

CULTURE (I.R.S.I.A.) pour la bourse qui lui a été accordée. Nous remercions enfin Mme S. FRANCK-FREDERIC, Dr ès Sc., qui a effectué les micro-analyses de nos produits, Mlle F. EVRARD qui en a relevé les spectres IR., et MM. L. MARCHAL et I. FLAMENT pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la préparation des échantillons destinés aux tests biologiques.

SUMMARY

Four 2,4-disubstituted 6,7-dihydro-imidazo[1,2-a]-s-triazines (IV, VII, X and XV) have been synthesized according to the following scheme: (a) monosubstitution of cyanuric chloride (I) with ethanolamine, (b) replacement of the remaining chlorine atoms by suitable groups, and (c) cyclisation of the 2'-hydroxy-ethylamino side chain on one of the adjacent cyclic nitrogen atoms of the *s*-triazine nucleus. This last step includes reaction of the 2-[(2-hydroxy-ethyl)-amino]-*s*-triazines with thionyl chloride or *p*-toluenesulfonyl chloride and, with one exception (VIII → IX), heating the resulting 2-[(2-chloro-ethyl)-amino] derivatives or *p*-toluenesulfonic esters in a solvent.

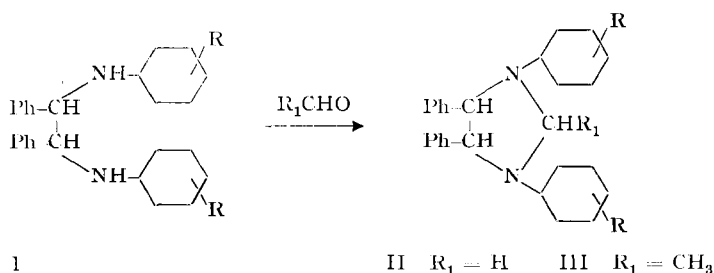
Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences,
Université Libre de Bruxelles, Belgique

38. Action des aldéhydes formique et acétique sur les diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanes

par R. Jaunin et P. Courbat

(21 XII 60)

Ainsi que nous l'avons décrit dans un précédent mémoire¹⁾, les *d,l*- et *méso*-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthanes (I, R = H) se condensent avec les aldéhydes formique et acétique en donnant les imidazolidines correspondantes (resp. II et III,



R = H); dans un mélange acide acétique-acétone 1:1, la réaction s'effectue en quelques minutes à la température ordinaire et il suffit d'ajouter de l'eau pour faire précipiter, à l'état pratiquement pur et avec un rendement quantitatif, le dérivé imidazolidinique de l'aldéhyde.

¹⁾ R. JAUNIN, *Helv.* 43, 561 (1960).

Dans le présent travail, la même réaction est étudiée avec une série de *d,l*- et *méso*-diarylamino-1,2-diphényl-1,2-éthanés (I, R = o-CH₃, m-CH₃, p-CH₃, o-Cl, m-Cl, p-Cl, m-Br, p-Br et p-OCH₃) dont la synthèse a été décrite récemment²⁾.

Avec l'aldéhyde formique, les imidazolidines II ont été obtenues avec un bon rendement aussi bien à partir de la forme *méso* qu'à partir de la forme *d,l* des composés I. Toutefois, dans le cas du dérivé o-chloré I, R = o-Cl, tandis que le racémique réagit normalement, le *méso* reste inaltéré. Ce résultat peut paraître étonnant, car le composé *méso*-I, R = o-CH₃, s'est montré aussi réactif que le racémique correspondant et l'on sait que l'encombrement stérique d'un groupe méthyle est comparable à celui d'un atome de chlore; le fait que le dérivé imidazolidinique *méso*-o-chloré ne se forme pas doit donc provenir essentiellement d'un effet d'ordre électronique.

Avec l'aldéhyde acétique, nous avons limité nos essais à la série des composés *d,l*-I³⁾. Tous les dérivés m- et p-substitués ont donné les imidazolidines *d,l*-III correspondantes avec un rendement pratiquement quantitatif; en revanche, les dérivés o-méthylé *d,l*-I, R = o-CH₃, et o-chloré *d,l*-I, R = o-Cl, n'ont pas réagi, vraisemblablement parce que les exigences stériques de la réaction sont plus grandes dans le cas de l'acétaldéhyde que dans celui du formaldéhyde.

Nous avons constaté précédemment qu'il était possible d'utiliser les Γ . et les spectres UV. comme critères pour la différenciation des formes *d,l* et *méso* des composés I²⁾. Il nous a paru intéressant d'examiner si ces critères sont également valables dans le cas des imidazolidines *d,l*-II et *méso*-II:

1. *Points de fusion*. La forme *méso*, centro-symétrique, des composés I fond en général à une température plus élevée que la forme *d,l*; il en est d'ailleurs de même pour la plupart des dérivés α,α' -dialcoylés, α,α' -dihydroxylés et α,α' -diaminés du dibenzyle⁴⁾. Le Tableau 1 montre que les imidazolidines *d,l*-II et *méso*-II examinées suivent également cette règle, à l'exception toutefois du dérivé o-méthylé II, R = o-CH₃, dont la forme *d,l* fond à 146–147° alors que la forme *méso* ne fond qu'à 96–98°.

2. *Spectres UV*. D'une manière générale, les spectres UV. des formes *d,l* et *méso* des composés I présentent des différences systématiques en ce qui concerne la bande C; on constate plus précisément que a) la *position* de la bande C est, soit la même chez les deux formes, soit légèrement décalée vers les courtes longueurs d'onde chez le *méso*, b) l'*intensité* de la bande C est systématiquement plus faible chez le *méso*. On voit qu'il en est de même pour les imidazolidines II (Tabl. 1), à l'exception de nouveau du dérivé o-méthylé II, R = o-CH₃, pour lequel l'intensité de la bande C est plus forte chez le *méso* que chez le racémique. Le comportement anormal du dérivé II, R = o-CH₃, est dû sans doute à un effet stérique; le spectre UV. de ce composé révèle

²⁾ R. JAUNIN & P. COURBAT, *Helv.* **43**, 2029 (1960).

³⁾ Les composés *méso*-I devraient donner en principe un mélange de deux imidazolidines épi-mères; cf. ²⁾.

⁴⁾ Voir p. ex.: C. H. CARLISLE & D. CROWFOOT, *J. chem. Soc.* **1941**, 6; F. v. WESSELY & H. WELLEBA, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **74**, 777 (1941); NG. PH. BUU-HOÏ & NG. HOAN, *J. org. Chemistry* **14**, 1023 (1949); W. STÜHMER & G. MESSWARB, *Arch. Pharmaz.* **286**, 221 (1953).

SUMMARY

A series of *d,l*- and *meso*-1,3-diaryl-4,5-diphenylimidazolidines (II) has been prepared by condensation of formaldehyde with the corresponding *d,l*- or *meso*-1,2-diarylamino-1,2-diphenylethanes (I). Similarly, several *d,l*-1,3-diaryl-4,5-diphenyl-2-methylimidazolidines (III) have been synthesized from acetaldehyde and diamines *d,l*-I.

Significant differences in melting points and UV. spectra have been found to exist between the *d,l* and *meso* forms of the imidazolidines II.

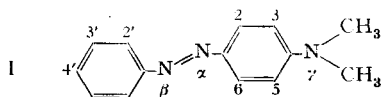
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'université

39. Untersuchung des Tautomeriegleichgewichtes der konjugaten Säure von 4-Dimethylamino-azobenzol mit Kernresonanz¹⁾

von Iris Gränacher, H. Suhr, A. Zenhäusern und Hch. Zollinger

(30. XII. 60)

Seit 1930²⁾ befassen sich mehrere Forschergruppen mit der Struktur und dem tautomeren Gleichgewicht der konjugaten Säure von 4-Amino-azobenzol-Derivaten³⁾. Dieses Problem ist vor allem für die theoretische organische Chemie wichtig. Ob es, wie vermutet⁴⁾, auch mit der carcinogenen Wirkung derartiger Verbindungen in *direktem* Zusammenhang steht, erscheint uns hingegen noch nicht gesichert.



Neben der Diskussion von Aciditätskonstanten ist die Struktur der konjugaten Säure von 4-Dimethylamino-azobenzol (I; DAB; Buttergelb) vor allem auf Grund der Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich diskutiert worden. Beim Ansäuern der Lösung von I verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach längeren Wellen. HANTZSCH und BURAWOY²⁾ nahmen an, dass das Kation ein tautomeres Gleichgewicht bildet zwischen den beiden Protonakzeptoren β -N und γ -N, wobei dieses Gleichgewicht auf der Seite von β -N liegt. Eine rein farbentheoretische Erklärung für die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums findet sich z. B. in den Arbeiten von WIZINGER⁵⁾.

¹⁾ Vorläufige Mitteilung.

²⁾ A. HANTZSCH & A. BURAWOY, Ber. 63, 1760 (1930).

³⁾ G. E. LEWIS, Tetrahedron 10, 129 (1960). In dieser Arbeit ist der grösste Teil der bisher erschienenen Literatur über das vorliegende Problem zusammengestellt.

⁴⁾ A. & B. PULLMAN, Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire, Masson, Paris 1955, p. 264–276.

⁵⁾ R. WIZINGER, Med. vlaamse chem. Vereniging 19, No. 3, 65 (1957). Wir danken Prof. WIZINGER, Universität Basel, für anregende Diskussionen.