

Thermisch induzierte Reaktionen von Imidazolderivaten, III¹⁾

Eine thermisch ausgelöste Retrobenzilsäure-artige Umlagerung von 2,4,4-Triaryl-5-alkylthio-, -5-aralkylthio- und -5-arylthio-4*H*-imidazolen

József Nyitrai und Károly Lempert *

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest,
1111 Budapest, XI, Gellért tér 4., Ungarn

Eingegangen am 26. November 1973

Die Thermolyse der Titelsubstanzen (1) führt unter Abspaltung der schwefelhaltigen Gruppe zu den entsprechenden 2,4,5-Triarylimidazolen (2). Die schwefelhaltige Gruppe findet sich in Form des entsprechenden Dialkyl- bzw. Bis(aralkyl)disulfids und/oder Thioketons bzw. deren Folgeprodukten wieder. Für die Umwandlungen wird ein radikalischer Mechanismus nahegelegt.

Thermally Induced Reactions of Imidazole Derivatives, III¹⁾

Thermal Rearrangements Akin to the Retrobenzilic Rearrangement of 2,4,4-Triaryl-5-alkylthio-, -5-aralkylthio-, and -5-arylthio-4*H*-imidazoles

Thermolysis of the title compounds (1) furnishes, under elimination of the sulfur containing group, the corresponding 2,4,5-triarylimidazoles (2). The sulfur containing group can be recovered as the corresponding dialkyl- and bis(aralkyl)disulfides, respectively, and/or as thioketones and transformation products of the latter. A free radical mechanism is suggested.

5-Benzylthio- (1a) und 5-Methylthio-2,4,4-triphenyl-4*H*-imidazol (1b) werden beim Kochen in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Abspaltung der schwefelhaltigen Gruppe in 2,4,5-Triphenylimidazol (2a) umgewandelt³⁾. Die Abspaltung der Methylthio-Gruppe erfolgt hierbei als Ganzes, und als Nebenprodukt entsteht durch elektrophile Substitution des Lösungsmittels Thioanisol, während die Abspaltung der Benzylthio-Gruppe in zwei Schritten erfolgt und durch elektrophile Substitution des Lösungsmittels zur Bildung von Diphenylmethan, Diphenylsulfid und Schwefelwasserstoff führt³⁾.

Ähnliche Umlagerungen vom Retrobenzilsäure-Typ konnten in einigen Fällen auch rein thermisch ausgelöst werden.

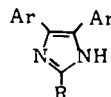
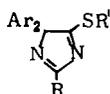
So erhält man beim Kochen des Thions 3 mit Tetralin in Gegenwart von Diphosphor-pentoxid oder Diphosphorpentasulfid 2a³⁾; die gleiche, unter Abspaltung von Schwefel verlaufende Reaktion erfolgt – wenngleich bedeutend langsamer – auch in Abwesenheit

1) II. Mitteil. siehe I. c.2).

2) J. Fetter, J. Nyitrai und K. Lempert, Acta Chim. (Budapest) 79, 197 (1973).

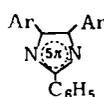
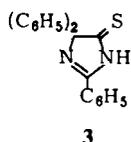
3) J. Nyitrai und K. Lempert, Tetrahedron 25, 4265 (1969).

der genannten Phosphorverbindungen. Die Thermolyse des Dithiohydantoin-Derivats **1c** vollzieht sich bereits bei 145°C und führt u. a. zu **2b**⁴⁾. Im allgemeinen sind jedoch derartige thermische Umlagerungen in der Reihe der Derivate des 5,5-Diphenyldithiohydantoins relativ selten²⁾.



	Ar	R	R'
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
c	C ₆ H ₅	CH ₃ S	CH ₃
d	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃
e	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃
f	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂ CH-
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CH-
i	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃
j	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2,4-(O ₂ N) ₂ C ₆ H ₃ -
l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2,4,6-(O ₂ N) ₃ C ₆ H ₂ -
m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2,4-[(C ₂ H ₅) ₂ NO ₂ S] ₂ C ₆ H ₃ -

	Ar	R
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	CH ₃ S
c	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅
d	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅
e	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅



	Ar
4a	C ₆ H ₅
b	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄
c	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄
d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄

1b und seine Substitutionsprodukte **1d**–**f** werden bereits beim Kochen in Anisol in die entsprechenden Verbindungen **2a** bzw. **2c**–**e** umgewandelt. **1b** erfährt dieselbe Umlagerung auch beim Erhitzen in Tetrachlormethan auf 155°C im Einschmelzrohr. Als flüchtiges Nebenprodukt wurde dabei gaschromatographisch Dimethyldisulfid nachgewiesen; ein Methylthio-Derivat des Lösungsmittels hatte sich *nicht* gebildet. Die Methylthio-Gruppe wurde demnach nicht in kationischer (wie in den Versuchen in Gegenwart von Aluminiumchlorid), sondern wahrscheinlich in radikalischer Form abgespalten. Das andere primäre radikalische Spaltprodukt der Thermolysen von **1b** (bzw. **1d**–**f**) müßten das Triphenylimidazolyl-Radikal **4a** bzw. seine Substitutionsprodukte **4b**–**d** sein, die anschließend durch Wasserstoffabstraktion in die entsprechenden Imidazole **2a** bzw. **2c**–**e** übergehen sollten. Als Wasserstoffquelle hierfür kommt in erster Linie das Methylthiyl-Radikal in Frage, von dem bekannt ist, daß es – wenigstens wenn auf photochemischem Wege erzeugt – unter Wasserstoffabgabe leicht in

⁴⁾ K. Zauer, I. Zauer-Csüllög und K. Lempert, Chem. Ber. **106**, 1628 (1973).

Thioformaldehyd und weiter in Kohlenmonosulfid übergehen kann⁵⁾. Im Einklang hiermit wurden aus Thermolysegemischen von **1b** höchstens 0.19 ± 0.02 mol Dimethyldisulfid pro mol **1b** gaschromatographisch nachgewiesen.

Unsere Vorstellungen über den radikalischen Verlauf dieser Thermolysen erhalten durch die folgenden Befunde eine weitere Stütze:

1. Als Nebenprodukte der Thermolyse des *p,p'*-Dimethoxybenzhydrylthio-Derivates **1g** zu **2a** lassen sich *p,p'*-Dimethoxythiobenzophenon und Tetrakis(*p*-methoxyphenyl)-äthylen isolieren. Letzteres betrachten wir als ein Folgeprodukt des Bis(*p,p'*-dimethoxybenzhydryl)disulfids, welches sich nach Literaturangaben⁶⁾ unter den angewandten Versuchsbedingungen in das Äthylen-Derivat umwandeln und hierbei ebenfalls als Wasserstoffquelle dienen kann. Bei der Thermolyse des Benzhydrylthio-Derivates **1h** konnte neben **2a** nur Benzophenon — entstanden durch Oxidation des erwarteten Thiobenzophenons durch Luftsauerstoff⁷⁾ — isoliert werden.

2. Führt man die Thermolyse von **1b** in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei 180°C im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durch, so erfährt die Schmelze eine vermutlich vom Triphenylimidazolyl-Radikal **4a** herrührende⁸⁾ vorübergehende Violettfärbung. Unter diesen Bedingungen läßt sich auch ein ESR-Signal beobachten, das jedoch jeglicher Feinstruktur entbehrt⁹⁾.

3. In den Thermolyseversuchen mit **1a** und **1j**¹⁰⁾ ließen sich verschiedentlich Dimerisierungsprodukte der Triarylimidazolyl-Radikale, nämlich isomere Hexaarylbiimidazole teilweise bekannter¹¹⁾, teilweise aber auch neuartiger Struktur nachweisen oder isolieren¹⁰⁾.

Das Phenylthio-Derivat **1j** wurde durch Phenylierung des Natriumsalzes von **3** mit Benzoldiazoniumchlorid erhalten. Die Thermolyse von **1j** lieferte ein aus vielen Komponenten (wahrscheinlich den isomeren Dimerisierungsprodukten von **4a**) bestehendes Gemisch, das nicht weiter untersucht wurde. Führt man die Thermolyse von **1j** unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch in Gegenwart von α -Toluolthiol als atomare Wasserstoffquelle aus, erhielt man **2a** in über 90proz. Ausbeute.

Die Nitrophenylthio-Derivate **1k** und **l** wurden durch *S*-Arylierung von **3** mit den entsprechenden Chlornitrobenzolen erhalten. Ihre Thermolyse führte ausschließlich zur Bildung teerartiger Produkte.

Die *S*-Arylierung von **3** mit 4-Chlor-1,3-benzoldisulfonsäure-bis(diäthylamid) erforderte so hohe Reaktionstemperaturen, daß an Stelle des erwarteten **1m** nur sein Umlagerungsprodukt **2a** isoliert werden konnte.

Aufgrund der hier beschriebenen Versuchsergebnisse sowie der in den beiden nachstehenden Mitteilungen beschriebenen Resultate der kinetischen Untersuchungen und

5) K. J. Rosengreen, Acta Chem. Scand. **16**, 1401 (1962).

6) E. Bergmann, M. Magat und D. Wagenberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **63B**, 2576 (1930).

7) H. Staudinger und H. Freudenberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **61B**, 1576 (1928).

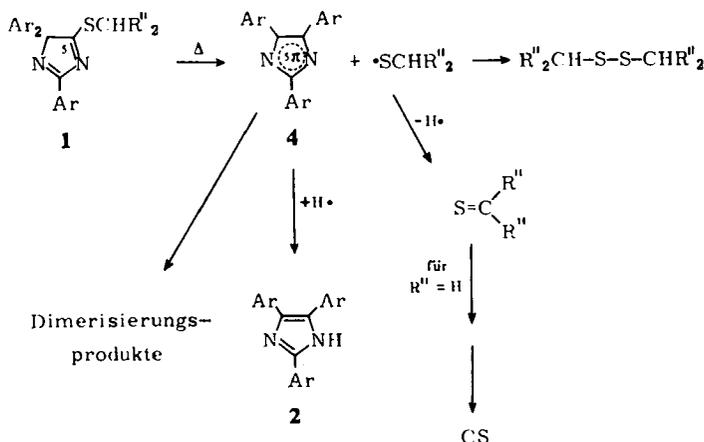
8) D. M. White und J. Sonnenberg, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3825 (1966).

9) Für die Aufnahme des ESR-Spektrums danken wir Herrn Dipl.-Chem. B. Turcsányi.

10) J. Nyitrai, Gy. Domány und K. Lempert, unveröffentlicht.

11) H. Tanino, T. Kondo, K. Okada und T. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 1474 (1972).

Kreuzungsversuche schlagen wir für die Thermolyse der 4*H*-Imidazole **1b** und **d** – **i** den im folgenden Schema angegebenen Mechanismus vor. Die Homolyse der C(5)–S-Bindung und die 1,2-Verschiebung der Arylgruppe verlaufen wahrscheinlich synchron.



Für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen danken wir Herrn *J. Balla*, für die Mikroanalysen Frau *I. Balogh-Batta*, Fräulein *K. Ófalvi*, Frau *S. Viszt-Simon* und Frau *I. Zauer-Csüllög*.

Experimenteller Teil

4,4-Diaryl-2-phenyl-2-imidazolin-5-one: Die Darstellung erfolgte nach *Rio* und *Ranjon*¹²⁾ durch Kondensation der entsprechenden substituierten Benzile mit Benzamidin-hydrochlorid in alkalischem Medium.

Neue Verbindungen:

4,4-Di-*p*-tolyl-Derivat: Ausb. 85%, Schmp. 204°C (Methanol/Wasser). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1715, $\nu_{\text{C=N}}$ 1620 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 80.94 H 5.96 N 8.26

4,4-Bis(*p*-methoxyphenyl)-Derivat: Ausb. 88%, Schmp. 155–156°C (Benzol/Petroläther). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1720, $\nu_{\text{C=N}}$ 1620 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (372.4) Ber. C 74.17 H 5.41 N 7.52 Gef. C 74.28 H 5.43 N 7.75

4,4-Diaryl-2-phenyl-2-imidazolin-5-thione: Die Sulfurierung vorstehender Verbindungen erfolgte im wesentlichen nach unserem für die Darstellung des 2,4,4-Triphenyl- (**3**)³⁾ und des 4,4-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-phenyl-Derivates¹³⁾ beschriebenen Verfahren, nur wurde das Lösungsmittel Chinolin durch Pyridin ersetzt, weshalb die Reaktionen im Einschmelzrohr unternommen werden mußten. Die in Pyridin erzielten Ausbeuten und die Reinheit der Produkte waren durchwegs besser als bei Verwendung von Chinolin.

Neue Verbindungen:

4,4-Di-*p*-tolyl-Derivat: Ausb. 79%, Schmp. 218°C (2-Propanol). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$ 1625 cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (356.5) Ber. N 7.86 S 8.99 Gef. N 7.76 S 9.26

¹²⁾ *G. Rio* und *A. Ranjon*, Bull. Soc. Chim. France **1958**, 543.

¹³⁾ *E. Koltai*, *J. Nyitrai*, *K. Lempert* und *L. Bursics*, Chem. Ber. **104**, 290 (1971).

4,4-Bis(p-methoxyphenyl)-Derivat: Ausb. 75%, Schmp. 171°C (CCl₄). — IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1630 cm⁻¹.

C₂₃H₂₀N₂O₂S (388.5) Ber. C 71.11 H 5.16 N 7.21 S 8.25
Gef. C 71.00 H 5.18 N 7.03 S 8.30

4,4-Diaryl-5-methylthio-2-phenyl-4H-imidazole (1d–f): Die Darstellung erfolgte nach unserem³⁾ für das 2,4,4-Triphenyl-Derivat beschriebenen Verfahren.

4,4-Bis(p-chlorphenyl)-Derivat 1d: Ausb. 85%, Schmp. 145°C (Methanol).

C₂₂H₁₆Cl₂N₂S (411.4) Ber. Cl 17.24 N 6.81 S 7.80 Gef. Cl 17.38 N 6.97 S 7.83

Bis(p-methoxyphenyl)-Derivat 1e: Ausb. 57%, Schmp. 84–86°C.

C₂₄H₂₂N₂O₂S (402.5) Ber. N 6.96 S 7.97 Gef. N 6.83 S 8.20^{14,15)}

Di-p-tolyl-Derivat 1f: Ausb. 83%, Schmp. 129–130°C (Methanol).

C₂₄H₂₂N₂S (370.5) Ber. N 7.56 S 8.65 Gef. N 7.79 S 9.14

5-(p,p'-Dimethoxybenzhydrylthio)-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (1g): Man löst 3³⁾ (1.64 g; 5 mmol) in 10 ml absol. methanol. Lösung von Natrium (0.12 g; 5 mmol) und verjagt das Lösungsmittel i. Vak. Das Natriumsalz wird in 10 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, mit p,p'-Dimethoxybenzhydrylchlorid¹⁶⁾ (1.97 g; 7.5 mmol) versetzt und bis zur neutralen Reaktion 1.5 h auf dem Wasserbad erwärmt. Man filtriert vom Natriumchlorid ab, dampft i. Vak. zur Trockene ein, löst den Rückstand in 50 ml Chloroform, extrahiert nacheinander mit Wasser, 2 N NaOH¹⁷⁾ und Wasser (je zweimal 50 ml), trocknet über MgSO₄, dampft i. Vak. zur Trockene ein und kocht den öligen Rückstand mit 25 ml absol. Methanol auf, wobei er in ein farbloses Pulver, 1.95 g (71%), Schmp. 145–146°C (Benzin) umgewandelt wird.

C₃₆H₃₀N₂O₂S (554.7) Ber. C 77.95 H 5.45 N 5.05 S 5.78
Gef. C 77.60 H 5.60 N 5.30 S 6.22

5-Benzhydrylthio-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (1h): Man versetzt das Natriumsalz von 3 (5 mmol), gelöst in absol. DMF (10 ml) mit einer Lösung von Benzhydrylchlorid (1.36 g; 5.5 mmol) in absol. DMF (3 ml), erwärmt 1/2 h auf dem Wasserbad, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und verreibt den Rückstand mit Wasser. Ausb. 2.40 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 148°C (Benzin).

C₃₄H₂₆N₂S (494.6) Ber. N 5.67 S 6.48 Gef. N 5.60 S 6.43

*2,4,4-Triphenyl-5-phenylthio-4H-imidazol (1j)*¹⁸⁾: Man versetzt die Lösung von 3 (3.28 g; 10 mmol) in einem Gemisch von 5proz. wäbr. Natronlauge (10 ml) und Aceton (30 ml) bei 0°C mit einer aus frisch dest. Anilin (1 ml, 11 mmol) bereiteten und mit 10proz. wäbr.

¹⁴⁾ Im Gegensatz zu seinen Analogen 1b, d und f kristallisiert 1e nicht aus der bei seiner Darstellung verwendeten wäbr.-methanol. Lösung. Das Rohprodukt wurde daher in Benzol gelöst, das nicht umgesetzte Ausgangsthion durch Extraktion mit 10proz. wäbr. Natronlauge entfernt und die über MgSO₄ getrocknete benzolische Lösung an Al₂O₃ (Brockmann, Akt.-St. I) chromatographiert. Das durch Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene gummiartige Produkt kristallisierte beim Stehenlassen nach einigen Wochen.

¹⁵⁾ Hydrochlorid (durch Einleiten von HCl-Gas in die äthanol. Lösung der Base und Fällen mit Äther), Schmp. 169°C (Zers.),
[C₂₄H₂₃N₂O₂S]Cl (439.0) Ber. Cl 8.08 N 6.38 S 7.31 Gef. Cl 7.64 N 6.61 S 7.38.

¹⁶⁾ E. Bergmann und J. Hervey, Ber. Deut. Chem. Ges. **62B**, 839 (1929).

¹⁷⁾ Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit konz. Salzsäure erhält man 0.2 g (12%) nichtumgesetztes 3.

¹⁸⁾ Versuch von Fräulein M. Balogh.

Na₂CO₃-Lösung zuvor neutralisierten wäbr. (30 ml) Benzoldiazoniumchlorid-Lösung, läßt das Gemisch bei Raumtemp. stehen und erwärmt schließlich 20 min auf 50°C. Man nimmt das abgeschiedene Öl in Chloroform (4 mal je 50 ml) auf, wäscht mit Wasser (zweimal je 50 ml) und 10proz. wäbr. Natronlauge¹⁹⁾ (3 mal je 50 ml), trocknet über MgSO₄, verjagt das CHCl₃, löst den Rückstand in trockenem Benzol (15 ml), gießt auf eine Säule aus Kieselgel Merck (85 g, Korngröße 0.05–0.2 mm) und eluiert mit Benzol. Die nach dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, Laufmittel Benzol, Sichtbarmachung: Joddampf) das gewünschte Produkt enthaltenden Fraktionen werden vereinigt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert aus Methanol. Ausb. 1.10 g (27%), Schmp. 142–143°C (Methanol).

C₂₇H₂₀N₂S (404.5) Ber. C 80.17 H 4.98 N 6.92 S 7.93
Gef. C 80.26 H 4.89 N 6.99 S 8.20

5-(2,4-Dinitrophenylthio)-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (**1k**): Man versetzt eine Lösung des Natriumsalzes (2 mmol) von **3** in trockenem DMF (5 ml) mit 2,4-Dinitrochlorbenzol (0.45 g; 2.2 mmol), erwärmt bis zur neutralen Reaktion (1/2 h) auf dem Wasserbad, filtriert vom Natriumchlorid ab, dampft i. Vak. zur Trockene ein und kristallisiert den halbfesten Rückstand nacheinander aus Benzin und Propanol. Ausb. 0.74 g (75%), Schmp. 166°C (1-Propanol).

C₂₇H₁₈N₄O₄S (494.5) Ber. C 65.67 H 3.67 N 11.33 S 6.48
Gef. C 65.54 H 3.91 N 11.48 S 6.80

5-(2,4,6-Trinitrophenylthio)-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (**1l**): Die Darstellung erfolgt wie vorstehend. Der nach dem Abjagen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird mit Methanol verrieben, wobei er 86% gelbes, kristallines **1l** liefert, Schmp. 204°C (Zers.; 1-Butanol).

C₂₇H₁₇N₅O₆S (539.5) Ber. C 60.11 H 3.18 N 12.98 S 5.94
Gef. C 60.32 H 3.31 N 13.11 S 6.33

N,N,N',N'-Tetraäthyl-4-chlor-1,3-benzoldisulfonamid: Man versetzt trockenes Chlorbenzol (9.2 ml, 0.1 mol) unter Eiskühlung mit Chlorsulfonsäure (40 ml), läßt allmählich auf Raumtemp. kommen und erhitzt schließlich 4 h auf 160–170°C. Man gießt nach Erkalten auf Eis (500 g), zieht das Sulfochlorid mit Äther (zweimal je 250 ml) aus, wäscht mit Wasser, trocknet, dampft auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein, versetzt unter Rühren und Kühlen (*T* < 10°C) mit Diäthylamin (50 ml; 0.48 mol), läßt 2 h bei Raumtemp. weiter-rühren, versetzt mit 200 ml Wasser, zieht die wäbr. Phase mit Äther (zweimal je 200 ml) aus, trocknet die vereinigten Äther-Lösungen über MgSO₄, verjagt das Lösungsmittel, verreibt den Rückstand mit Petroläther und kristallisiert aus Benzin um. Ausb. 26%, Schmp. 92–94°C (Benzin).

C₁₄H₂₃ClN₂O₄ (382.9) Ber. C 43.88 H 6.05 N 9.26 S 16.73
Gef. C 43.88 H 6.59 N 9.12 S 17.15

NMR (CDCl₃): δ = 8.35 ppm, d, *J* ≈ 2 Hz, 1H, 2-*H*; δ 7.9, dd, *J* = 8.5 und ≈ 2 Hz, 1H, 6-*H*; δ 7.6, d, *J* = 8.5 Hz, 1H, 5-*H*; δ 3.4 und 3.3, Pseudoquintuplett, *J* = 7.5 Hz, 4H, zwei CH₃ · CH₂; δ 1.15, t, *J* = 7.5 Hz, 6H, zwei CH₃–CH₂.

Versuch zur Darstellung von 5-(2,4-Bis(diäthylsulfamoyl)phenylthio)-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (**1m**): Eine Lösung des Natriumsalzes (5 mmol) von **3** in trockenem DMF wurde über Nacht mit *N,N,N',N'*-Tetraäthyl-4-chlor-1,3-benzoldisulfonamid (1.8 g; 5.5 mmol) bei Raumtemp. stengelassen und 1 h auf dem Wasserbad erwärmt. Da die alkalische Reaktion des Gemisches sich hierbei nicht änderte, wurde bis zur neutralen Reaktion unter Rückfluß gekocht (1 1/2 h). Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **1g** und lieferte 0.36 g (23%) des Um-

¹⁹⁾ Beim Ansäuern der alkalischen Lösung werden 0.70 g (21%) nichtumgesetztes **3** wiedergewonnen.

lagerungsproduktes **2a**, IR- und Schmp.-identisch (271–273°C) mit authent. Material. Die Mutterlauge enthielt nach der DC-Analyse nichtumgesetztes **3** sowie **2a** und Spuren eines weiteren, nicht identifizierten Produktes.

Thermolyse der 4,4-Diaryl-5-methylthio-2-phenyl-4H-imidazole 1b und 1d–f (allgemeine Vorschrift): 1–10proz. Lösungen der 4H-Imidazole in Anisol, Brombenzol oder Acetophenon wurden in Ampullen eingeschmolzen 2–10 h im siedenden Anisolbad (155°C) erwärmt. Nach dem Erkalten wurden die mit authent. Proben Schmp.- und IR-identischen Produkte **2a** bzw. **2c–e** durch Zugabe von 5–10 Vol.-Teilen Petroläther gefällt. Ausb. 60–95%.

Für die Darstellung der authent. Triarylimidazole s. l. c.²⁰⁾ (**2a**), l. c.¹³⁾ (**2c**) bzw. l. c.²¹⁾ (**2d**)²²⁾. Das 2-Phenyl-4,5-di-*p*-tolyl-Derivat **2e** war unbekannt; es wurde nach der in l. c.²⁰⁾ beschriebenen allgemeinen Methode in 82proz. Ausb. dargestellt, Schmp. 263–264°C (Aceton).

C₂₃H₂₂N₂ (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 84.98 H 6.15 N 8.37²³⁾

Thermolyse des 5-Methylthio-2,4,4-triphenyl-4H-imidazols (1b) in Tetrachlormethan: Eine Lösung von **1b** (200 mg; 0.58 mmol) in gaschromatographisch einheitlichem, chloroformfreiem trockenem Tetrachlormethan (2 ml) wurde im Einschmelzrohr 10 h auf 155°C erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man mit 5 ml *n*-Pentan. Ausb. 120 mg Rohprodukt, das, aus wäbr. Äthanol umkristallisiert, 110 mg (64%) mit authent. Material Schmp.- und IR-identisches **2a** lieferte.

Gaschromatographische Identifizierung und Bestimmung der flüchtigen Nebenprodukte der Thermolyse von 1b

a) Eine Lösung von **1b** (100 mg; 0.29 mmol) in trockenem Anisol (1 ml) wurde in einer Ampulle 8 h auf 155°C erwärmt und nach dem Erkalten mit *n*-Pentan (5 ml) versetzt. Das Filtrat des abgeschiedenen kristallinen **2a** (50 mg, 61%; Schmp. 269–271°C) wurde in einem Carlo Erba-Gaschromatographen (Modell Fractovap P, Kolonnenlänge 4 m, Durchmesser 10 mm, Füllung 5% Apiezon L/Chromosorb G, Trägergas: Wasserstoff, 2.2 kp/cm²) mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle als Detektor analysiert. Bei einer Verdampfertemp. von 200°C und einer Kolonnentemp. von 125°C wurde aus 15–40 mm³ Proben das Dimethyldisulfid mit Hilfe eines inneren Standards identifiziert. Komponenten höherer Retentionszeit als die des Anisols, insbesondere *p*-Methylthioanisol²⁴⁾, konnten aus auf 0.5 mm³ konzentrierten 15–40 mm³ Proben auch bei Erhöhung der Verdampfer- und Kolonnentemperatur auf 300 bzw. 175°C nicht nachgewiesen werden.

b) Eine Lösung von **1b** (10.0 mg; 29.2 μmol) in trockenem Anisol (961.4 mg) wurde in einer Ampulle 8 h auf 155°C erwärmt und anschließend 2 Tage im Eisschrank aufbewahrt, um die möglichst vollständige Abscheidung des gebildeten **2a** zu erreichen. (In einem Parallelversuch wurde das gebildete **2a** nach l. c.²⁵⁾ potentiometrisch bestimmt; Ausb. 94%.) Das Gemisch wurde mit 0.6 mg ± 10% *m*-Xylol als innerem Standard versetzt und gründlich durchgeschüttelt; für die quantitativen Bestimmungen wurde das klare Überstehende ver-

²⁰⁾ D. Davidson, M. Weiss und M. Jelling, J. Org. Chem. **2**, 319 (1937).

²¹⁾ H. White und M. J. C. Harding, Photochem. Photobiol. **4** (6), 1129 (1965) [C. A. **64**, 14066a (1966)].

²²⁾ **2d** kristallisiert mit 1 mol CCl₄, das erst oberhalb 100°C in der Vak.-Pistole abgegeben wird.

²³⁾ Nach Abschluß der hier beschriebenen Experimente haben japanische Forscher¹¹⁾ die Darstellung von **2e**, Schmp. 269–271°C (Äthanol), beschrieben.

²⁴⁾ Th. Zincke und C. Ebel, Ber. Deut. Chem. Ges. **47**, 1106 (1914).

²⁵⁾ J. Nyitrai, K. Lempert und T. Cserfalvi, Chem. Ber. **107**, 1645 (1974), nachstehend.

wendet. Die Kalibrierung des Pye-Unicam-Gaschromatographen (Trägergas Stickstoff, 40 ml/min; Hilfsgas Wasserstoff, 2.5 kp/cm², 80 ml/min und Luft, 2.5 kp/cm², 600 ml/min; Kolonnenlänge 152.5 mm, Durchmesser 3 mm; Füllung 10% Polyäthylenglykol 40 M/Chromosorb W, 60–80 mesh; Flammenionisierungsdetektor, Empfindlichkeit 100 × 1 × 10⁴; Verdampfertemp. 95°C, Kolonntemp. 65°C) erfolgte mit Hilfe einer den erwarteten Konzentrationen entsprechenden Lösung von 95 mg Dimethyldisulfid und 49 mg *m*-Xylol in 100 ml Anisol. Der Dimethyldisulfid-Gehalt des Reaktionsgemisches ergab sich zu 0.53 mg ± 10% ≈ 38 ± 4%.

*Thermolyse des 5-(*p,p'*-Dimethoxybenzhydrylthio)-2,4,4-triphenyl-4H-imidazols (1g)*

a) **1g** (163 mg; 0.29 mmol) wurde in einer mit Stickstoff ausgespülten Ampulle 14 h in einem siedenden Anisolbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Schmelze mit absol. Äther (1 ml) verrieben, das kristalline Produkt (32.4 mg, 37% **2a**, Schmp. 269 bis 270°C) abgesaugt und mit 2 mal 1 ml Äther gewaschen. Die vereinigten Äther-Lösungen wurden dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet (Plattengröße 20 × 20 cm, Adsorbens Kieselgel PF₂₅₄,³⁶⁶ Merck, Schichtdicke 1.5 mm, Laufmittel Benzol; alle Operationen unter Stickstoff). Das blaue, noch feuchte *p,p'*-Dimethoxythiobenzophenon (*R_F* 0.53) wurde mit Äther eluiert; nach Verdampfen des Lösungsmittels unter Stickstoff blieben 10.0 mg (13%), Schmp. 115°C, IR- und Schmp.-identisch mit authent. Material²⁶⁾ zurück. Ein weiteres, im 366 nm-Licht grünlich fluoreszierendes Produkt (*R_F* 0.47) wurde nach Trocknen der Platte mit Äther eluiert und erwies sich IR-, DC- und Schmp.-identisch (176–178°C) mit authent. Tetrakis(*p*-methoxyphenyl)äthylen²⁶⁾ (3.9 mg; 4.9%).

b) **1g** (118 mg; 0.2 mmol) in Brombenzol (1 ml) wurde in einer Ampulle unter Stickstoff 14 h wie unter a) erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 25.0 mg (42%) **2a**, Schmp. 269 bis 270°C. Die Mutterlauge wurde, wie unter a) beschrieben, dünnschichtchromatographisch aufgearbeitet und lieferte 8.5 mg (16.5%) *p,p'*-Dimethoxythiobenzophenon sowie 3.7 mg (7.2%) Tetrakis(*p*-methoxyphenyl)äthylen.

Thermolyse des 5-Benzhydrylthio-2,4,4-triphenyl-4H-imidazols (1h): Eine Lösung von **1h** (0.49 g; 1 mmol) in trockenem Brombenzol (5 ml) wurde in einer gespülten Ampulle unter Stickstoff 14 h im siedenden Anisolbad erhitzt. Nach Erkalten wurde das blaugrüne Gemisch mit *n*-Pentan (50 ml) versetzt und das abgeschiedene Produkt (0.19 g) abgesaugt; nach der DC-Analyse (Kieselgel G, Merck; Benzol/Methanol 10:1; Sichtbarmachung: Joddampf) bestand das Produkt aus durch nicht-umgesetztes **1h** verunreinigtem **2a**.

Das Filtrat wurde vom *n*-Pentan befreit und in einem Carlo Erba-Gaschromatographen (Modell Fraktovap P; Trägergas Wasserstoff, 2.5 kp/cm²; Verdampfertemp. 300°C, Kolonntemp. 200°C; Probengröße 20 mm³; sonstige Parameter wie oben) analysiert. Als innere Standards wurden Benzophenon und Thiobenzophenon²⁷⁾ in Brombenzol verwendet. Nur Benzophenon konnte in den Thermolysegemischen nachgewiesen werden.

Thermolyse des 2,4,4-Triphenyl-5-phenylthio-4H-imidazols (1j) in Gegenwart von α -Toluolthiol¹⁸⁾: Man erhitzte ein Gemisch von **1j** (101 mg; 0.25 mmol), α -Toluolthiol (30.6 mg; 0.25 mmol) und Anisol (1 ml) in einer abgeschmolzenen Ampulle 8 h auf 155°C. Beim Erkalten kristallisierten 66.1 mg (90%), nach Schmp. (271°C), DC-Analyse und IR-Spektrum chemisch einheitliches **2a**.

²⁶⁾ L. Gattermann, Ber. Deut. Chem. Ges. **28**, 2869 (1895).

²⁷⁾ H. Staudinger und H. Freudenberger, Org. Syn., Coll. Vol. II; S. 573, J. Wiley & Sons, New York 1943.