

ÜBER DIE STRUKTUR VON 2-ARYLAMINO-2-THIAZOLINEN, ANALOGEN THIAZINEN UND IHREN  
AMIDEN II <sup>/1/</sup>  
GRUNDVERBINDUNGEN

J. Tamás

Laboratorium für Strukturchemische Untersuchungen der Ungarischen Akademie  
der Wissenschaften, Budapest

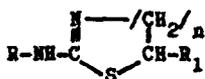
und

L. Toldy

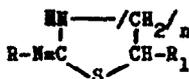
Institut für Arzneimittelforschung, Budapest, Ungarn

(Received in Germany 15 April 1970; received in UK for publication 27 April 1970)

Bei der Untersuchung der Tautomerie, das heisst der Struktur I oder II der 2-Arylamino-2-thiazoline und der analogen Thiazine auf Grund der  $\delta\text{NCH}_2$  Signale im NMR-Spektrum, lag der  $\delta\text{NCH}_2$  Wert von einigen Thiazolinen bei 3,3 ppm, d.h. ausserhalb des auf die erwartete Struktur I charakteristischen  $\delta\text{NCH}_2 \sim 3,8$ / Bereiches der chemischen Verschiebung /1/.



I.

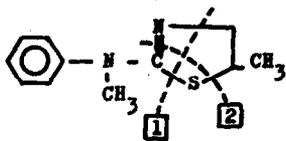


II.

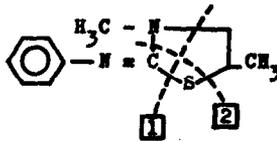
R = Aryl  
n = 1,2  
R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>

Um die aus den NMR-Spektren erhaltenen Informationen zu ergänzen, wurden MS-Untersuchungen durchgeführt.

Die Fragmentation der Fünf- und Sechsringe wird von der Doppelbindung im Ring entscheidend beeinflusst /2-5/. Die Modelle III und IV /bzw. V und VI/ haben das auch bei den untersuchten Verbindungstypen unterstützt.



III.



IV.

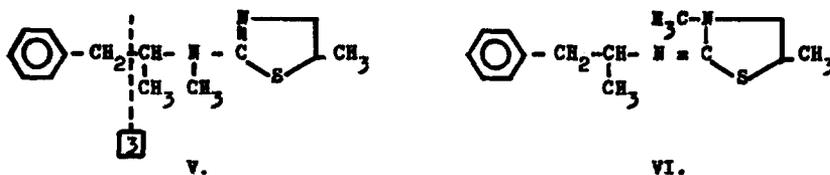


TABELLE 1

Verbin- dung	Molekül- ion %	Spaltung 1		Spaltung 2			
		Intensität %		Intensität %			
		Ion	50 eV	17 eV	Ion	50 eV	17 eV
III	100	M-74	45	7,5	M-56	5	1
IV	100	M-74	16	6	M-71	12	5
V	22	M- /91+74/	25	5,5	M- /91+56/	5	0,7
VI	0,2	M- /91+74/	5	3	M- /91+71/	4	2

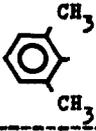
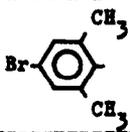
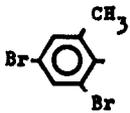
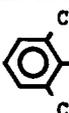
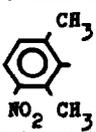
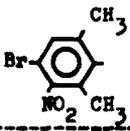
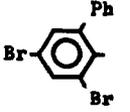
Bei III ist die Ringspaltung nämlich selektiver, das heisst, das Massenspektrum ist einfacher, als das von IV, infolge des Einflusses der Doppelbindung auf die Richtung der Fragmentation. Dies wird auch durch die relativen Quantitäten der bei den Spaltungen 1 und 2, bei den Elektronenenergien 50 und 17 eV auftretenden beiden Ionen /ausgedrückt im Prozent des Basispeaks/ unterstützt /s. TAB.1./.

Bei der selben Energie, ergeben sich im Falle von IV bei den Spaltungen 1 und 2 Peaks von nahe gleicher Grösse, während bei III die Intensität der Richtung 2 um eine Grössenordnung kleiner ist.

Bei den Modellen V und VI /Kp<sub>0,1</sub>: 136-140 C°, bzw. Kp<sub>1</sub>: 154-158 C°/ sind die Verhältnisse ähnlich, wo - wegen der ausserordentlich grossen Häufigkeit der Spaltung 2 - die Fragmentation des Heteroringes nur aus kombinierten Peaks untersucht werden kann.

Auf Grund dieses wesentlichen Unterschiedes konnte aus den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Massenspektren der zahlreichen Thiazoline, bzw. Thiazine auf

Tabelle 2

R	Spaltungs- typ	Fünfringe : Struktur I				Sechsringe : Struktur II	
		$R_1 = H$		$R_1 = CH_3$		Ion	I/B/ %
		Ion	I/B/ %	Ion	I/B/ %		
	1	M-60	: 100 %	M-74	: 74 %	M-74	: 10 %
	2	M-43	: 4 %	M-57	: 4 %	M-57	: 25 %
	1	M-60	: 40 %		-	M-74	: 14 %
	2	M-43	: 7 %		-	M-57	: 10 %
	1	M-60	: 41 %		-	M-74	: 18 %
	2	M-43	: 7 %		-	M-57	: 14 %
	1	M-60	: 25 %		-		-
	2	M-43	: 1 %		-		-
	1	M-60	: 100 %		-	M-74	: 27 %
	2	M-43	: 1 %		-	M-57	: 15 %
$1 C_5H_{11}O$ 	1	M-/70+60/	: 55 %		-		-
	2	M-/70+43/	: 8 %		-		-
	1	M-/45+60/	: 12 %	M-/45+74/	: 14 %	M-/45+74/	: 11 %
	2	M-/45+43/	: 2 %	M-/45+57/	: 3 %	M-/45+57/	: 13 %
	1	M-/45+60/	: 10 %	M-/45+74/	: 18 %	M-/45+74/	: 4 %
	2	M-/45+43/	: 2 %	M-/45+57/	: 3 %	M-/45+57/	: 6 %
	1	M-60	: 70 %	M-74	: 67 %	M-74	: 8 %
	2	M-43	: 5 %	M-57	: 5 %	M-57	: 4 %

ihre Struktur I oder II geschlossen werden. In der Tab. 2. wurden die relativen Quantitäten der bei den Spaltungen **1** und **2** entstandenen Ionen - ausgedrückt im Prozent des Basispeaks /I/B/%/ - als Kenndaten angegeben. Die Daten beziehen sich auf die Elektronenenergie 50 eV, doch wurden auch bei kleineren Energien ähnliche Verhältnisse beobachtet. Wo der primäre Schritt der Dissoziation die Fragmentation der Gruppe R war, wurden die besser auswertbaren, - intensiveren - kombinierten Peaks in der Tabelle angegeben. Wo es nötig war, haben wir auch die Isotopen-Überlappungen in Korrektion genommen.

Gemäss unseren Untersuchungen besitzen die 2-Arylamino-2-thiazoline, auf Grund des Intensitätsverhältnisses der angegebenen zweierlei Peaks, die Struktur I, und die analogen Thiazine die Struktur II. Diese Folgerung steht auch mit den anderen MS-Daten im Einklang. Die angegebenen Strukturen, bzw. die Richtung der Fragmentation wird auch von den Massenspektren der partiell mit N<sup>15</sup> markierten Verbindungen /R=Phenyl, R<sub>1</sub>=H, n=1,2/ bestätigt /6/. Die beschriebene Methode gab auch in jenen Fällen eindeutige Ergebnisse, in denen die  $\delta\text{NCH}_2$  Daten des NMR-Spektrums Anomalien zeigten /s. die drei letzten Thiazolin-Derivate in der Tab.2., bzw. die Verbindungen No. 10 - 12 der I. Mitteilung /1//.

Die Messungen wurden mit einem einfach fokussierenden Massenspektrometer vom Typ MH-1303 ausgeführt. Die Proben wurden mit einem direkten Einführungssystem eingeführt.

#### LITERATUR

- 1/ I. Mitteilung : L. Toldy, P. Sohár et al., Tetrahedron Letters, s. vorherstehende Mitteilung.
- 2/ D.L. Klayman and G.W.A. Milne, J. Org. Chem., 31, 2349 /1966/.
- 3/ D.L. Klayman, A. Senning and G.W.A. Milne, Acta Chem. Scand., 21, 217 /1967/.
- 4/ H. Budzikewitz, J.I. Brauman, C. Djerassi, Tetrahedron, 21, 1855 /1965/.
- 5/ M. Ohashi, N. Ohno, H. Kakishawa, A. Tatematsu and H. Yoshizumi, Org. Mass Spectrometry, 1, 703 /1968/.
- 6/ Über diese Untersuchungen wird später ausführlich berichtet.