äthylac. - PÄ				
i	Ph	Ph p-MeO Ph	237° (Z.) Äthylac. - PÄ	1625 1510		290 410	4.27 4.34
j	(CH ₂) ₅	ß-C ₁₀ H ₇	215° Äthylac. - PÄ			278 392	4.30 4.12
k	Me	Me SO ₂ Ph	234° (Z.) CH ₂ Cl ₂ - PÄ	1640 1545			
l	(CH ₂) ₅	SO ₂ Ph	252° (Z.) CH ₂ Cl ₂ - PÄ			304 363	4.55 4.33

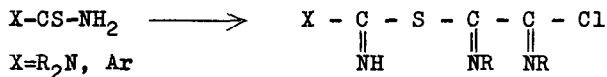
Thiobenzamid reagiert mit den Oxalsäure-bisimidchloriden verschiedenartig:



Zur Gewinnung von II (rote Nadeln aus CH_2Cl_2 -PÄ, Fp. ca. $110-115^\circ$ (Z.)) wurde das Gemisch von Thiobenzamid (1,37 g) und Imidchlorid (2,77 g) kurz in 75 ml THF zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen scheidet sich das Präparat ab. Es gelang nicht, die thermisch instabile Verbindung zu cyclisieren. Sie zeigt eine NH-Bande bei 3440 cm^{-1} (CHCl_3), reagiert mit Jod-Azid positiv, gibt mit Silberionen in Äthanol-Wasser keinen Niederschlag und ist u.a. in Benzol löslich. Diese Eigenschaften sprechen gegen eine mögliche S-Imido- oder salzartige Struktur.

Verbindung IV (gelbe Nadeln aus CHCl_3 -PÄ, Fp. 260° (Z.)) wurde durch 30-min. Erhitzen von 1,37 g Thiobenzamid und 4,05 g des Imidchlorids in 60 ml THF hergestellt; sie scheidet sich nach Abkühlen auf 0°C ab. Ihre Eigenschaften entsprechen weitgehend denen von I (C=N-Banden bei 1630 und 1490 cm^{-1} in CHCl_3).

Die Erfahrungen bei der Reaktion von Thioharnstoffen und Thioamiden mit einfachen Imidchloriden ⁴⁾ legen nahe, daß auch hier die Imido- oder S-Imido-ylisierung primär am Schwefel erfolgt:



Bei genügender Aktivität der NH-Gruppe folgt dann Cyclisierung (Normalfall), andernfalls S-N-Wanderung des Oxalsäure-Restes (Reaktion zu II) oder Eliminierung von Nitril (Reaktion zu III). Bei allen entscheidenden Schritten dürften die Protonierungszustände der reagierenden Gruppen eine wichtige Rolle spielen.

Die hier aufgeführten neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und zum Teil durch Molekulargewichtsbestimmungen belegt.

LITERATUR

- 1) J.Goerdeler und H.Schenk, Chem.Ber. 98, 2954 (1965);
J.Goerdeler und K.Jonas, ibid. 99, 3572 (1966)
- 2) Weitere sind in der Dissertation K.Brüning, Bonn 1969, enthalten.
- 3) Dithiooxanilid wurde von A.Reissert, Ber.dtsch.chem.Ges. 37, 3720 (1904), auf anderem Weg dargestellt.
- 4) J.Goerdeler und H.Porrman, Chem.Ber. 94, 2856 (1961); 95, 627 (1962), dort auch frühere Literatur.