

Aktivierte Thiocarbonsäureester, II¹
**Kondensationsreaktionen
des Oxalsäurethionesters
mit bifunktionellen Aminen**

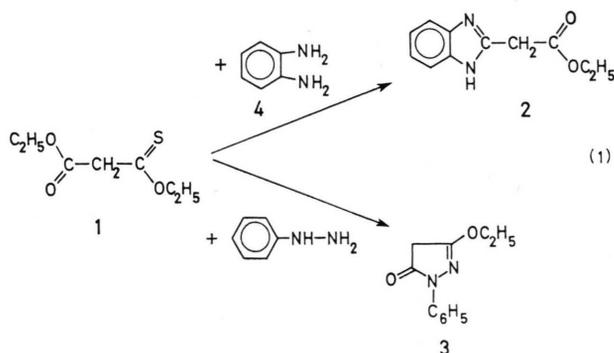
 Activated Carboxylic Acid Thioesters, II¹
 Condensation Reactions of Thionooxalate with
 Bifunctional Amines

 KONRAD THIMM und JÜRGEN VOSS
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Universität Hamburg

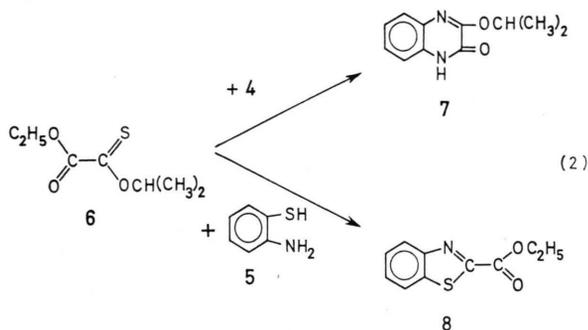
 (Z. Naturforsch. **30b**, 292–293 [1975]; eingegangen am 21. November
 1974)

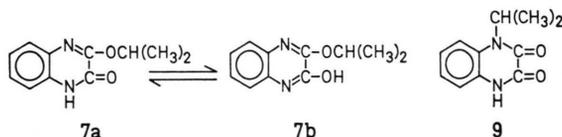
 Dialkylmonothionooxalate,
 3-Alkoxy-2-oxo-quinoxaline,
 Benzothiazole-2-carboxylic Acid Ethyl Ester,
 IR Spectra, Tautomerism

 Reaction of dialkyl monothionooxalate
 with ortho-phenylenediamine yields 3-alkoxy-
 2-oxo-quinoxaline, whereas benzothiazole-2-
 carboxylic acid ethyl ester **8** is obtained from
 o-aminothiophenole.

 Thionester der Malonsäure (**1**) werden von Aminen
 bevorzugt an der Thiocarbonylgruppe angegriffen.
 Dabei bilden sich mit primären Aminen Imidoester,
 sekundäre hingegen ergeben Thioamide, während
 mit Hydraziden Ringbildung zu Oxadiazolen statt-
 findet². Setzt man 1.2-Diamine oder Hydrazine ein,
 so erfolgt unter Schwefelwasserstoff- und Alkohol-
 absplattung der Ringschluß zum Imidazolderivat (**2**)
 bzw. Kondensation mit der zweiten Estergruppe
 zum Alkoxyprazolone (**3**)^{3,4} (vgl. auch Gl. (1)).

 Wir haben nun die Reaktion der von uns kürzlich
 beschriebenen Oxalsäure-thionester^{5,6} mit Pheny-

 Sonderdruckanforderungen an Dr. JÜRGEN VOSS,
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der
 Universität, D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6.

 lendiamin (**4**) und Aminothiophenol (**5**) am Beispiel
 des Äthyl-iso-propylesters (**6**) studiert (vgl. auch
 Gl. (2)).

 Während beim Thiophenol (**5**) der Ringschluß
 unter Abspaltung von *i*-Propanol mit der Thion-
 estergruppierung erfolgt, reagiert das Diamin (**4**)
 mit der zweiten Estergruppe unter Bildung von
 (1H)-3-Isopropoxy-chinoxalinon-2 (**7**). Bisher ist
 von Chinoxalinen dieses Typs lediglich das 3-
 Methoxyderivat bekannt. Es wird über mehrere
 Stufen aus Chinoxalin synthetisiert⁷. Insofern stellt
 die Bildung von **7** aus dem gut zugänglichen Thion-
 ester (**6**) ein einfaches Verfahren zur Synthese N-
 unsubstituierter 3-Alkoxychinoxalinone dar.

 Bei **7** ist mit dem Auftreten der Tautomeren (**7a**)
 und (**7b**) zu rechnen. Die sonst bei Chinoxalinen
 bevorzugte isomere Dioxoform (**9**) könnte im vor-
 liegenden Fall nur durch eine Alkylwanderung ent-
 stehen.

 Als Strukturbeweis für die allein gefundene Form
7a dient neben dem NMR-Spektrum insbesondere
 das IR-Spektrum. KARTRITZKY *et al.* haben die IR-
 Spektren der **7** entsprechenden 3-Methoxyverbin-
 dung und des N-Methylderivates vom Typ **9**
 verglichen⁸. Sie fanden für die Dioxoform eine starke,
 in zwei Peaks aufgesplattene Carbonylbande bei
 1712 cm⁻¹ und 1685 cm⁻¹, während die Methoxyver-
 bindung nur eine Bande bei 1690 cm⁻¹ zeigt. Als
 weiteres Kriterium für das Vorliegen von Alkoxy-
 chinoxalinen gilt ein Dublett, hervorgerufen von
 Ring-Streckschwingungen bei 1615 cm⁻¹ und
 1583 cm⁻¹, wobei die zweite Bande sehr stark auf-
 tritt; das N-Methylderivat weist hier nur zwei
 schwache Absorptionen auf. Ferner sind die starken
 Banden bei 1309 cm⁻¹ und 1245 cm⁻¹ für eine
 Alkoxygruppe charakteristisch, wohingegen bei der
 Dioxoverbindung keine Schwingung in diesem Be-
 reich zu beobachten ist.

Die Übereinstimmung der gefundenen Banden von **7** (vgl. Experimentelles) mit den oben genannten beweist das Vorliegen der tautomeren Form (**7a**).

Die Tatsache, daß **6** mit *o*-Aminothiophenol den 5-Ring unter Bildung des bekannten⁹ Benzthiazol-2-carbonsäureäthylesters ergibt, zeigt einmal mehr, daß bei ungesättigten schwefelhaltigen Heterocyclen der 5-Ring gegenüber dem 6-Ring begünstigt ist.

Experimentelles

(1*H*)-3-Isopropoxy-chinoxalinon-(2) (**7**)

Zu einer Lösung aus 3,52 g = 20 mMol Monothionoxalsäure-O^o-äthyl-O^s-isopropyl-ester⁶ in 25 ml abs. Äthanol wurden in mehreren Portionen unter Rühren 2,16 g = 20 mMol *o*-Phenylendiamin gegeben. Danach wurde 3 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff entwich. Anschließend wurde die dunkelgefärbte Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und der dunkelgelbe Rückstand mehrmals aus Essigester-Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 65% d. Th.; hellgelbe Nadeln,

Schmp.: 157–159 °C.

¹H-NMR (δ CDCl_3 [ppm])

1,50 (d, 6H); 5,57 (mc, 1H); 7,46 (mc, 4H); 12,25 (s, 1H).

IR (KBr-Preßling):

$\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (s); 1631 cm^{-1} (m)
 1591 cm^{-1} (s); 1385 cm^{-1} (m)
 1311 cm^{-1} (s); 1245 cm^{-1} (s)
 1110 cm^{-1} (m).

Mol-Gew. (massenspektrom.): 204,1

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

Ber. C 64,69 H 5,92 N 13,72,
 Gef. C 64,32 H 5,90 N 14,13.

Mol-Gew.: 204,2

Benzthiazol-2-carbonsäure-äthylester (**8**)

In einem 100 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 1,25 g = 10 mMol *o*-Aminothiophenol und 1,76 g = 10 mMol Monothionoxalsäure-O^o-äthyl-O^s-isopropyl-ester in 25 ml abs. Äthanol gelöst. Anschließend wurde unter Rühren so lange am Rückfluß erhitzt (ca. 5 Stdn.), bis der anfangs entstandene Schwefelwasserstoff nicht mehr auftrat. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der beim Abkühlen erstarrende gelbe Rückstand aus Petroläther 30/50 mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 68% d. Th.; schwach gelbe Nadeln,

Schmp.: 68–70 °C. Lit.⁹: 70–71 °C.

¹H-NMR (δ CDCl_3 [ppm])

1,47 (t, 3H); 4,55 (q, 2H), 7,80 (mc, 4H).

IR (KBr-Preßling):

$\nu_{\text{C=O}} = 1768 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C=N}} = 1515 \text{ cm}^{-1}$.

¹ I. Mitt.: K. THIMM u. J. VOSS, Z. Naturforsch. B **29**, 419 [1974].

² R. RAAP, Canad. J. Chem. **46**, 2555 [1968].

³ G. BARNIKOW u. G. STRICKMANN, Chem. Ber. **100**, 1661 [1966].

⁴ H. WAMHOFF u. C. MATERNE, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 573.

⁵ K. THIMM, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1972.

⁶ P. STÄGLICH, K. THIMM u. J. VOSS, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 671.

⁷ G. W. H. CHEESEMAN, J. Chem. Soc. **1955**, 1804.

⁸ G. W. H. CHEESEMAN, A. R. KARTRITZKY u. S. ØKSNE, J. Chem. Soc. **1961**, 3983.

⁹ K. ZAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 578 [1923].