

Thermisch induzierte Reaktionen von Imidazolderivaten, IV¹⁾

Die Kinetik der thermischen Umlagerung von 2,4,4-Triaryl-5-methylthio-4H-imidazolen

József Nyitrai, Károly Lempert* und Tamás Cserfalvi

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest*, 1111 Budapest XI, Gellért tér 4, Ungarn, und Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Technischen Universität Budapest

Eingegangen am 26. November 1973

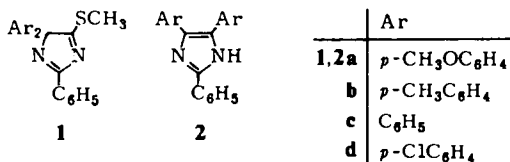
Die thermische Umlagerung der Titelsubstanzen **1a–d** in die 2,4,5-Triarylimidazole **2** in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Der Einfluß des *p*-Substituenten der wandernden Arylgruppe ändert sich *nicht* linear mit den Hammett-Brownschen σ^+ -Werten. Das Lösungsmittel hat praktisch keinen Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1c**. Die Aktivierungsparameter der Umlagerung **1c** \rightarrow **2c** werden angegeben.

Thermally Induced Reactions of Imidazole Derivatives, IV¹⁾

Kinetics of the Thermal Rearrangement of 2,4,4-Triaryl-5-methylthio-4H-imidazoles

The thermal rearrangements of the title compounds **1a–d** into the 2,4,5-triarylimidazoles **2** in different solvents and at different temperatures are first order reactions. No linear relation exists between the effect of the *p*-substituents of the migrating aryl groups on the reaction rates and their Hammett-Brown σ^+ values. The solvent has practically no effect on the rearrangement rate of **1c**. The activation parameters of the rearrangement **1c** \rightarrow **2c** are given.

Die Titelsubstanzen **1** erleiden beim Erhitzen in Anisol und anderen Lösungsmitteln unter Abspaltung der Methylthio-Gruppe eine Umlagerung in die entsprechenden 2,4,5-Triarylimidazole **2**¹⁾. Die Kinetik der Umlagerung wurde für die Verbindungen **1a–d**²⁾ in Anisollösung bei 155°C, für **1c** außerdem auch bei anderen Temperaturen sowie bei 155°C auch in anderen Lösungsmitteln untersucht.



¹⁾ III. Mitteil.: J. Nyitrai und K. Lempert, Chem. Ber. 107, 1637 (1974), vorstehend.

²⁾ Für die Darstellung der Ausgangsverbindungen s. I. c.¹⁾ und ³⁾.

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

Methodik: 1.00-ml-Proben der Stammlösungen von **1a–d** in wasserfreiem Anisol, Brombenzol oder Acetophenon, enthaltend $29.2 \mu\text{mol l}^{-1}$, wurden in Ampullen eingeschmolzen und erhitzt. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde nach Verdünnung mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (in dem bei der Titrierung gut meßbare, steile Potentialstufen von 400–450 mV erhalten wurden) das Umlagerungsprodukt **2a–d** neben der unveränderten Ausgangsverbindung mit etwa 0.1 N HClO_4 in Nitromethan bestimmt.

Resultate: Zwischen dem Logarithmus der Konzentration der Ausgangsverbindung und der Zeit besteht eine in sehr guter Näherung lineare Beziehung, s. Abb. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 1. Geschwindigkeit der thermischen Umlagerung der 4*H*-Imidazole **1** in die Imidazole **2** in Anisol bei $155.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$; Abhängigkeit von der Art der *p*-Substituenten der geminalen Arylgruppen

Verbindung	Substituent	$10^5 k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
1a	<i>p</i> -CH ₃ O	18.2
b	<i>p</i> -CH ₃	12.3
c	H	9.2
d	<i>p</i> -Cl	4.3

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Arylgruppen verringert sich in der Reihe CH₃O > CH₃ > H > Cl der *p*-Substituenten; die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten ändern sich jedoch – im Einklang mit dem angenommenen radikalischen Mechanismus¹⁾ der Reaktion – *nicht* linear mit den Hammett-Brownschen σ^+ -Werten⁴⁾.

Die für **1c** bei 155°C gemessene Reaktionsgeschwindigkeit war praktisch unabhängig vom Lösungsmittel (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeit der Reaktion **1c** → **2c** bei $155.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	$10^5 k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Anisol	9.2
Brombenzol	8.6
Acetophenon	8.8

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion **1c** → **2c** in Anisol

Temperatur	$10^5 k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
$132.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$	1.2
$141.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$	2.6
$155.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$	9.2
$165.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$	21.2

⁴⁾ H. C. Brown und Y. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1913 (1957).

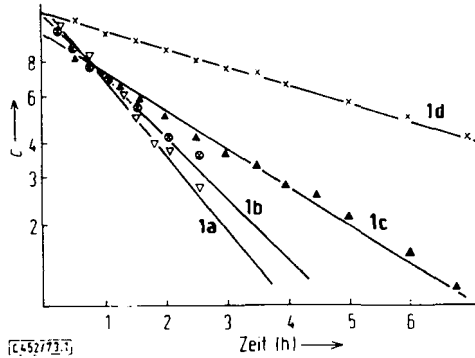
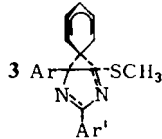


Abb. Zeitliche Änderung des Logarithmus der Konzentration c (mg/ml) der Ausgangs-
verbindung bei der Thermolyse in Anisol bei $155.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$

Aus der Temperaturabhängigkeit der RG-Konstante (Tab. 3) ergaben sich für die Reaktion $1c \rightarrow 2c$ die folgenden Aktivierungsparameter: $\Delta H^\ddagger = 25.4 \pm 0.013$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -18 \pm 0.7$ cal/mol·Grad. Der relativ hohe negative Wert der Aktivierungsentropie und der relativ niedrige Wert der Aktivierungsenthalpie – die Dissoziationsenergie der C–S-Bindung beträgt etwa 60 kcal/mol – könnten einen Hinweis dafür bedeuten, daß die Spaltung der C–S-Bindung und die 1,2-Verschiebung der Arylgruppe synchron, über einen Übergangszustand des Typs 3, verlaufen.



Experimenteller Teil

Die gewünschten Temperaturen wurden durch Eintauchen der die Reaktionslösungen enthaltenden Ampullen in ein siedendes Bad von Chlorbenzol, Sdp. $132.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$, Xylol, $141.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$, Anisol, $155.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ und Mesitylen, $165.8 \pm 0.2^\circ\text{C}$ erzielt. Die dem Bad zu bestimmten Zeitpunkten entnommenen je zwei oder drei Ampullen wurden (um die Abscheidung eines kristallinen Produktes zu vermeiden) noch vor dem Erkalten geöffnet, und ihr Inhalt wurde für die Ausgangsverbindung **1a** mit 13 ml 2-Butanon, für **1b** und **1c** mit 14 ml 2-Butanon, für **1d** mit einem Gemisch von 13 ml Chlorbenzol und 1 ml 2-Butanon (vgl. w.u.) in ein Titriergefäß gespült. Die potentiometrischen Titrationsen wurden mit Hilfe eines aus einem Titrator (Typ TTT 1c), einem Titrigraphen (Typ SBR 2c), einer Autobürette (Typ SBU 1a) und einer kombinierten Glas-Kalomel-Elektrode (Methanol + KCl; Typ GK 2302 B) bestehenden Instrumentes (Hersteller: Radiometer A/S, Kopenhagen) ausgeführt.

Der Faktor der Titrierlösung wurde jeweils mit Hilfe einer Stammlösung bekannter Konzentration der betreffenden Verbindung **2** (200 mg **2a** bzw. **2b** oder **2c** in 100 ml 2-Butanon; 200 mg **2d** in 196 ml Chlorbenzol + 4 ml 2-Butanon) ermittelt. 0.5–9.0 mg der Verbindungen **2** enthaltende Portionen der Stammlösungen wurden für **2a** mit 13 ml 2-Butanon + 1 ml

Anisol⁵⁾, für **2b** und **2c** mit 14 ml 2-Butanon + 1 ml Anisol⁵⁾, für **2d** mit 13 ml Chlorbenzol + je 1 ml 2-Butanon und Anisol⁵⁾ verdünnt und potentiometrisch titriert. Der relative, nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmte Fehler betrug 0.86% für **2a**, 1.15–1.20% für **2b**, 0.35–0.70% für **2c** und 0.35–0.52% für **2d**. Mit Hilfe der erhaltenen Kalibrierungsgeraden wurde in den kinetischen Untersuchungen der Gehalt an umgelagertem Produkt auf graphischem Wege bestimmt.

Aus $\frac{1}{3}$ der Meßdaten wurden unter Benutzung der Methode der kleinsten Quadrate in jedem Falle die besten Geraden sowie der Fehler⁶⁾ der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 erster Ordnung ermittelt. Die relative Breite des Zuverlässigkeitsbereiches für die statistische Sicherheit 95% schwankte zwischen ± 1.5 und 8.7%; daher wurde die Genauigkeit der graphischen Auswertung von k_1 als genügend erachtet.

Der Berechnung des Fehlers in den Aktivierungsparametern der Reaktion **1c** \rightarrow **2c** wurde ein 1.5proz. Fehler in k_1 und ein 0.5proz. Fehler in T zugrunde gelegt. Der Fehler von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ergab sich zu 7.3 bzw. 92.7% aus dem Fehler von T bzw. dem von k_1 .

⁵⁾ Der Ersatz des Anisols durch Brombenzol oder Acetophenon verursachte nur eine unbedeutende Änderung der Titrierkurven.

⁶⁾ Hierbei wurde der um eine Größenordnung geringere Fehler der Kalibrierungen vernachlässigt.