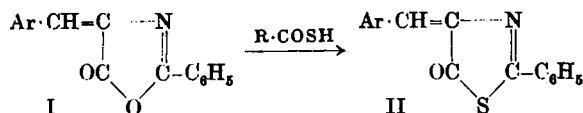


22. Hans Behringer und John B. Jepson: Notiz zur Reaktion von Azlactonen mit Thiosäuren

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium München und dem Courtauld Institute of Biochemistry, The Middlesex Hospital Medical School, London]
(Eingegangen am 16. November 1951)

Für die bei der Einwirkung von Thiosäuren auf 4-Aryliden-oxazolone-(5) entstehenden Verbindungen wird die bereits früher angenommene Struktur von 4-Aryliden-thiazolonen-(5) bewiesen.

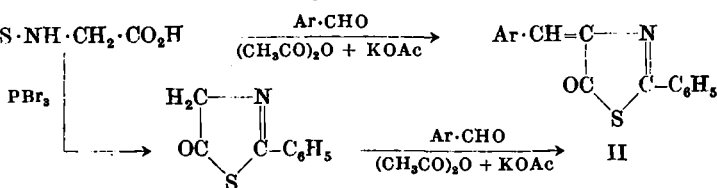
Bei der Einwirkung von Thiosäuren auf 4-Aryliden-oxazolone-(5) (I) wird in diesen ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt¹⁾. Für die geschwefelten Verbindungen wurde seinerzeit die Konstitution entsprechender 4-Aryliden-thiazolone-(5) (II) wahr-



scheinlich gemacht.

Eineindeutiger Strukturbeweis wurde nun an den Beispielen des 2-

Phenyl-4-benzal- und des 2-Phenyl-4-anisal-thiazolons-(5) (II, Ar=C₆H₅- bzw. H₃CO⁴·C₆H₄-) erbracht. Diese auf dem erwähnten Wege dargestellten Vertreter dieser Stoffklasse erwiesen sich nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit den von Sir R. Robinson und J. B. Jepson²⁾ aus Thiohippursäure auf folgende Weise erhaltenen, entsprechenden Thiazolonen als identisch:



2-Phenyl-4-benzal-thiazolon-(5): Grünlich-gelbe Nadeln aus Essigester; Schmp. und Misch-Schmp. 131°.

2-Phenyl-4-anisal-thiazolon-(5): Gelbe Nadeln aus Essigester bzw. Methanol; Schmp. und Misch-Schmp. 158–159°.

Wie A. H. Cook, J. A. Elvidge, R. H. Hall, Sir Ian Heilbron und G. Shaw³⁾ fanden, lagert 2-Phenyl-4-isopropyliden-oxazolone-(5) ein Mol. Thioessigsäure an. Da bei der Hydrolyse dieses Additionsprodukts kein Penicillamin entsteht, kommt ihm vielleicht die Konstitution III zu⁴⁾. Durch Abspaltung von Essigsäure könnte sich daraus das zugehörige Thiazolon bilden, während sich im Fall der Aryliden-azlactone diese Zwischenstufe bisher nicht fassen ließ. 2-Phenyl-4-isopropyliden-thiazolon-(5) entsteht nach E. P. Abraham, W. Baker, E. Chain und Sir R. Robinson³⁾

bei der Umsetzung des entsprechenden Oxazolons mit alkoholischem Natriumhydrogensulfid und nachherigem Ansäuern.

¹⁾ H. Behringer u. H. W. Stein (vorläuf. Mitteil.), B. 82, 209 [1949].

²⁾ Rep. to the Comm. for Penicillin Syntheses of Medical Res. Council 74; zit. in Ann. Rep. on the Progress of Chemistry, Vol. 45, 207 [1949].

³⁾ The Chemistry of Penicillin, Princeton University Press, 1949, S. 737 u. 791.

⁴⁾ Allerdings muß auch eine Abwanderung des Acetylrests an den Stickstoff in Erwägung gezogen werden.