

Rózsa Markovits-Kornis, József Nyitrai und Károly Lempert

Hydantoine, Thiohydantoine, Glycocyamidine, XXXI¹⁾

Durch Lewis-Säuren ausgelöste reduktive Umlagerungen vom Retrobenzilsäure-Typ, VII²⁾

Das anomale Verhalten des 5.5-Dibenzyl-dithiohydantoin und des 2.5-Bis-methylmercapto-4.4-dibenzyl-4H-imidazols

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 13. April 1971)

Beim Kochen des 5.5-Dibenzyl-dithiohydantoin (**1d**) und des 2.5-Bis-methylmercapto-4.4-dibenzyl-4H-imidazols (**2d**) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid wird eine der C-Benzylgruppen vom Heteroring abgespalten und auf das Lösungsmittel übertragen.

Hydantoins, Thiohydantoins and Glycocyamidines, XXXI¹⁾

Reductive Rearrangements of the Retrobenzolic Acid Type Induced by Lewis Acids, VII²⁾
The Anomalous Behaviour of 5.5-Dibenzyl-dithiohydantoin and of 4.4-Dibenzyl-2.5-bis-(methylthio)-4H-imidazole

On refluxing 5.5-dibenzyl-dithiohydantoin (**1d**) and 4.4-dibenzyl-2.5-bis(methylthio)-4H-imidazole (**2d**) with aromatic hydrocarbons in the presence of aluminium chloride one of the C-benzyl groups is cleaved off the heterocycle and transferred to the solvent.

5.5-Diaryl-dithiohydantoine (**1a**) sowie ihre Derivate, u. a. die durch S,S'-Dimethylierung zugänglichen 2.5-Bis-methylmercapto-4.4-diaryl-4H-imidazole (**2a**) werden beim Kochen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Abspaltung des Thioxo-Schwefels aus Stellung 4, bzw. der Methylmercapto-Gruppe aus Stellung 5 reduktiv zu den entsprechenden 4.5-Diaryl- Δ^4 -imidazolin-thionen-(2) (**3a**), bzw. 2-Methylmercapto-4.5-diaryl-imidazolen (**4a**) umgelagert^{2,3,4)}.

Das abgespaltene Schwefelatom und die abgespaltene Methylmercapto-Gruppe reagieren mit dem Lösungsmittel zum entsprechenden Thiophenol und seinen Folgeprodukten (Diarylsulfid und Schwefelwasserstoff) bzw. zum entsprechenden Thioanisol^{4,5,6)}.

¹⁾ XXX. Mitteil.: K. Zauer, I. Zauer-Csüllög, A. Hevér und K. Lempert, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] **76**, 365 (1970), C. A. **73**, 87847k (1970).

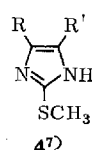
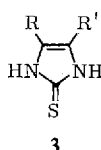
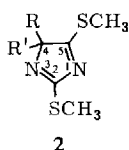
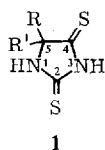
²⁾ VI. Mitteil.: E. Koltai, J. Nyitrai, K. Lempert und L. Bursics, Chem. Ber. **104**, 290 (1971).

³⁾ K. Lempert und J. Nyitrai, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2927.

⁴⁾ K. Lempert und J. Nyitrai, Acta chim. Acad. Sci. hung. **51**, 95 (1967), C. A. **67**, 21867m (1967).

⁵⁾ J. Nyitrai, K. Lempert und S. Békássy, Acta chim. Acad. Sci. hung. **54**, 209 (1967), C. A. **68**, 77491x (1968).

⁶⁾ J. Nyitrai und K. Lempert, Tetrahedron [London] **25**, 4265 (1969).



	a	b	c	d
R	Aryl	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂
R'	Aryl	CH ₃	Aryl	C ₆ H ₅ CH ₂

Methylgruppen zeigen unter diesen Bedingungen keine Tendenz zur 1→2-Verschiebung. Daher ist das 5,5-Dimethyl-dithiohydantoin (**1b**) stabil gegenüber Aluminiumchlorid, während 5-Methyl-5-aryl-dithiohydantoine (**1c**) unter ausschließlicher Wanderung der Arylgruppe zu den entsprechenden Verbindungen **3c** entschweifelt werden⁸⁾.

Im Unterschied zu **1b** erwies sich weder das 5,5-Dibenzyl-dithiohydantoin (**1d**), noch sein *S,S'*-Dimethylderivat **2d** als stabil gegenüber Aluminiumchlorid, das aus **1d** durch Erwärmen in Benzol- oder Toluollösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene kristalline Produkt war jedoch *nicht* identisch mit **3d**⁸⁾, und auch aus **2d** wurde unter diesen Bedingungen nicht **4d** gebildet.

Das 5,5-Dibenzyl-hydantoin (**5a**), die Ausgangsverbindung für die Darstellung von **1d**, wurde nach Goodson und Mitarbb.⁹⁾ durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat und Natriumcyanid auf Dibenzylketon erhalten. Der von uns für **5a** gefundene Schmp. (316°⁸⁾ bis 322°) liegt bedeutend höher als der beschriebene¹⁰⁾ (208–209°); die Struktur unseres Produktes ist jedoch IR-spektral und chemisch völlig gesichert. Die Überführung von **5a** in **1d** erfolgte wie üblich (s. z. B. l. c.⁸⁾) durch Schwefelung mit Phosphorpentasulfid in Tetralin, die Methylierung von **1d** zu **2d** mit Methyljodid in methanol. Natronlauge.

Hydrolyse von **1d** mit wäßriger Salzsäure führte zum 5,5-Dibenzyl-2-thio-hydantoin (**5b**), Methylierung des letzteren zum 2-Methylmercapto-4,4-dibenzyl-Δ²-imidazolion-(5) (**6**)¹¹⁾ und anschließende saure Hydrolyse von **6** zurück zu **5a**. Mit wäßr. Chloressigsäure läßt sich **2d** zu **6**, letzteres mit wäßr. Salzsäure zu **5a** hydrolysieren.

Das aus **1d** beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Toluol oder Benzol quantitativ gebildete Produkt (**A**) ist nach der Elementaranalyse durch Ersatz einer Benzylgruppe von **1d** gegen ein Wassertoffatom, jedoch *ohne* Entschwefelung entstanden. Die Mutterlauge von **A** enthielt, falls man die Reaktion in Benzol ausführte, nach der gaschromatographischen Analyse Diphenylmethan (etwa 70%), ent-

⁷⁾ Potentiell tautomere Verbindung. Die Stellung des NH-Wasserstoffatoms ist nicht gesichert.

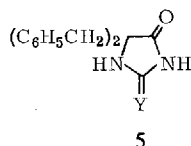
⁸⁾ J. Nyitrai, R. Markovits-Kornis und K. Lempert, Acta chim. Acad. Sci. hung. **60**, 141 (1969), C. A. **71**, 38860j (1969).

⁹⁾ L. H. Goodson, I. L. Honigberg, J. J. Lehman und W. H. Burton, J. org. Chemistry **25**, 1920 (1960).

¹⁰⁾ G. Errera, Gazz. chim. ital. **26** 1, 201 (1896), C. **1896** I, 1161.

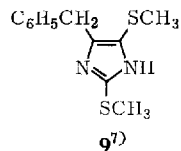
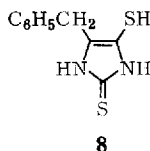
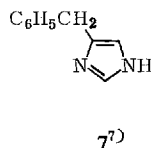
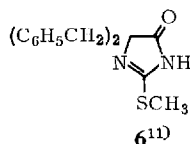
¹¹⁾ Nach ihrem IR-Spektrum (KBr) existiert diese potentiell tautomere Verbindung im kristallinen Zustande in der angegebenen Form (C=O und C=N *nicht* konjugiert) (vgl. l. c.¹²⁾).

¹²⁾ K. Lempert, J. Nyitrai, P. Sohár und K. Zauer, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2679.



a: Y = O

b: Y = S



standen offenbar durch Übertragung der aus **1d** abgespaltenen Benzylgruppe auf das Lösungsmittel. Die Besonderheit dieser Friedel-Crafts-Reaktion liegt darin, daß eine C-Benzylverbindung als „Benzylierungsmittel“ dient.

Abgesehen von der abgespaltenen Benzylgruppe enthält **A** noch das unveränderte CNS-Gerüst von **1d**, denn seine Entschwefelung mit Raney-Nickel führt zum bekannten 4(5)-Benzyl-imidazol (**7**)¹³⁾. **A** mußte demnach mit dem 5-Benzyl-dithiohydantoin identisch sein. Das NMR-Spektrum (DMSO-*d*₆) von **A** enthält jedoch kein Methinproton-Signal, sondern neben dem Signal der aromatischen Protonen nur ein Methylen-Signal, das zudem als Singulett erscheint; daher läßt sich das NMR-Spektrum nur unter der Annahme verstehen, daß das 5-Benzyl-dithiohydantoin in der Lösung praktisch vollständig in der Enthiol-Form **8** vorliegt. Auch im kristallinen Zustande liegt die Verbindung zumindest teilweise als **8** vor, da im IR-Spektrum (KBr) eine νSH-Bande erscheint¹⁴⁾.

Obwohl die Schwefelatome von **1d** an der Reaktion scheinbar gar nicht teilnehmen, spielen sie hierbei dennoch eine Rolle, denn das Dioxo-Analogue **5a** von **1d** wird beim Kochen mit Aluminiumchlorid weder in Benzol noch in Tetralin entbenzyliert. **5a** wird unverändert zurückgewonnen.

Ähnlich wie **1d** verhält sich auch **2d** gegenüber Aluminiumchlorid: es wird größtenteils zu 2.5(4)-Bis-methylmercapto-4(5)-benzyl-imidazol (**9**) entbenzyliert. Weder durch salzsaure Hydrolyse noch durch Entschwefelung mit Raney-Nickel wurde **9** verändert. Der Strukturbeweis von **9** gelang schließlich durch eine zweite Synthese der Verbindung, nämlich Methylierung von **8** mit Methyljodid. Das Signal der Methylenprotonen im NMR-Spektrum (DCCl₃) von **9** erscheint als Singulett; demnach muß das mobile Wasserstoffatom an eines der Ringstickstoffatome und keineswegs an das die Benzylgruppe tragende Ringkohlenstoffatom gebunden sein.

Auch die abgespaltene Benzylgruppe von **2d** wird auf das Lösungsmittel übertragen. In der benzolischen Mutterlauge von **9** ließen sich jedoch neben Diphenylmethan auch geringe Mengen Thioanisol nachweisen, was auf einen geringen Anteil einer

¹³⁾ **A** ließ sich mit Salzsäure nicht hydrolysieren, sondern lieferte quantitativ ein Hydrochlorid, aus welchem **A** mit Lauge wiedergewonnen werden konnte. Die Struktur von **A** konnte daher auf diesem Wege nicht geklärt werden.

¹⁴⁾ Ähnliche Resultate hatten früher kanadische Forscher¹⁵⁾ bezüglich der tautomeren Struktur des 5-Phenyl-dithiohydantoin erhalten.

¹⁵⁾ J. T. Edward und J. K. Liu, *Canad. J. Chem.* **47**, 1123 (1969).

alternativen Reaktionsmöglichkeit von **2d** (nämlich analog zur Reaktion von **2a**) hinweisen könnte. Alle unsere Bemühungen zur Isolierung des diesem Reaktionsweg entsprechenden zweiten Produktes **4d** blieben jedoch erfolglos.

Frau I. Balogh-Batta, Fräulein K. Ófalvi, Frau S. Viszt-Simon und Frau I. Zauer-Csüllög danken die Autoren für die Mikroanalysen, Herrn Dr. P. Sohár und Fräulein Zs. Faragó für die IR-, Herrn Dr. L. Láng und Herrn M. Vörös für die UV-, Herrn Dr. P. Kolonits, Herrn Dr. P. Sohár und Frau M. Szirányi-Kiss für die NMR-Spektren und Herrn E. Eckhart für die gaschromatographischen Analysen.

Beschreibung der Versuche

IR-, UV- und NMR (60 MHz)-Spektren wurden mit UR-10 (Carl Zeiss, Jena), Spectromom 201 (Magyar Optikai Művek [Ungarische Optische Werke], Budapest) bzw. Varian A-60 Spektrographen erhalten.

5.5-Dibenzyl-hydantoin (**5a**)⁹⁾: Ausb. 89%, Schmp. 322° (Butanol), Lit.-Schmp.¹⁰⁾: 208–209°.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280.3) Ber. C 72.91 H 5.76 N 10.00 Gef. C 72.55 H 5.82 N 10.16

IR (KBr): ν_{NH} 3430–3000, mit Schulter bei 3340 und Maximum bei 3220; $\nu(-CO-NH-CO-)$ 1760 (schwach) + 1730/1710/cm (Dublett, sehr stark). Vgl. mit dem Spektrum des 5.5-Dimethyl-Analogen: ν_{NH} 3450–2700, mit Schulter bei 3380 und Maximum bei 3220; $\nu(-CO-NH-CO-)$ 1770 (schwach) + 1730/1710/cm (Dublett, sehr stark).

5.5-Dibenzyl-dithiohydantoin (**1d**)⁸⁾: Ausb. 73%, Schmp. 202° (Methanol).

$C_{17}H_{16}N_2S_2$ (312.5) Ber. C 65.34 H 5.16 N 8.97 S 20.52
Gef. C 65.43 H 5.23 N 8.89 S 20.84

UV (Methanol): 205 nm ($\lg \epsilon = 4.48$); 230 (3.79), Schulter; 304 (4.37).

NMR ($CDCl_3$): δ 7.30 (s, 10H), 3.22 (s, 4H).

2.5-Bis-methylmercapto-4.4-dibenzyl-4H-imidazol (**2d**): Man ließ ein Gemisch von **1d** (6.30 g; 22.5 mMol), Methyljodid (3.2 ccm; 46 mMol), 5proz. wäbr. Natronlauge (30 ccm; 45 mMol) und Methanol (30 ccm) 24 Stdn. bei Raumtemp. mechanisch rühren. Das nach weiteren 24 Stdn. abgeschiedene Produkt kristallisierte man aus 50proz. wäbr. Methanol um: 5.4 g (70%), Schmp. 99°.

$C_{19}H_{20}N_2S_2$ (340.5) Ber. C 67.01 H 5.92 N 8.23 S 18.83
Gef. C 67.02 H 6.02 N 8.65 S 18.82

UV (Äthanol): \sim 200 nm ($\lg \epsilon = \sim 4.4$); 261 (4.12); 290 (3.44), Schulter.

NMR ($CDCl_3$): δ 7.2 (s, 10H), 3.35 und 3.0 (d, $J_{gem} = 13.5$ Hz, je 2H), 2.47 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

Hydrolyse der Verbindungen **1d**, **2d** und **6**

a) Man kochte ein Gemisch von **1d** (2.30 g; 7 mMol), Chloressigsäure (2.1 g; 22 mMol) und 90 vol.-proz. wäbr. Methanol (40 ccm) 3 Stdn. unter Rückfluß, versetzte mit 10 ccm halbkonz. Salzsäure und kochte weitere 10 Stdn. Der Trockenrückstand des Reaktionsgemisches wurde aus trockenem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.15 g 5.5-Dibenzyl-2-thiohydantoin (**5b**), Schmp. 264–265° (95proz. Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_2OS$ (296.4) Ber. C 68.97 H 5.45 N 9.46 Gef. C 69.23 H 5.71 N 9.00

IR (KBr): ν_{NH} 3400–2700 mit Maxima bei 3220 und 3080; $\nu_{C=O}$ 1745/cm.

Aus der Mutterlauge des rohen **5b** wurden durch Verdünnen mit Wasser 0.80 g (35%) nicht umgesetztes **1d** wiedergewonnen, Schmp. 196–201°. Ausb. an **5b**, berechnet aus dem umgesetzten **1d**: 81%.

b) Man kochte ein Gemisch von **2d** (0.5 g; 1.5 mMol), *Chloressigsäure* (0.42 g; 4.4 mMol), *Methanol* (10 ccm) und *Wasser* (5 ccm) bis zur Beendigung der Methylmercaptan-Entwicklung (etwa 6 Stdn.) unter Rückfluß. Beim Erkalten kristallisierten 0.4 g (86%) *2-Methylmercapto-4,4-dibenzyl-A²-imidazolinon-(5)* (**6**) aus der Lösung, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Substanz (s. w. u.) 223°. Auch die IR-Spektren der beiden Präparate waren identisch.

c) Ein Gemisch von **6** (s. w. u.) (0.15 g; 0.5 mMol), *Methanol* (3 ccm) und 8proz. wäßr. *Salzsäure* (10 ccm) wurde 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisierten 0.12 g (89%) **5a** aus der Lösung, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Substanz (s. w. o.) 322°. Auch die IR-Spektren der beiden Präparate waren identisch.

2-Methylmercapto-4,4-dibenzyl-A²-imidazolinon-(5) (**6**): Man ließ ein Gemisch von **5b** (0.4 g; 1.3 mMol), *Methanol* (5 ccm), 5proz. wäßr. *Natronlauge* (1 ccm) und *Methyljodid* (0.09 ccm; 1.3 mMol) 18 Stdn. bei Raumtemp. rühren, wobei 0.35 g (85%) **6** aus der Lösung kristallisierten. Schmp. 223° (*Methanol*).

$C_{18}H_{18}N_2OS$ (310.4) Ber. C 69.73 H 5.85 N 9.04 Gef. C 70.41 H 6.06 N 9.10
IR (KBr): ν_{NH} 3260 (breit), $\nu_{C=O}$ 1740, $\nu_{C=N}$ 1555/cm.

4-Mercapto-5-benzyl-A⁴-imidazolin-thion-(2) (**8**)

a) Man kochte ein Gemisch von **1d** (2.0 g; 6.4 mMol), frisch sublimiertem $AlCl_3$ (1.7 g; 13 mMol) und trockenem *Toluol* (40 ccm) 1 Stde. unter Rückfluß und goß die Lösung nach dem Erkalten in 600 ccm 10proz. *Salzsäure*. Das abgeschiedene Produkt erstarrte allmählich kristallin und wurde aus *Methanol/Chloroform* umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (~100%), Schmp. 244–248°.

$C_{10}H_8N_2S_2$ (220.3) Ber. C 54.59 H 3.66 S 29.15 Gef. C 54.57 H 4.03 S 29.15
UV (*Äthanol*): 267 nm ($\lg \epsilon$ 4.16); 357 (3.66).
IR (KBr): ν_{NH} 3050 (breit), ν_{SH} 2600/cm.
NMR ($DMSO-d_6$): δ 7.20 (s, 5H), 3.50 (s, 2H).

b) Wurde die Reaktion an Stelle von *Toluol* in *Benzol* wiederholt, konnten in der Mutterlauge von **8** etwa 70% *Diphenylmethan* als einziges Nebenprodukt der Reaktion gaschromatographisch nachgewiesen werden (s. w. u.).

c) Im Gegensatz zu **1d** läßt sich **8** mit wäßr. Säuren nicht hydrolysieren. Nach 7stdg. Kochen eines Gemisches von **8** und *Chloressigsäure* (je 0.5 g), *Methanol* (16 ccm) und *Wasser* (3 ccm) unter Rückfluß konnte man nur das unveränderte **8** wiedergewinnen; und nach 24stdg. Kochen eines Gemisches von **8** (0.17 g), *Methanol* und 20proz. *Salzsäure* (je 10 ccm) erhielt man das *Hydrochlorid* von **8**, aus welchem man **8** durch Versetzen seiner wäßr.-methanol. Lösung mit 5proz. *Natronlauge* bis zur schwach alkalischen Reaktion wiedergewinnen konnte.

4(5)-Benzyl-imidazol (**7**): Die Entschwefelung von **8** wurde nach der Methode von Cook, Heilbron und Levy für die Entschwefelung von Dithiohydantoinen¹⁶⁾ ausgeführt.

Man kochte ein Gemisch von **8** (0.8 g; 3.6 mMol), *Raney-Nickel* (3.0 g) und *Äthanol* (100 ccm) unter Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß, wobei die gelbe Lösung allmählich farblos wurde. Man extrahierte den Trockenrückstand des Filtrats mit *Äther*, sublimierte den

¹⁶⁾ A. H. Cook, Sir I. Heilbron und A. L. Levy, J. chem. Soc. [London] 1947, 1598.

gelatineartigen ätherischen Extrakt bei 2 Torr (Badtemp. 160–170°) und kristallisierte anschließend aus 50proz. wäbr. Methanol um. Ausb. 0.12 g (21%), Schmp. 84°, Lit.-Schmp.¹⁷⁾: 84–85°.

$C_{10}H_{10}N_2$ (158.2) Ber. C 75.91 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.49 H 6.34 N 17.73

NMR ($CDCl_3$): δ 7.35 (1H, 2-H), 7.22 (s, 5H), 6.7 (1H, 4(5)-H), 3.92 (s, 2H, CH_2).

2.5(4)-Bis-methylmercapto-4(5)-benzyl-imidazol (9) und Hydrochlorid

a) Man rührte ein Gemisch von **8** (0.3 g; 1.3 mMol), *Methanol* (2 ccm), 5proz. wäbr. *NaOH* (2 ccm; 2.6 mMol) und *Methyljodid* (0.2 ccm; 2.6 mMol) 8 Stdn. bei Raumtemp. Aus der braunen Lösung wurde allmählich ein dunkelbraunes Öl abgeschieden, welches man in Äther mit Wasser neutral wusch. Beim Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* in die über $MgSO_4$ getrocknete äther. Lösung unter Eiskühlung wurden 0.15 g (41%) des *Hydrochlorids von 9* abgeschieden, Schmp. 87–89° (Methanol/Äther).

Beim Versetzen einer 50proz. wäbr.-methanol. Lösung des *Hydrochlorids* mit 5proz. wäbr. *Natronlauge* bis zur schwach alkalischen Reaktion erhielt man ein Produkt (Schmp. 152°), welches IR-identisch mit nach c) dargestelltem **9** war.

b) Man kochte ein Gemisch von *2.5-Bis-methylmercapto-4.4-dibenzyl-4H-imidazol (2d)* (3.4 g; 10 mMol), trockenem *Benzol* (80 ccm) und $AlCl_3$ (3.2 g; 24 mMol) 5 Stdn. unter Rückfluß, goß nach dem Erkalten in 10proz. *Salzsäure* und kristallisierte aus 80proz. wäbr. Methanol um: 0.85 g (30%) *9-Hydrochlorid*, IR-identisch mit nach a) erhaltenem authent. Produkt.

In der organischen Phase der Mutterlauge des rohen *9-Hydrochlorids* wurden nach dem Trocknen gaschromatographisch *Diphenylmethan* und *Thioanisol* als Nebenprodukte nachgewiesen (s. w. u.).

c) Die vorstehende Reaktion wurde an Stelle von Benzol mit dem gleichen Volumen *Toluol* wiederholt und das erhaltene Reaktionsgemisch in eine wäbr. (500 ccm) Lösung von NaF (4.2 g; 100 mMol) gegossen. Nach zweimaligem Umkristallisieren des kristallinen Rohprodukts aus Methanol erhielt man 1.85 g (74%) **9**, Schmp. 151–152° (Braunfärbung).

$C_{12}H_{14}N_2S_2$ (250.4) Ber. C 57.24 H 5.60 N 11.20 S 25.65

Gef. C 57.83 H 5.81 N 11.16 S 25.65

NMR ($CDCl_3$): δ 7.28 (s, 5H), \sim 5.1 (breit, 1H, N–H), 4.02 (s, 2H, CH_2), 2.56 und 2.31 (s, je 3H).

UV (Äthanol): 204 nm ($lg \epsilon = 4.24$), Schulter; 258 (3.96).

d) Beim Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* in eine Lösung obigen Produktes in trockenem Methanol und anschließendem Versetzen mit Äther wurde das *Hydrochlorid von 9* abgeschieden, Schmp. 87°, in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit den nach a) und b) gewonnenen Produkten.

Man erhielt — an Stelle eines erwarteten Hydrolyseproduktes — das gleiche *Hydrochlorid*, wenn man ein Gemisch von **9** (0.75 g), *Methanol* (10 ccm) und 20proz. *Salzsäure* (5 ccm) 3 Stdn. unter Rückfluß kochte, den Trockenrückstand des Reaktionsgemisches in Methanol löste und die methanol. Lösung mit Äther versetzte.

Die *gaschromatographischen Analysen* wurden mit einem Fractovap Gaschromatographen (Carlo Erba, Milano), Modell P, mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle als Detektor ausgeführt. Kolonnenlänge: 4 m, innerer Durchmesser: 10 mm, Füllung: Chromosorb G/5% Apiezon L, Trägergas: Wasserstoff.

¹⁷⁾ *Sh. Akabori und Sh. Numano*, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 159 (1933).

Die Reaktionen von **1d** sowie **2d** (je 10 mMol) mit $AlCl_3$ wurden in toluol-freiem Benzol „für spektroskopische Zwecke“ (80 ccm) ausgeführt, die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben und die benzol. Mutterlaugen des rohen **8** bzw. **9** wurden gründlich getrocknet. 40–50 μ l-Proben der benzolischen Lösungen wurden unter den folgenden Bedingungen analysiert: Eingangsdruck des Trägergases: 3.0–3.1 kp/cm², Verdampfertemperatur: 200°, Kolonnen- und Detektortemperatur: 185°. Die einzelnen Peaks wurden mit Hilfe authent. Vergleichssubstanzen (Diphenylmethan, Thioanisol) identifiziert, wobei auch eine quantitat. Bestimmung ausgeführt werden konnte.

Die Mutterlauge von **8** enthielt neben dem Lösungsmittel ausschließlich *Diphenylmethan* (entspr. 70 % des eingesetzten **1d**) als einziges Nebenprodukt der Reaktion.

In der Mutterlauge von **9** wurden dagegen zwei Nebenprodukte: *Diphenylmethan* (entspr. 60 % des eingesetzten **2d**) und *Thioanisol* (entspr. 0.12 Äquivv. des eingesetzten **2d**) nachgewiesen. Wiederholte man die gaschromatograph. Analyse der Mutterlauge von **9** bei tieferer Kolonnen- und Detektortemperatur (90°) und niedrigerem Gasdruck (1.53 kp/cm²), wurden zwei weitere schwache Peaks nachgewiesen. Der erste dieser Peaks entsprach einer Substanz (möglicherweise Methylmercaptan, entstanden durch Hydrolyse von **2d** durch Luftfeuchtigkeit), die noch flüchtiger als Benzol ist, während der zweite Peak mit Dimethyldisulfid (entstanden möglicherweise durch Oxydation von Methylmercaptan) identifiziert werden konnte.

[141/71]