

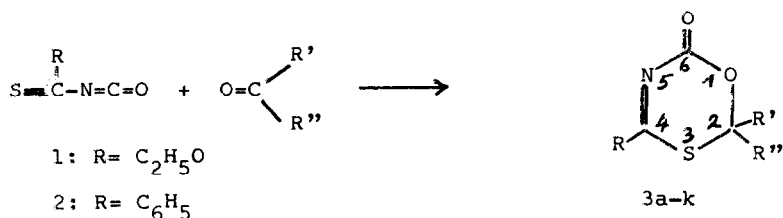
ÜBER THIOACYL-ISOCYANATE,  $X^1$ ): REAKTION MIT ALDEHYDEN UND ACETON ZU  
1.3.5-OXATHIAZINEN

A. Schulze und J. Goerdeler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 20 November 1973; received in UK for publication 6 December 1973)

Es wurde gefunden, dass Äthoxy-thiocarbonyl-isocyanat (1) und Thiobenzoyl-isocyanat (2) mit Carbonylverbindungen 4+2-Cycloadditionen eingehen:



Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei Raumtemperatur im Verlauf von Stunden. Man erhält Oxathiazine der Formel 3. Keine Reaktion wurde beobachtet mit Acetophenon, Benzophenon, Benzil, Benzalaceton und Ameisensäure-äthylester. Es ist ferner bemerkenswert, dass die analogen Acylheterocumulene  $\text{O}=\text{C}(\text{OEt})-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  und  $\text{O}=\text{C}(\text{OEt})-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  unter gleichen Bedingungen mit p-Methoxybenzaldehyd und p-Nitrobenzaldehyd nicht reagierten.

Die Strukturformel wird belegt durch Elementaranalysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen, Farblosigkeit, IR-Banden bei 1715-1740 (C=O), 1520-1550 (C=N), 1210-1230 und 1150-1190  $\text{cm}^{-1}$  (C-O), Fehlen von OH-, NH- und Heterocumulene-Banden und durch die nmr-Signale (s.Tabelle). Das eine scharfe Signal aller Methylprotonen bei  $\delta$  1.8. ( $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindung 3f zeigt, dass kein von einer tautomeren OH-Form des Acetons abgeleitetes Addukt vorliegt. Entsprechendes gilt für das Derivat des Propionaldehyds (3g). Es ist eigenartig, dass das 60 MHz-Spektrum dieser Verbindung keine Diastereotopie der Methylenprotonen erkennen lässt. Herausfallend ist die Verbindung 3j. Sie bildet sich schneller als die übrigen Verbindungen 3, ihre gelbe Farbe ist schwer mit der

Tabelle: 2.6-Dihydro-1.3.5-oxathiazinone-(6) ( Verbindungen 3)

Verbindung			Ausb.	Charakteristik	Spektren		
Nr.	R	R'	R''	%	Fp (Zers.) <sup>x</sup>	IR(CHCl <sub>3</sub> ) cm <sup>-1</sup> starke <sup>3</sup> Banden	nmr(CDCl <sub>3</sub> ) δ Methin
3a	OEt	H	CCl <sub>3</sub>	60	Farblos, feinkristall. 84 <sup>o</sup>	1740, 1560 1220, 1190	6.03 (S)
b	"	"	Ph	47	Farblose Nadeln 94 <sup>o</sup>	1730, 1550 1230	6.49 (S)
c	"	"	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	Farblose Nadeln 105 <sup>o</sup>	1730, 1550 1230, 1170	6.40(S)
d	"	"	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52	Schwachgelbe Prismen 122 <sup>o</sup>	1735, 1550, 1520 1350, 1230	6.70(S)
e	"	"	α-Furyl	74	Farblose Nadeln 59 <sup>o</sup>	1730, 1550 1190 - 1230	6.52(S)
f	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	29	Farblose Prismen 33 <sup>o</sup>	1715, 1550 1225, 1160	-
g	Ph	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27	schwachrosa Nadeln 59 <sup>o</sup>	1720, 1520 1230, 1175	5.54(T) (J = 5.8)
h	"	"	Ph	61	Farblose Nadeln 122 <sup>o</sup>	1720, 1520 1230, 1165	6.51(S)
i	"	"	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	44	Farblos. Pulver 130 <sup>o</sup>	1715, 1510 1230, 1160	6.43(S)
j	"	"	p-Me <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83	Gelbe Blättchen 129 <sup>o</sup>	1720, 1520, 1230 1210, 1170, 1150 (KBr)	6.40(S) xx
k	"	"	p-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	Farblose Nadeln 163 <sup>o</sup>	1730, 1520, 1350 1230, 1150	6.67(S)

x 3 Sekunden nach Aufstreuen auf eine Kofler-Heizbank

xx Das Spektrum enthält auch Signale von Zersetzungsprodukten

allgemeinen Strukturformel zu verstehen. Andererseits liegen ihre IR- und nmr-Spektren "richtig". Wir ordnen sie unter Vorbehalt in die Tabelle ein.

Auch Crotonaldehyd gibt mit 1 eine kristalline, farblose, schwer zu reinigende Additionsverbindung im Verhältnis 1:1, die im IR-Spektrum starke Banden bei 1720 und 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ), im nmr-Spektrum u.a. ein Dublett bei  $\delta$  1.81  $j = 6$  Hz ( $\text{CH}_3$ ) aufweist. Mit grosser Wahrscheinlichkeit handelt es sich ebenfalls um eine Verbindung von Typ 3.

Die Verbindungen haben einen charakteristischen, manchmal unangenehm stechenden Geruch. Sie sind thermisch wenig stabil. Die violette Farbe, die 3g-k beim Erhitzen annehmen, deutet auf Rückspaltung in die Komponenten. Auch in Lösung tritt bei längerem Stehen Veränderung ein, ersichtlich am Auftreten einer Bande bei 2220- 2240  $\text{cm}^{-1}$ . Hiernach lässt sich folgende Stabilitätsreihe angeben:  $3c < 3e < 3b < 3a \leq 3d$ .

Extrem verhält sich 3j, dessen frisch hergestellte Lösungen in Chloroform bereits Zersetzung erkennen lassen.- Das Furanderivat 3e lagert kein weiteres Isocyanat 1 an.

#### Herstellung der Verbindungen 3a-f:

6.0 g (0.046 Mol) dimeres Äthoxythiocarbonyl-isocyanat <sup>2)</sup> wurden in einem Kurzweg-Destillationsgerät mit V2A-Wendeln gemischt. Die Vorlage enthielt 0.039 Mol der Carbonylverbindung in 5-15 ml Tetrachlormethan (bei 3f ohne Lösungsmittel); sie wurde auf  $-28^\circ$  gekühlt. Beim Erhitzen auf  $125^\circ$  (Badtemperatur) destillierte das monomere Isocyanat (ca. 85 %) in die Vorlage. Das Gemisch blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dann verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak., löste den Rückstand in Äther oder Chloroform und versetzte mit Petroläther bis zur Trübung. Bei  $-24^\circ$  kristallisierte das Oxathiazin.

#### Herstellung der Verbindungen 3g-k:

1.91 g (0.01 Mol) 2-Phenylthiazolindion-(4.5) wurden in 25 ml absol. Toluol 8 Min. auf  $100^\circ$  erhitzt <sup>3)</sup>, dann im Eisbad gekühlt. Zu der Lösung des entstandenen Thiobenzoyl-isocyanats wurde 0.01 Mol Aldehyd gegeben und 10-15

Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen (in dieser Zeit fielen 3j und 3k teilweise aus). Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei 3a-f; 3j wurde nur mit Äther gewaschen.

Die Ausbeuten in der Tabelle beziehen sich auf die auskristallisierten, reinen Produkte ohne Aufarbeitung der Mutterlaugen.

3b ist leicht löslich in Dioxan, Aceton, Tetrahydrofuran,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , mässig in Benzol, Methanol, Äther, Tetrachlormethan, sehr schwer löslich in Petroläther.

Von 3b und k wurden CMNS, von 3e CH, von den übrigen S, von 3a-f die Mol.-Massen (osmometrisch) mit zutreffenden Werten bestimmt.

#### LITERATUR:

- (1) IX. Mitteilung: J.Goerdeler und R.Schimpf, Chem. Ber. 106, 1496  
(1973)
- (2) J.Goerdeler und K.Jonas, Chem.Ber. 99, 3572 (1966)
- (3) Einzelheiten bei J.Goerdeler, R.Schimpf und M.-L.Tiedt, Chem.Ber. 105,  
3322 (1972)