

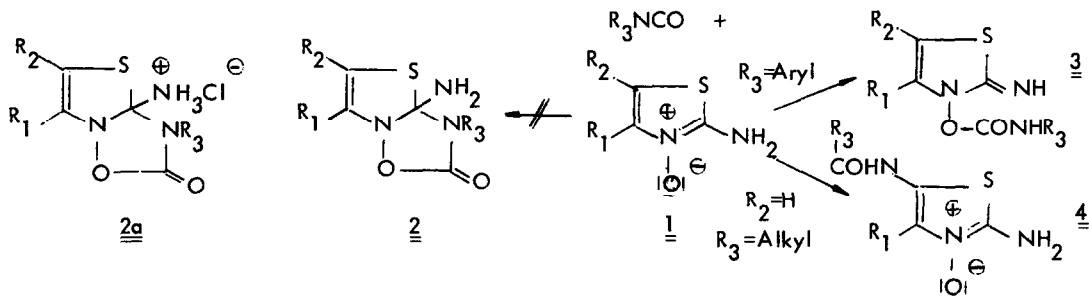
6-AMINO-7-HYDROXY-4-OXO-DIAZETIDINO- [2.3-b] THIAZOLIUM-CHLORIDE DURCH  
CYCLOADDITION VON ISOCYANATEN AN 2-AMINO-3-HYDROXYTHIAZOLIUMCHLORIDE

G. Entenmann

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der  
Universität Stuttgart, 7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55, Germany

(Received in Germany 4 July 1974; received in UK for publication 25 July 1974)

2-Aminothiazol-N-oxide 1 setzen sich mit Isocyanaten zu 1:1-Addukten um. Man erhält jedoch nicht die erwarteten Oxadiazolo [3.2-b]thiazolderivate 2, sondern offenkettige Urethane 3 bzw. die Säureamide 4<sup>1)</sup>.



Ursache für die geringe Stabilität von 2 dürfte der exocyclische Stickstoff sein, der durch sein freies Elektronenpaar Ringöffnungsreaktionen erleichtert. Ausgangspunkt für die folgende Untersuchung war der Gedanke, die leicht zugänglichen 2-Amino-3-hydroxy-thiazoliumsals 5<sup>2)</sup> mit Isocyanaten zu den Salzen 2a umzusetzen. Löst man die Thiazoliumsals 5 in absolutem Dimethylformamid und fügt bei 0°C das Isocyanat 6 zu, so kristallisieren nach kurzer Zeit Substanzen aus, denen aufgrund spektroskopischer Daten - insbesondere der hohen Carbonylfrequenz (Tab. 1) - die 4-Oxo-diazetidino [2.3-b]thiazol-Struktur 7 zuzuordnen ist.



Die Reaktion ist reversibel: beim Erwärmen tritt Isocyanat-Geruch auf, die IR-Spektren von 7a-7c in Dimethylformamid zeigen neben der Carbonylbande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  breite Isocyanatbanden bei  $2260\text{ cm}^{-1}$ .

Ist  $R_3$  ein aromatischer Rest (untersucht wurden 7d, 7f, 7g), so liegt das Gleichgewicht so weit auf der linken Seite, daß im IR-Spektrum die Carbonylbande nicht mehr zu erkennen ist.

Versucht man 7d aus Methanol oder Äthanol umzukristallisieren, so isoliert man das Thiazoliumsals 5a und das aus dem Isocyanat entstandene Urethan.

Behandelt man die Addukte 7 mit Triäthylamin in Chloroform, so erhält man entsprechend Schema 1 mit

$R_3 = \text{Aryl}$  die Urethane 3, mit  $R_3 = \text{Äthyl, Allyl oder Benzyl}$  die Säureamide 4. Die Struktur dieser Isomerisierungsprodukte ist durch Elementaranalysen, IR-, UV- sowie NMR-Spektren gesichert.

Tab. 1. 6-Amino-7-hydroxy-4-oxo-diazetidino [2.3-b] thiazoliumchloride 7<sup>+</sup>

Nr.	$R_1$	$R_2$	$R_3$	Molverh. <u>5</u> : <u>6</u>	Ausb. <sup>++</sup> [%]	Schmp. [°C]	$\nu_{\text{co}}$ (in KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<u>7a</u>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1,1	65	115	1780
<u>7b</u>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	1 : 3	50	100-101	1780
<u>7c</u>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	1 : 1,1	68	117-118	1790
<u>7d</u>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1,1	75	151-153	1790
<u>7e</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 : 1,1	18	113-116	1800
<u>7f</u>	CH <sub>3</sub>	H	m-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1 : 1,1	68	142-144	1790
<u>7g</u>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1 : 1,1	41	112-114	1795
<u>7h</u> <sup>+++</sup>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	1 : 1,1	41	189-190	1810

+ von allen aufgeführten Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten

++ analysenreine Produkte

+++ wird durch 3-stündiges Kochen der Komponenten, nachfolgendem Eindampfen i. Vak. und Umfällen des Rückstandes aus Methanol/Äther erhalten; als Lösungsmittel für die Reaktion dient Chloroform.

#### Literatur

- 1) G. Entenmann, in Vorbereitung
- 2) E. Beyer, G. Ruhlrig, Chem. Ber. 89, 107 (1956)