

ÜBER DIE STRUKTUR VON 2-ARYLAMINO-2-THIAZOLINEN, ANALOGEN THIAZINEN
UND IHREN AMIDEN V /1/

UV Untersuchungen der Grundverbindungen

L. Toldy und J. Lipták

Institut für Arzneimittelforschung, Budapest, Ungarn

(Received in Germany 4 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

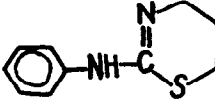
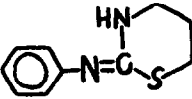
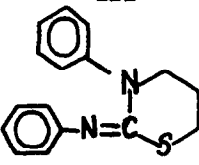
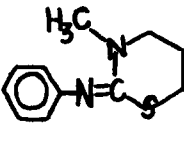
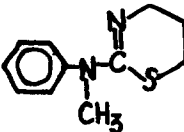
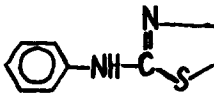
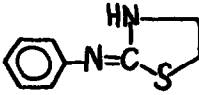
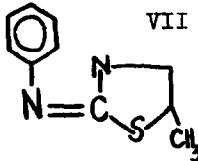
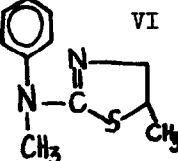
In unseren früheren Publikationen /2,3/ wurde über die NMR und MS Untersuchungen der Grundverbindungen berichtet. Die UV Daten ergänzen die bisherigen Resultate.

Die mit den Strukturen I und II gekennzeichnete Tautomerie wurde mittels der UV Methode schon untersucht. Tišler /4/ dachte das bei 250 nm auftretende Maximum für die Charakterisierung des $C_6H_5-N=C<$ Bindungssystems geeignet. Seine Ergebnisse sind in der Tabelle angeführt. Das bei 288 nm erscheinende Maximum der Modells substanz III schrieb er der zweiten Phenylgruppe zu und der aus I bzw. II mittels Methylierung erhaltenen Verbindung teilte er die Struktur IV zu. Folgenderweise hielt er die 2-Arylamino-thiazin-Struktur /II/ für wahrscheinlich.

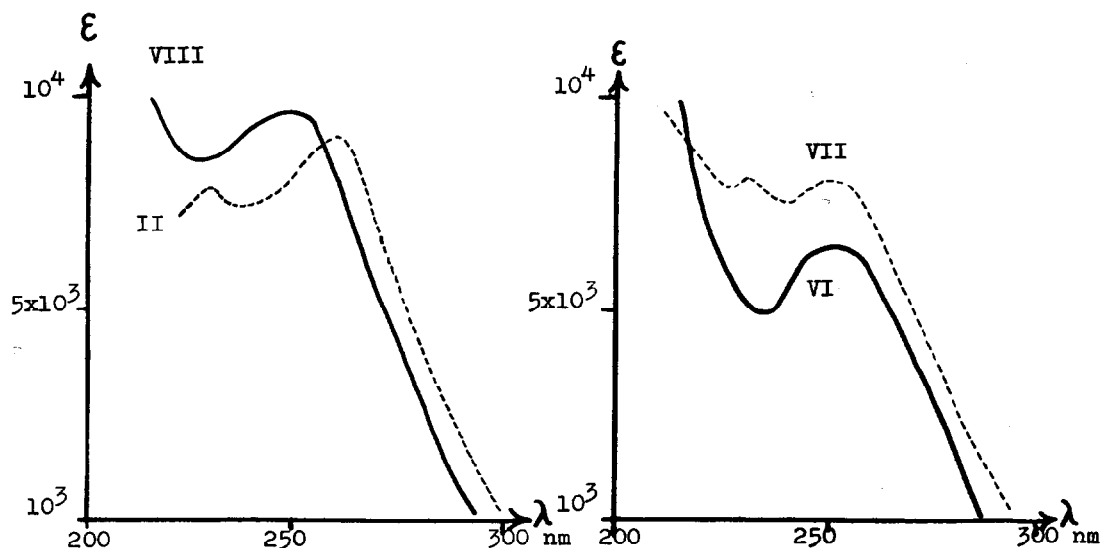
Später wurde die authentische Verbindung IV von Najer /5/ hergestellt, doch war dieselbe - ihr UV Spektrum miteinbegriffen - mit Tišler's methyliertem Derivate nicht identisch. Demzufolge kann Letzteres nur über die Struktur V verfügen. Zur gleichen Zeit nahm Najer auch das UV Spektrum der Modells substanz III wieder auf und fand neben dem Maximum bei 280 nm das Andere nicht bei 264 nm, sondern bei 225 nm. Diese und die anderen UV Daten /siehe Tabelle/ in Betracht ziehend, nahm Najer neben der Struktur I Stellung. Es soll bemerkt sein, dass Cherbuliez noch an Hand älterer /6/ und Rabinowitz /7/ auf Grund neuerer NMR Untersuchungen die Struktur I in Frage stellten.

Um diese Widersprüche zu klären, wurde zuerst das UV Spektrum des 2-Phenylamino-thiazins /I oder II/ aufgenommen. Überraschenderweise zeigte das Spektrum zwei Maxima bei 233 und 260 nm /siehe Tabelle/, was unserer Meinung nach auf Struktur II deutet.

TABELLE

I		II	III	IV	V
					
Tisler /4/		λ_{\max} : 263 nm ϵ : 7100	λ_{\max} : 264 nm ϵ : 5225 λ_{\max} : 288 nm ϵ : 4300	λ_{\max} : 263 nm ϵ : 4510	bezieht sich eigentlich auf V / siehe /5/ /
Najer /5/		λ_{\max} : 262 nm ϵ : 8850	λ_{\max} : 225 nm ϵ : 7500 λ_{\max} : 280 nm	λ_{\max} : 233 nm ϵ : 14000 [λ_{\max} : 265-267 nm]	λ_{\max} : 260 nm ϵ : 5650
Eigene Werte		λ_{\max} : 233 nm ϵ : 8375 λ_{\max} : 260 nm ϵ : 9750	—	—	—
a	VIII	b		VII	VI
			—		
Eigene Werte		λ_{\max} : 253 nm ϵ : 10500	—	λ_{\max} : 232 nm ϵ : 8200 λ_{\max} : 254 nm ϵ : 8200	λ_{\max} : 255 nm ϵ : 7000

Um die Richtigkeit unserer Folgerung zu beweisen untersuchten wir auch die Spektren der analogen Thiazoline VI, VII und VIII. Aus den Daten der Tabelle ist es ersichtlich, dass das Maximum der sicheren Struktur VI bei 255 nm mit dem einzigen Maximum der Verbindung VIII bei 253 nm übereinstimmt und damit die Struktur VIIa wahrscheinlich macht. Da die zwei Maxima der Modellsubstanz VII mit dem Spektrum der untersuchten Thiazine /I oder II/ zusammenfallen, kann für letztere die Struktur II in Betracht gezogen werden.



Dasselbe wird auch vom UV Spektrum der Verbindung der gesicherten Struktur IV unterstützt, in dem zwar Najer nur ein Maximum bei 233 nm erwähnt, wo aber in dem publizierten Spektrum /5/ bei 260-270 nm eine Schulter erscheint, die auf ein weiteres Maximum folgern lässt.

Es kann festgestellt werden, dass bei den untersuchten Verbindungen das Maximum bei 260 nm - unabhängig von der Position der Doppelbindung - für das Arylthioharnstoff-Bindungssystem charakteristisch ist /8/. Bei der 2-Phenylimino-Struktur tritt auch bei 235 nm ein Maximum auf.

Diese Wellenlänge ist kürzer als die angegebene /250 nm /4//, was mit der Verringerung der Konjugation der nicht ganz koplanaren Phenylgruppe erklärt werden kann.

Wir setzten unsere Versuche mit arylsubstituierten Verbindungen fort. Die Verminderung der von der Koplanarität abhängenden Konjugation wurde an o,o'-disubstituierten Verbindungen untersucht, bei denen immer beträchtliche hypsochrome Verschiebungen / λ_{max} =220 nm/ auftraten, welche vom Charakter der Substituenten unabhängig waren. Diese Verschiebungen stehen mit der verminderten Koplanarität der Phenylgruppe in diesen Verbindungen im Einklang.

Zusammengefasst : an Hand der UV Daten konnte für das 2-Phenylamino-2-thiazolin die endo- /VIIIa/ und für das analoge Thiazinderivat die exo-Doppelbindung /II/ festgelegt werden, was mit den Ergebnissen unserer früheren NMR und MS Untersuchungen /2,3/ übereinstimmt /s. auch 7/. Die UV Spektroskopie ist aber wegen der bei den o-Arylsubstitutionen auftretenden hypsochromen Effekt für die Untersuchung der Tautomerie dieser Verbindungsklasse nicht allgemein anwendbar.

Die Spektren wurden mit einem Unicam SP 700 Gerät aufgenommen.

LITERATUR

- 1/ Teil IV.: L. Toldy et al., Tetrahedron Letters, 1970, 2167 /No.25/
- 2/ L. Toldy et al.: Tetrahedron Letters, 1970, 2167 /No. 25/
- 3/ L. Toldy et al.: Tetrahedron Letters, 1970, 2173 /No. 25/
- 4/ M. Tišler, Arch. der Pharm., 293, 621 /1960/
- 5/ H. Najer, Bull. Soc. Chim. France, 7, 2120 /1965/
- 6/ E. Cherbuliez, Helv., 50, 1440 /1967/
- 7/ J. Rabinowitz, Helv., 52, 255 /1969/
- 8/ Dies wird durch einige Literaturangaben unterstützt, z.B. :
E. Cherbuliez, Helv., 50, 2563 /1967/ und /4/. Die Absorption vieler substituierter Thioharnstoff-Derivate liegt auch in diesem Gebiet, siehe : UV Atlas Butterworths, London 1966.