

Jürgen Burkhardt und Karl Hamann

Reaktion von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden, II¹⁾

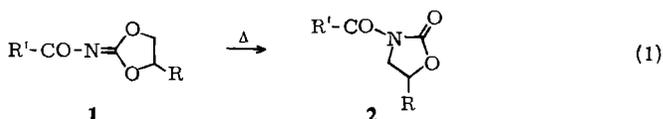
Kondensation mit Aminoalkoholen, Aminothioalkoholen und Diaminen

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

(Eingegangen am 1. März 1967)

N-Dichlormethylen-carbonsäureamide (3) kondensieren mit Aminoalkoholen, Aminothioalkoholen und Diaminen zu cyclischen *N*-Acyl-isoharnstoffäthern (4), -isothioharnstoffäthern (5) und -guanidinen (6). Ihre unterschiedliche Tendenz zur Umlagerung wurde untersucht.

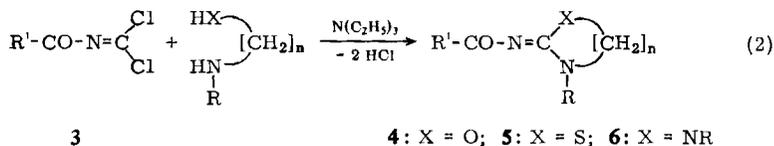
Bei der Kondensation von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden (3) mit Glykolen, Thioglykolen und Dithioglykolen¹⁾ in Gegenwart von Pyridin entstehen cyclische Acyliminocarbonate, -thiocarbonate und -dithiocarbonate. Während die Acyliminothio- und -dithiocarbonate hydrolysebeständig und thermisch stabil sind, lassen sich die Acyliminocarbonate 1 sehr leicht zu Säureamiden und 1.2-Alkylen-carbonaten verseifen. Bei 180° tritt Umlagerung zu den entsprechenden cyclischen *N*-Acyl-urethanen 2 ein (Gl. 1).



Diese von den Heteroatomen abhängige Stabilität veranlaßte uns, die Untersuchungen auf die N-haltigen Heterocyclen auszudehnen.

I. Darstellung der 2-Acylimino-1.3-heterocyclen

Wir erhielten Verbindungen des Typs 4, 5 und 6 durch Kondensation von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden (3) mit Aminoalkoholen, Aminothioalkoholen und Diaminen (Gl. 2) (Tab. 1).



¹⁾ I. Mitteil.: J. Burkhardt, R. Feinauer, E. Gulbins und K. Hamann, Chem. Ber. 99, 1912 (1966).

Die Lösungen der beiden Komponenten in Äthylacetat wurden gleichzeitig so in die vorgelegte Lösung des Kondensationsmittels (Triäthylamin oder Pyridin) in Äthylacetat getropft, daß zu jedem Zeitpunkt die beiden Reaktionspartner im Verhältnis 1 : 1 vorlagen. Da die Reaktion, wie aus der Bildungsgeschwindigkeit des Triäthylaminhydrochlorids zu ersehen war, sehr schnell verlief, war eine hohe Ver-

Tab. 1. Umsetzung von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamid (3) mit Aminoalkoholen und Aminothioalkoholen nach Gl. (2)

<i>N</i> -Dichlor-methylen-	Amino- bzw. Aminothioalkohol	Produkt	Schmp.	Ausb. *) (%)
-benzamid	<i>o</i> -Amino-phenol	2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzoxazol	191.5°	59
-benzamid	2-Anilino-äthanol-(1)	2-Benzoylimino-3-phenyl-oxazolidin	117.5°	73
-acetamid	2-Anilino-äthanol-(1)	2-Acetylimino-3-phenyl-oxazolidin	94–95°	80
-benzamid	3-Anilino-propanol-(1)	2-Benzoylimino-3-phenyl-perhydro-1.3-oxazin (4a)	128–129°	69.5
-benzamid	2-Amino-äthanol-(1)	2-Benzoylimino-oxazolidin	143°	80
-benzamid	3-Amino-propanol-(1)	2-Benzoylimino-perhydro-1.3-oxazin	96–97°	31
-benzamid	4-Amino-butanol-(1)	2-Benzoylimino-perhydro-1.3-oxazepin	94° bzw. 101°	17
-benzamid	<i>o</i> -Amino-thiophenol	2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzothiazol	188°	41
-benzamid	2-Amino-äthanthiol-(1)	2-Benzoylimino-thiazolidin (5a)	166°	33

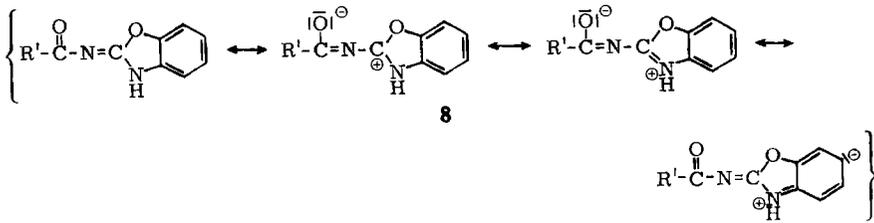
*) Nach einmaligem Umkristallisieren.

Tab. 2. Umsetzung von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamid (3) mit Diaminen nach Gl. (2)

<i>N</i> -Dichlor-methylen-	-diamin	Produkt	Schmp.	Ausb. *) (%)
-benzamid	<i>o</i> -Phenylen-	2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzimidazol	241–243°	45
-benzamid	<i>N,N'</i> -Diphenyl-äthylen-	2-Benzoylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin (6a)	155°	76
-acetamid	<i>N,N'</i> -Diphenyl-äthylen-	2-Acetylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin	137.5°	66
-benzamid	Äthylen-	2-Benzoylimino-imidazolidin	185°	79
-benzamid	Trimethylen-	2-Benzoylimino-hexahydropyrimidin	170.5°	52
-benzamid	Tetramethylen-	2-Benzoylimino-perhydro-1.3-diazepin	194–195°	51
-benzamid	Pentamethylen-	2-Benzoylimino-perhydro-1.3-diazocin	223°	39

*) Nach einmaligem Umkristallisieren.

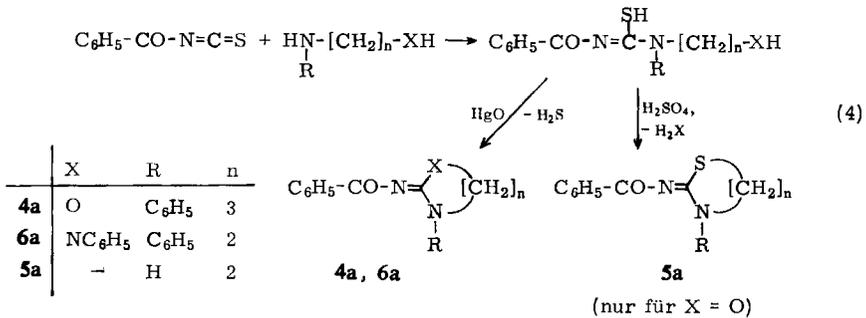
2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzoxazol (8) läßt sich, wie schon beim 2-Benzoylimino-1.3-benzdioxol beobachtet, wegen der starken Mesomeriestabilisierung nicht mehr umlagern.



Die Iminoheterocyclen des Typs 5 und 6 lagern sich selbst unter extremen Bedingungen nicht um.

III. Konstitutionsbeweise

Bei der Cyclisierung des aus Benzoylsenöl und Äthanolamin dargestellten *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N'*-benzoyl-thioharnstoffs entsteht mit Quecksilberoxid unter H_2S -Abspaltung 2-Benzoylimino-oxazolidin und mit Schwefelsäure unter H_2O -Abspaltung 2-Benzoylimino-thiazolidin²⁾. Durch Cyclisierung des aus Benzoylsenöl und Äthylendiamin dargestellten Thioharnstoffs mit Quecksilberoxid entsteht 2-Benzoylimino-imidazolidin (Gl. 4). Analog erhielten wir **4a** und **6a**.



Der Konstitutionsbeweis des durch Umlagerung von 2-Benzoylimino-3-phenyl-oxazolidin (**4**, $R = R' = C_6H_5$, $n = 2$) dargestellten 1-Phenyl-3-benzoyl-imidazolidinons-(2) (**7**, $R = R' = C_6H_5$, $n = 2$) erfolgte durch Verseifung zu Benzoesäure und dem bekannten 1-Phenyl-imidazolidinon-(2).

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

²⁾ I. B. Douglas und F. B. Dains, J. Amer. chem. Soc. **56**, 719 (1934).

Beschreibung der Versuche

I. Umsetzung von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden mit Aminoalkoholen (vgl. Tab. 1)

2-Benzoylimino-2,3-dihydro-benzoxazol: 5.05 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (25 mMol) in 80 ccm Äthylacetat und die Mischung von 2.73 g *o*-Amino-phenol (25 mMol) und 10.0 g Pyridin (127 mMol), auf das gleiche Volumen mit Äthylacetat aufgefüllt, wurden gleichzeitig aus 2 kalibrierten Tropftrichtern unter Rühren innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. in 20 ccm vorgelegtes Äthylacetat getropft. Es fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Nach einer Stde. bei 70° wurden das Lösungsmittel und überschüss. Pyridin i. Vak. abgezogen, aus dem orangeroten Rückstand das Pyridinhydrochlorid mit Wasser ausgewaschen und der unlösliche Rest aus Aceton umkristallisiert. 3.5 g farblose Nadeln (59%) vom Schmp. 191.5°.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.3) Ber. C 70.57 H 4.23 N 11.77 Gef. C 70.59 H 4.28 N 11.50

2-Benzoylimino-3-phenyl-oxazolidin: Die Lösungen von 15.16 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (75 mMol) und 10.29 g *2-Anilino-äthanol-(1)* (75 mMol) in je 70 ccm Äthylacetat wurden aus 2 Tropftrichtern gleichzeitig unter Rühren in die vorgelegte Lösung von 30.0 g Triäthylamin (300 mMol) in 70 ccm Äthylacetat getropft. Nach einer Stde. bei 70° wurde vom gebildeten Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert und das Filtrat auf 100 ccm eingeengt: 14.7 g farblose Kristalle (73%) vom Schmp. 117.5° (Lit.²⁾: 117°).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ (266.3) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52 Gef. C 72.5 H 5.4 N 10.1

2-Acetylimino-3-phenyl-oxazolidin: 7.0 g *N*-Dichlormethylen-acetamid (50 mMol), 6.86 g *2-Anilino-äthanol-(1)* (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) wurden, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt. Nach vollständigem Einengen des Filtrats aus Äthylacetat 8.3 g Blättchen (80%) vom Schmp. 94–95°.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.6 H 5.8 N 13.5

2-Benzoylimino-3-phenyl-perhydro-1,3-oxazin (4a): 6.74 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (33 mMol), 5.04 g *3-Anilino-propanol-(1)* (33 mMol) und 15.0 g Triäthylamin (150 mMol) wurden wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. 6.5 g farblose Blättchen (69%) vom Schmp. 128–129° (aus Äthylacetat).

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280.4) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 72.8 H 5.8 N 9.9

2-Benzoylimino-oxazolidin: 10.10 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (50 mMol), 3.05 g *2-Amino-äthanol-(1)* (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) ergaben 7.6 g Blättchen (80%) vom Schmp. 143° (aus Methanol).

$C_{10}H_{10}N_2O_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 62.78 H 5.43 N 14.62

2-Benzoylimino-perhydro-1,3-oxazin: 10.10 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (50 mMol), 3.75 g *3-Amino-propanol-(1)* (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) ergaben 3.2 g farblose Blättchen (31%) vom Schmp. 96–97° (aus Äthylacetat).

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.39 H 5.92 N 13.92

2-Benzoylimino-perhydro-1,3-oxazepin: Die Lösungen von 8.08 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (40 mMol) und 3.56 g *4-Amino-butanol-(1)* (40 mMol) in je 70 ccm Äthylacetat wurden aus 2 Tropftrichtern gleichzeitig unter Rühren innerhalb einer Stde. in die Lösung von 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) in 70 ccm Äthylacetat getropft. Nach 2 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde erwärmt und vom Triäthylaminhydrochlorid abgesaugt. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene, mit Kristallen durchsetzte, hellbraune, zähflüssige Substanz wurde mit Äther ausgekocht. Das aus der äther. Lösung auskristallisierte Produkt

ergab aus Methanol 1.5 g farblose Blättchen (17%). Die Differential-Thermoanalyse zeigte zwei Schmelzpunkte bei 94 und 101°. Nach dem Erstarren einer Substanzprobe aus der Schmelze konnte beim erneuten Hochheizen nur mehr der eine Schmp. bei 101° beobachtet werden.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.3) Ber. C 66.04 H 6.46 N 12.84 Gef. C 65.98 H 6.49 N 12.98

II. Umsetzung von *N*-Dichlormethylen-benzamid mit Aminothioalkoholen (vgl. Tab. 1)

2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzothiazol: 6.73 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (33 mMol) in 50 ccm Äthylacetat und die Mischung von 4.17 g *o*-Amino-thiophenol (33 mMol) und 15.0 g Pyridin (190 mMol), auf das gleiche Volumen mit Äthylacetat aufgefüllt, wurden gleichzeitig unter Rühren aus 2 Tropftrichtern innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. in 50 ccm vorgelegtes Äthylacetat getropft. Nach einer Stde. bei 70° wurde das ausgefallene Pyridinhydrochlorid abfiltriert und die braune Lösung vollständig eingeeengt. Der braune, zähflüssige Rückstand ergab aus Äthanol 3.2 g messinggelbe Nadeln (41%) vom Schmp. 188°.

$C_{14}H_{10}N_2OS$ (254.3) Ber. C 66.12 H 3.96 N 11.02 S 12.61
Gef. C 66.3 H 4.2 N 10.5 S 12.6

2-Benzoylimino-thiazolidin (5a): 3.79 g *2-Amino-äthanthiol-(1)-hydrochlorid* (33 mMol) wurden in einer Mischung von 25 g Triäthylamin (250 mMol) und 30 ccm Äthylacetat unter einem schwachen N_2 -Strom 1 Stde. bei 70° gehalten. Nach Abfiltrieren des Triäthylaminhydrochlorids wurde die Lösung des freien *2-Amino-äthanthiols-(1)* gleichzeitig mit einer zweiten Lösung von 6.74 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (33 mMol) in 50 ccm Äthylacetat unter Rühren in die vorgelegte Lösung von 5 g Triäthylamin in 50 ccm Äthylacetat getropft. Nach einer Stde. bei 70° wurde abfiltriert und das Filtrat vollständig eingeeengt. Aus Methanol 2.3 g Kristalle (33%) vom Schmp. 166° (Lit.²⁾: 168°.

$C_{10}H_{10}N_2OS$ (206.3) Ber. C 58.23 H 4.89 N 13.58 S 15.55
Gef. C 58.0 H 4.9 N 13.5 S 15.7

III. Umsetzung von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden mit Diaminen (vgl. Tab. 2)

2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzimidazol: Die Lösungen von 6.74 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (33 mMol) und 3.61 g *o*-Phenylendiamin (33 mMol) in je 50 ccm Äthylacetat wurden getrennt aus zwei Tropftrichtern gleichzeitig unter Rühren in die Lösung von 15.0 g Triäthylamin (150 mMol) getropft. Nach einer Stde. bei 70° wurde das Lösungsmittel abgezogen und aus dem kristallinen Rückstand das Triäthylaminhydrochlorid mit Wasser ausgewaschen. Der unlösliche Rückstand ergab aus Äthylacetat 3.5 g farblose Blättchen (45%) vom Schmp. 241–243°.

$C_{14}H_{11}N_3O$ (237.3) Ber. C 70.87 H 4.67 N 17.71 Gef. C 71.0 H 4.8 N 17.7

2-Benzoylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin (6a): 10.10 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (50 mMol), 10.62 g *N,N'*-Diphenyl-äthylendiamin (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach vollständigem Einengen des Filtrats ergab der Rückstand aus Äthylacetat 13.0 g farblose Kristalle (76%) vom Schmp. 155°.

$C_{22}H_{19}N_3O$ (341.4) Ber. C 77.39 H 5.61 N 12.31 Gef. C 77.1 H 5.6 N 12.6

2-Acetylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin: 7.0 g *N*-Dichlormethylen-acetamid (50 mMol), 10.62 g *N,N'*-Diphenyl-äthylendiamin (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt. Aus Äthylacetat 9.2 g farblose Kristalle (66%) vom Schmp. 137.5°.

$C_{17}H_{17}N_3O$ (279.4) Ber. C 73.09 H 6.14 N 15.04 Gef. C 73.2 H 6.4 N 14.7

2-Benzoylimino-imidazolidin: 10.10 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (50 mMol), 3.01 g Äthylendiamin (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt und das Filtrat vollständig eingeeengt. Aus Methanol 7.5 g farblose Kristalle (79%) vom Schmp. 185°.

$C_{10}H_{11}N_3O$ (189.2) Ber. C 63.48 H 5.86 N 22.21 Gef. C 63.66 H 5.99 N 22.02

2-Benzoylimino-hexahydropyrimidin: 10.10 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (50 mMol), 3.71 g Trimethylendiamin (50 mMol) und 20.0 g Triäthylamin (200 mMol) wurden wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Aus Aceton 5.3 g farblose Blättchen (52%) vom Schmp. 170.5°.

$C_{11}H_{13}N_3O$ (203.3) Ber. C 65.00 H 6.45 N 20.68 Gef. C 65.0 H 6.7 N 20.8

2-Benzoylimino-perhydro-1.3-diazepin: 5.05 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (25 mMol), 2.20 g Tetramethylendiamin (25 mMol) und 10.0 g Triäthylamin (100 mMol) ergaben 2.8 g farblose Kristalle (51%) vom Schmp. 194–195° (aus Methanol).

$C_{12}H_{15}N_3O$ (217.3) Ber. C 66.34 H 6.96 N 19.34 Gef. C 66.6 H 7.0 N 19.4

2-Benzoylimino-perhydro-1.3-diazocin: 6.74 g *N*-Dichlormethylen-benzamid (33 mMol), 3.41 g Pentamethylendiamin (33 mMol) und 15.0 g Triäthylamin (150 mMol) ergaben 3.0 g farblose Blättchen (39%) vom Schmp. 223° (aus Dimethylformamid).

$C_{13}H_{17}N_3O$ (231.3) Ber. C 67.51 H 7.41 N 18.17 Gef. C 67.87 H 7.40 N 18.01

IV. Umlagerungsversuche (vgl. Tab. 3)

1-Phenyl-3-benzoyl-imidazolidinon-(2): 4.7 g *2-Benzoylimino-3-phenyl-oxazolidin* (17.5 mMol) wurden 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Aus Äthylacetat 4.0 g Kristalle (85%) vom Schmp. 173.5°.

IR (KBr): ν_{CO} 1668; ν'_{CO} 1727/cm.

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ (266.3) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52 Gef. C 72.0 H 5.3 N 10.4

1-Phenyl-3-acetyl-imidazolidinon-(2): 1.0 g *2-Acetylimino-3-phenyl-oxazolidin* (4.9 mMol), 2 Stdn. auf 180° erhitzt, ergab 0.8 g farblose Kristalle (80%) vom Schmp. 111° (aus Äthanol).

IR (KBr): ν_{CO} 1686; ν'_{CO} 1722/cm.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.7 H 6.0 N 14.0

1-Phenyl-3-benzoyl-hexahydropyrimidinon-(2): 1.0 g *2-Benzoylimino-3-phenyl-perhydro-1.3-oxazin* (3.6 mMol), 2 Stdn. auf 180° erhitzt, ergab 0.8 g farblose Kristalle (80%) vom Schmp. 173–174° (aus Äthylacetat).

IR (KBr): ν_{CO} 1660; ν'_{CO} 1680/cm.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280.4) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 72.8 H 5.8 N 9.9

In Nitrobenzol, Tributylamin, Dimethylanilin oder Äthylanilin gelöst lagerten sich die cyclischen Isoharnstoffäther unter obigen Bedingungen nicht um. In Gegenwart eines anionischen Katalysators wie LiCl oder $N(CH_3)_4Br$ trat Umlagerung zu den cyclischen Harnstoffen ein.

2-Benzoylimino-3-phenyl-perhydro-1.3-thiazin², *2-Benzoylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin* und *2-Benzoylimino-2.3-dihydro-benzoxazol* blieben nach zweistündigem Erhitzen unverändert.

V. Versuche zum Konstitutionsbeweis

2-Benzoylimino-1.3-diphenyl-imidazolidin (6a): 14.0 g Benzoylchlorid (100 mMol) wurden unter Rühren in die heiße Lösung von 7.6 g Ammoniumrhodanid (100 mMol) in 50 ccm Aceton getropft. Man kochte 5 Min. unter Rückfluß, filtrierte vom gebildeten NH_4Cl ab und ließ die Lösung des Benzoylsensföls unter Rühren in die warme Lösung von 21.2 g *N,N'*-Diphenyl-

äthylendiamin (100 mMol) in 50 ccm Aceton tropfen. *N*-[2-Anilino-äthyl]-*N*-phenyl-*N'*-benzoyl-thioharnstoff fiel kristallin aus. Aus Aceton 28 g hellgelbe Kristalle (74%) vom Schmp. 144° (Zers.).

15 g des Thioharnstoffs (40 mMol) wurden in 250 ccm Dimethylformamid gelöst und 40 g gelbes HgO (185 mMol) unter Rühren eingetragen. Nach 20 Stdn. Rühren bei Raumtemp. wurde die schwarze Suspension filtriert und das farblose Filtrat vollständig eingeeengt. Der zähflüssige Rückstand kristallisierte vollständig durch. Aus Äthylacetat 8.5 g farblose Kristalle (62%, bez. auf den Thioharnstoff) vom Schmp. 155°.

2-Benzoylimino-3-phenyl-perhydro-1,3-oxazin (4a): 14.0 g Benzoylchlorid (100 mMol) wurden unter Rühren in die heiße Lösung von 7.6 g Ammoniumrhodanid (100 mMol) in 50 ccm Aceton getropft. Zu der so erhaltenen Lösung des Benzoylsenfföls wurden 15.1 g 3-Anilino-propanol-(1) (100 mMol) in 50 ccm Aceton getropft. Das beim Eingießen des Reaktionsgemisches in 400 ccm Wasser ausgefallene Öl gab aus Äthylacetat 18 g hellgelben *N*-[3-Hydroxy-propyl]-*N*-phenyl-*N'*-benzoyl-thioharnstoff (57%) vom Schmp. 93° (Zers.) (Lit. 2): 94°.

4 g des Thioharnstoffs (12.7 mMol) wurden in 50 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Rühren 12 g gelbes HgO (55.5 mMol) eingetragen. Nach einer Stde. Rühren bei 90° wurde die schwarze Suspension filtriert und das Filtrat vollständig eingeeengt. Aus Äthylacetat 1.5 g farblose Kristalle (42%, bez. auf den Thioharnstoff) vom Schmp. 128–129°.

*2-Benzoylimino-thiazolidin (5a)*²⁾: 28.1 g Benzoylchlorid (200 mMol), 15.2 g Ammoniumrhodanid (200 mMol) und 12.2 g 2-Amino-äthanol-(1) (200 mMol) wurden, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt. Ausb. 7 g *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N'*-benzoyl-thioharnstoff (15%) vom Schmp. 128° (Lit. 2): 128° (aus Methanol).

3 g des Thioharnstoffs (13.5 mMol) wurden in 25 ccm 80-proz. Schwefelsäure gelöst und 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man goß in 500 ccm Wasser und neutralisierte mit KOH. Das in Flocken ausgefallene Produkt ergab aus Methanol 1.4 g farblose Nadeln (50%, bez. auf den Thioharnstoff) vom Schmp. 168° (Lit. 2): 168°.

Verseifung von 1-Phenyl-3-benzoyl-imidazolidinon-(2): Die Lösung von 2.045 g des Imidazolidinons (7.7 mMol) und 0.307 g NaOH (7.7 mMol) in 100 ccm Äthanol wurde 3 Stdn. auf 60° erhitzt, das ausgefallene Natriumbenzoat abfiltriert, in 10 ccm Wasser gelöst und die Benzoesäure (0.6 g \triangleq 64%, Schmp. 122°) mit verd. Salzsäure gefällt. Die äthanolische Lösung wurde vollständig eingeeengt; aus Äthylacetat 0.9 g 1-Phenyl-imidazolidinon-(2) (72%), vom Schmp. 163° (Lit. 3): 162–163°.

³⁾ A. F. McKay und R. O. Braun, J. org. Chemistry 16, 1829 (1951).