

Aktivierte Thiocarbonsäureester, II<sup>1</sup>

### Kondensationsreaktionen des Oxalsäurethionesters mit bifunktionellen Aminen

Activated Carboxylic Acid Thioesters, II<sup>1</sup>  
Condensation Reactions of Thionooxalate with  
Bifunctional Amines

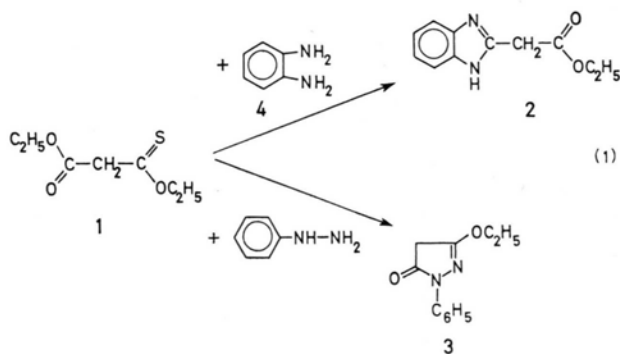
KONRAD THIMM und JÜRGEN VOSS  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Universität Hamburg

(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.

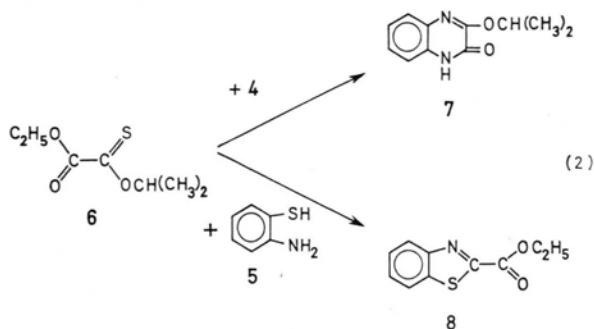
Thionester der Malonsäure (**1**) werden von Aminen  
bevorzugt an der Thiocarbonylgruppe angegriffen.  
Dabei bilden sich mit primären Aminen Imidoester,  
sekundäre hingegen ergeben Thioamide, während  
mit Hydraziden Ringbildung zu Oxadiazolen statt-  
findet<sup>2</sup>. Setzt man 1.2-Diamine oder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



Wir haben nun die Reaktion der von uns kürzlich  
beschriebenen Oxalsäure-thionester<sup>5,6</sup> mit Pheny-

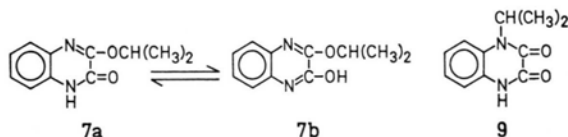
Sonderdruckanforderungen an Dr. JÜRGEN VOSS,  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der  
Universität, D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6.

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 synthetisiert<sup>7</sup>. 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** ver-  
glichen<sup>8</sup>. Sie fanden für die Dioxoform eine starke,  
in zwei Peaks aufgesplante Carbonylbande bei  
1712 cm<sup>-1</sup> und 1685 cm<sup>-1</sup>, während die Methoxyver-  
bindung nur eine Bande bei 1690 cm<sup>-1</sup> zeigt. Als  
weiteres Kriterium für das Vorliegen von Alkoxy-  
chinoxalinen gilt ein Dublett, hervorgerufen von  
Ring-Streckschwingungen bei 1615 cm<sup>-1</sup> und  
1583 cm<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> und 1245 cm<sup>-1</sup> für eine  
Alkoxygruppe charakteristisch, wohingegen bei der  
Dioxoform 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 bekannten<sup>9</sup> 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<sup>o</sup>-äthyl-O<sup>s</sup>-isopropyl-ester<sup>6</sup> 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.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$  [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);  $1631 \text{ cm}^{-1}$  (m)  
 $1591 \text{ cm}^{-1}$  (s);  $1385 \text{ cm}^{-1}$  (m)  
 $1311 \text{ cm}^{-1}$  (s);  $1245 \text{ cm}^{-1}$  (s)  
 $1110 \text{ cm}^{-1}$  (m).

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

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

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<sup>o</sup>-äthyl-O<sup>s</sup>-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.<sup>9</sup>: 70–71 °C.

<sup>1</sup>H-NMR ( $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CDCl}_3}$  [ppm])

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

IR (KBr-Preßling):

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

<sup>1</sup> I. Mitt.: K. THIMM u. J. VOSS, Z. Naturforsch. B 29, 419 [1974].

<sup>2</sup> R. RAAP, Canad. J. Chem. 46, 2555 [1968].

<sup>3</sup> G. BARNIKOW u. G. STRICKMANN, Chem. Ber. 100, 1661 [1966].

<sup>4</sup> H. WAMHOFF u. C. MATERNE, Liebigs Ann. Chem. 1973, 573.

<sup>5</sup> K. THIMM, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1972.

<sup>6</sup> P. STÄGLICH, K. THIMM u. J. VOSS, Liebigs Ann. Chem. 1974, 671.

<sup>7</sup> G. W. H. CHEESEMAN, J. Chem. Soc. 1955, 1804.

<sup>8</sup> G. W. H. CHEESEMAN, A. R. KARTRITZKY u. S. ØKSNE, J. Chem. Soc. 1961, 3983.

<sup>9</sup> K. ZAHN, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 578 [1923].