

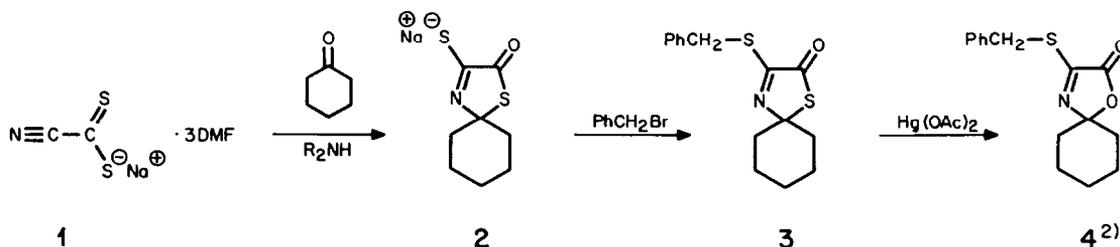
SYNTHESE VON 4-ARYLTHIO-3-OXAZOLIN-5-ONEN

Peter Wipf ¹⁾ und Heinz Heimgartner ^{*}

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190,
 CH-8057 Zürich, Schweiz

Summary. 4-Arylthio-3-oxazolin-5-ones have been synthesized in a 'one pot reaction' from ethyl cyanoformate, thiophenols and ketones in the presence of diethylamine and titanium tetrachloride.

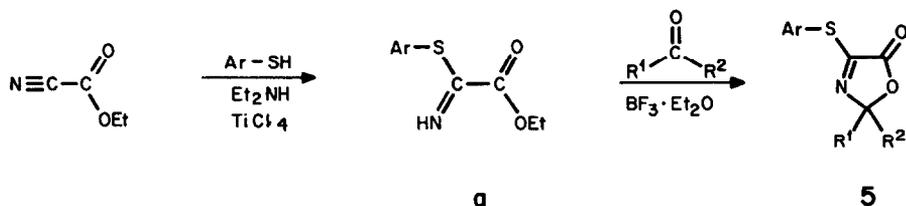
Vor einiger Zeit haben Kibbel und Teller eine Synthese des 4-Benzylthio-3-oxazolin-5-ons 4 beschrieben ²⁾, die ausgehend von Cyanodithioformiat (1) über das 5-Oxo-3-thiazolin-4-thiolat 2 und das 4-Benzylthio-3-thiazolin-5-on 3 verläuft ^{3,4)} (Schema 1). Bei den Versuchen zur Verallgemeinerung dieser Reaktionssequenz traten unerwartete Schwierigkeiten auf. Insbesondere waren auf diesem Wege die entsprechenden 4-Arylthio-Derivate nicht zugänglich ⁵⁾. Wir suchten deshalb nach einem anderen Syntheseweg für diese Verbindungen, die uns als potentielle Vorläufer von Arylthio-substituierten Nitrilyliden interessierten.



Schema 1

Erfolgreich, wenn auch mit bescheidenen Ausbeuten, verlief die in Schema 2 skizzierte Umsetzung von Cyanameisensäureethylester mit Thiophenolen in Diethylether bei 0°C in Gegenwart von Diethylamin und Titan-tetrachlorid und anschliessende Zugabe des Ketons und katalytischer Mengen Bortrifluorid-etherat. In Analogie zur Synthese von Dithiooxamiden aus Dicyan und Mercaptanen ⁶⁾ ist das Addukt a als Zwischenprodukt dieser Eintopfreaktion wahrscheinlich.

Die hier vorgestellte, einfach und mit geringem Zeitaufwand durchführbare Synthese von 4-Arylthio-3-oxazolin-5-onen 5 ⁷⁾ stellt eine wertvolle Ergänzung zu der von Kibbel und Teller ^{2,3)} beschriebenen dar.



Ar	R ¹	R ²	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)
Ph	-(CH ₂) ₅ -		88-89	40 ⁸⁾
Ph	CH ₃	CH ₃	114-115	15
β-Naphth	-(CH ₂) ₅ -		117-118	26
β-Naphth	Ph	CF ₃	122-123	21

Schema 2

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Analysen, sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen

- 1 P. Wipf, Diplomarbeit Universität Zürich 1984.
- 2 H.U. Kibbel & J. Teller, Z. Chem. 23, 98 (1983); J. Teller & H.U. Kibbel, J. Prakt. Chem., im Druck. Herrn Prof. H.U. Kibbel, Universität Rostock, sei für die Überlassung eines Vorabdruckes bestens gedankt.
- 3 H.U. Kibbel & P. Hansen, Z. Chem. 21, 121 (1981).
- 4 Die Struktur der Spiroverbindung 3 (Schmp. 60-61°C, Essigester) ist inzwischen durch eine Röntgenkristallstrukturbestimmung gesichert worden. Wir danken Herrn Dr. J.H. Bieri für die Strukturaufklärung.
- 5 Die Umsetzung des Natrium-thiolats 2 mit 2,4-Dinitrofluorbenzol lieferte in 57% Ausbeute das 3 entsprechende 2,4-Dinitrophenylthio-Derivat. Die Behandlung mit Hg(OAc)₂, wie sie für die Synthese von 4 beschrieben ist²⁾, führte zu einem schwer trennbaren Produktgemisch, das in geringer Ausbeute das gewünschte 3-Oxazolin-5-on enthielt.
- 6 H. Woodburn & C.E. Sroog, J. Org. Chem. 17, 371 (1952).
- 7 Die Verbindungen 4 und 5 sind tatsächlich Vorstufen zu arylthio-substituierten Nitrilyliden. Über die Erzeugung und Reaktionen dieser Nitrilylide soll an anderer Stelle berichtet werden.
- 8 UV (EtOH): 270,5 nm (6100); IR (CHCl₃): 1775 und 1578 cm⁻¹; ¹³C-NMR (CDCl₃): 162,4 (s, C(5)), 159,7 (s, C(4)), 133,4, 129,4, 129,1 und 126,4 (arom. C), 109,1 (s, C(2)), 35,8, 24,3 und 22,7 (3 t, Cyclohexyl-C); MS: 261 (M⁺, 68%); vgl. auch J. Teller, R. Radeaglia & H.U. Kibbel, Z. Chem. 23, 60 (1983).

(Received in Germany 25 June 1984)