

Hans Beyer und Hans Schilling

Über Thiazole, XLIV¹⁾

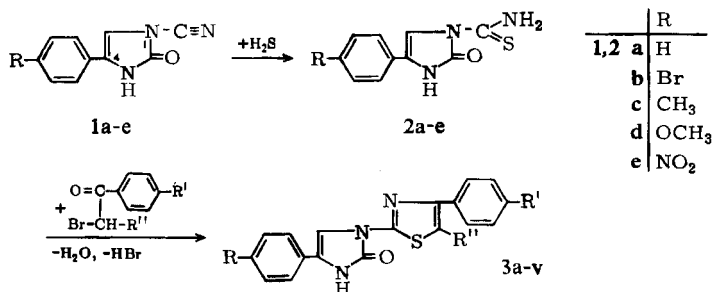
Die Synthese von 1-[Thiazolyl-(2)]-imidazolonen-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 17. Januar 1966)

1-Cyan-imidazolone-(2) (**1**) addieren Schwefelwasserstoff unter Bildung der entsprechend substituierten 1-Thiocarbamoyl-imidazolone-(2) (**2**), die mit aromatischen α -Halogenketonen 1-[Thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2) (**3**) bilden. — Die Addition von Phenylhydrazin an 1-Cyan-imidazolone-(2) führt zu den betreffenden 1-Anilino-guanyl-imidazolonen-(2) (**4**).

Die von uns in der voranstehenden Mitteil.²⁾ erstmalig beschriebenen, in 4-Stellung substituierten 1-Cyan-imidazolone-(2) **1a–e** lassen sich in absolut-äthanolischer Lösung mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumhydro-



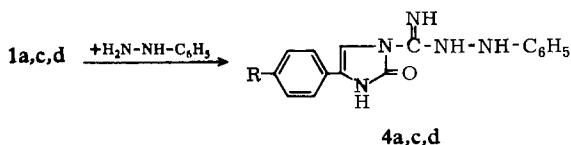
	R	R'	R''		R	R'	R''
3a	H	H	H	3l	CH ₃	Br	H
b	H	Br	H	m	CH ₃	CH ₃	H
c	H	CH ₃	H	n	CH ₃	OCH ₃	H
d	H	OCH ₃	H	o	CH ₃	NO ₂	H
e	H	NO ₂	H	p	OCH ₃	H	H
f	Br	H	H	q	OCH ₃	OCH ₃	H
g	Br	Br	H	r	OCH ₃	NO ₂	H
h	Br	CH ₃	H	s	H	H	C ₆ H ₅
i	Br	OCH ₃	H	t	Br	H	C ₆ H ₅
j	Br	NO ₂	H	u	CH ₃	H	C ₆ H ₅
k	CH ₃	H	H	v	OCH ₃	H	C ₆ H ₅

¹⁾ XLIII. Mitteil.: E. Bulka, H.-G. Rohde und H. Beyer, Chem. Ber. **98**, 259 (1965).

²⁾ H. Beyer und H. Schilling, Chem. Ber. **99**, 2110 (1966), vorstehend.

gensulfid zu den 1-Thiocarbamoyl-imidazolonen-(2) **2a–e** umsetzen. **2a–d** reagieren analog der *Hantzschschen* Thiazolsynthese mit ω -Brom-acetophenon, dessen *p*-Substitutionsprodukten sowie Desylbromid zu den gut kristallisierenden 1-[Thiazolyl-(2)]-imidazolonen-(2) **3a–v**.

Bei der Addition von Phenylhydrazin an die 1-Cyan-imidazolone **1a, c, d** erhält man Produkte, die sich mit Benzaldehyd nicht zu Benzylidenverbindungen kondensieren lassen, so daß die Anlagerung des Phenylhydrazins über die NH_2 - und nicht über die NH -Gruppe erfolgt sein muß. Somit liegen die 1-Anilinoquanyl-imidazolone-(2) **4a, c, d** vor.



Beschreibung der Versuche

1-Thiocarbamoyl-imidazolone-(2) 2a–e (allgemeine Vorschrift): 10 mMol des 1-Cyan-imidazolons-(2) werden in 100 ccm absol. Äthanol in der Wärme gelöst und nach vorsichtigem Abkühlen mit 10 ccm einer ca. 7-proz. Natriumhydrogensulfidlösung versetzt. Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff fällt ein Niederschlag aus, der mit Methanol und Wasser gewaschen und aus Eisessig oder Dimethylformamid/Äthanol umkristallisiert wird.

Tab. 1. 1-Thiocarbamoyl-imidazolone-(2)

	-1-thiocarbamoyl-imidazolone-(2)	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
2a	4-Phenyl-	78	248 (Zers.)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$ (219.3)	Ber. 54.78 Gef. 54.62	4.14 4.44	19.17 19.23
2b	4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-	75	275–276 (Zers.)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_3\text{OS}$ (298.2)	Ber. Gef.		14.09 13.79
2c	4-[<i>p</i> -Tolyl]-	58	258–259 (Zers.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$ (233.3)	Ber. Gef.		18.01 18.00
2d	4-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-	63	243–244 (Zers.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (249.3)	Ber. Gef.		16.86 17.02
2e	4-[<i>p</i> -Nitro-phenyl]- ^{a)}	46	250–255 ^{b)} (Zers.)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (264.3)	Ber. Gef.		21.20 21.33

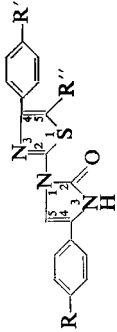
a) Aus Dioxan/Methanol.

b) Aus Pyridin.

1-[Thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2) 3a–v (allgemeine Vorschrift): 3 mMol des 1-Thiocarbamoyl-imidazolons-(2) werden in 30–40 ccm Äthanol suspendiert, mit 3.5 mMol α -Bromketon versetzt und unter Rückfluß erhitzt. In dem Maße, wie **2a–d** in Lösung gehen, fällt ein Niederschlag aus, der mit Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid/Äthanol umkristallisiert wird (Tab. 2).

1-Anilinoquanyl-imidazolone-(2) 4a, c, d (allgemeine Vorschrift): 10 mMol des 1-Cyan-imidazolons-(2) und 1.6 g (15 mMol) Phenylhydrazin werden in 40 ccm absol. Äthanol 20–40 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abkühlen bei 0° ausfallende Niederschlag wird mit Petroläther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 3).

Tab. 2. Substituierte 1-[Thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2) 3a--v



Verbindung	Ausgangs- stoffe*)	Reakt.- Dauer (Stdn.)	Ausb. %	Schmp. °C	Kristallform und Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
							N	Gef.
3a 4-Phenyl-1-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2a A	3	78	288—289	farbl. Nadeln	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (319.4)	13.16	13.03
3b 4-Phenyl-1-[4-(<i>p</i> -brom-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2a B	0.5	75	315	farbl. verfilzte Nadeln	C ₁₈ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ S (398.3)	10.55	10.42
3c 4-Phenyl-1-[4-(<i>p</i> -tolyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2a C	0.5	80	284—285	farbl. Nadeln	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (333.4)	12.60	12.61
3d 4-Phenyl-1-[4-(<i>p</i> -methoxy-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2a D	1	86	273	farbl. Stäbchen	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (349.4)	12.03	12.25
3e 4-Phenyl-1-[4-(<i>p</i> -nitro-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2a E	1	96	> 325	gelbe Stäbchen	C ₁₈ H ₁₂ N ₄ O ₃ S (364.4)	15.38	15.09
3f 4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-1-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2b A	2	92	304	farbl. Plättchen	C ₁₉ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ S (398.3)	10.55	10.69
3g 4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-1-[4-(<i>p</i> -brom-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2b B	2	81	318—319	farbl. verfilzte Nadeln	C ₁₈ H ₁₁ Br ₂ N ₃ O ₂ S (477.2)	8.81	9.10
3h 4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-1-[4-(<i>p</i> -tolyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2b C	2	85	319	farbl. verfilzte Nadeln	C ₁₉ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ S (412.3)	10.19	10.23
3i 4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-1-[4-(<i>p</i> -methoxy-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2b D	3	86	305—306	farbl. Stäbchen	C ₁₉ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ S (428.3)	9.81	9.68
3j 4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-1-[4-(<i>p</i> -nitro-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2b E	2	79	> 325	gelbe verfilzte Nadeln	C ₁₈ H ₁₁ BrN ₄ O ₃ S (443.3)	12.64	12.54
3k 4-[<i>p</i> -Tolyl]-1-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-imidazolone-(2)	2c A	2	91	298	farbl. verfilzte Nadeln	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (333.4)	12.60	12.35

31	4-[<i>p</i> -Tolyl]-1-[4-(<i>p</i> -brom-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2c	B	1	97	302—304	farbl. verfilzte Nadeln	C ₁₉ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ S (412.3)	10.19	10.19
3m	4-[<i>p</i> -Tolyl]-1-[4-(<i>p</i> -tolyl)-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2c	C	1.5	72	297—300	farbl. verfilzte Nadeln	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (347.4)	12.10	12.17
3n	4-[<i>p</i> -Tolyl]-1-[4-(<i>p</i> -methoxy-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2c	D	2	64	292—294	lange farbl. Nadeln	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (363.4)	11.56	11.84
3o	4-[<i>p</i> -Tolyl]-1-[4-(<i>p</i> -nitro-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2c	E	1.5	73	>325	gelbe Kristalle	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₃ S (378.4)	14.81	14.64
3p	4-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-1-[4-phenyl-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2d	A	2	95	277—279	farbl. Stäbchen	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (349.4)	12.03	12.36
3q	4-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-1-[4-(<i>p</i> -methoxy-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2d	D	2	86	276—278	farbl. verfilzte Nadeln	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ O ₃ S (379.4)	11.08	11.02
3r	4-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-1-[4-(<i>p</i> -nitro-phenyl)-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2d	E	2	81	>325	gelbe verfilzte Nadeln	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ O ₄ S (394.4)	14.21	14.03
3s	4-Phenyl-1-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2a	F	12	40	278—282	lange farbl. Nadeln	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (395.5)	10.63	10.77
3t	4-[<i>p</i> -Brom-phenyl]-1-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2b	F	4	74	318—320	farbl. Stäbchen	C ₂₄ H ₁₆ BrN ₃ O ₂ S (474.4)	8.86	8.96
3u	4-[<i>p</i> -Tolyl]-1-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2c	F	6.5	61	275—280	farbl. Blättchen	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (409.5)	10.26	10.51
3v	4-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-1-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)]-imidazol-(2)	2d	F	2.5	82	286—290	farbl. Stäbchen	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (425.5)	9.88	9.87

*) A = ω -Brom-acetophenon. B = *p*, ω -Dibrom-acetophenon. C = ω -Brom-*p*-methyl-acetophenon.
D = ω -Brom-*p*-methoxy-acetophenon. E = ω -Brom-*p*-nitro-acetophenon. F = Desylbromid.

Tab. 3. 1-Anilinoquanyl-imidazolone-(2)

-1-anilinoquanyl-imidazolone-(2)		Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
4a	4-Phenyl-	80	192 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O (293.3)	Ber. 65.52	5.15	23.88
					Gef. 65.63	5.40	23.85
4c	4-[p-Tolyl]-	54	193 – 194 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O (307.4)	Ber.		22.79
					Gef.		23.00
4d	4-[p-Methoxy-phenyl]-	37	184 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₂ (323.4)	Ber.		21.66
					Gef.		21.57

[19/66]