

## Zum Reaktionsverhalten von Imidazolin- $\Delta^3$ -thionen-(5)

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 54. Mitt.)

Von

F. Asinger, W. Schäfer, A. Wegerhoff\* und G. Kriebel\*\*

Aus dem Institut für Technische Chemie der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 31. Januar 1966)

Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5) sind zyklische Thioamide, die auch als Thiolimide (5-Mercapto-2*H*-imidazole) reagieren können. Die Reaktionsmöglichkeiten des exozyklisch gebundenen S-Atoms werden am Beispiel des 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) demonstriert. Vom Thiolimid-Tautomeren leiten sich Cd- und Cu-Salze, S-Alkyl- und S-Acylderivate sowie das Bis-[2*H*-imidazol-5-yl]-disulfid ab. Aus dem Thioamid entsteht mit  $H_2O_2$  in Methanol das S-Oxid, das sich durch Acetylierung und nachfolgende Hydrolyse in das Disulfid überführen läßt. In höherer Ausbeute entsteht das Disulfid direkt aus dem Imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) durch Behandeln mit  $Ac_2O$  und  $H_2O_2$  in Gegenwart von Pyridin. Disulfid oder Imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) ergeben mit  $SO_2Cl_2$  5-Chlor-2*H*-imidazol, welches mit Aminen zu 5-Amino-2*H*-imidazolen umgesetzt werden kann. Aus der reduktiven Entschwefelung von Imidazolin- $\Delta^3$ -thion mit  $LiAlH_4$  resultieren unter Ringöffnung Gemische zweier isomerer Diamine.

$\Delta^3$ -Imidazoline-5-thiones are cyclic thioamides which can react also as thiol imides (5-mercapto-2*H*-imidazoles). The reactions of the exocyclic S atom are demonstrated with 2-methyl-2,4-diphenyl- $\Delta^3$ -imidazoline-5-thione.

Derivatives of the tautomer thiolimide are cadmium and copper salts, S-alkyl and S-acyl derivatives and the bis-[2*H*-imidazol-5-yl]-disulphide. Oxidation of the thioamide in methanolic solution with  $H_2O_2$  gives the corresponding disulphide. Better yields of the disulphide are obtained when  $\Delta^3$ -imidazoline-5-thione is treated simultaneously with  $Ac_2O$ ,  $H_2O_2$  and pyridine. Reaction of the disulphide or of the  $\Delta^3$ -imidazoline-5-thione with  $SO_2Cl_2$

---

\* Teil der Dissertation A. Wegerhoff, T. H. Aachen (1964).

\*\* Teil der Dissertation G. Kriebel, T. H. Aachen (1965).

gives 5-chloro-2*H*-imidazole, which can be converted to 5-amino-2*H*-imidazoles with amines. Desulphurization of the  $\Delta^3$ -imidazoline-5-thione under reducing conditions ( $\text{LiAlH}_4$ ) causes ring opening to yield a mixture of two isomeric diamines.

Die neue, präparativ leicht zugängliche Verbindungsklasse der Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5) ist von uns bereits mehrfach bearbeitet worden<sup>1-7</sup>.

Die einfachste Darstellungsmethode besteht in der Umsetzung aromatischer, aliphatischer oder heterozyklischer Methylketone mit Ammoniak und einem großen Überschuß an elementarem Schwefel bei Raumtemperatur in Methanol.

Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5) sind als zyklische Thioamide aufzufassen. In Analogie zu diesen besteht ein tautomeres Gleichgewicht<sup>4</sup> zwischen dem 5-Thioxo-imidazolin- $\Delta^3$  (**1a**) und dem 4-Mercapto-2*H*-imidazol (**1b**)\*:



Von der Mercapto-form **1b** lassen sich S-Acyl- und S-Alkyl-derivate darstellen<sup>4</sup>, und die Mercaptogruppe kann nucleophil z. B. durch folgende Gruppen ersetzt werden:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_2$ <sup>8, 9</sup> sowie durch  $-\text{OR}$ <sup>4</sup>.

Außerdem gelang die Darstellung eines stabilen Quecksilber(II)-salzes<sup>8</sup>. Die vorliegenden Untersuchungen am 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (**2**) zeigen, daß Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5) auch mit  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{++}$  Salze bilden.

\* Die Mercapto-2*H*-imidazole enthalten keine NH-Gruppe, die SH-Gruppe ist daher als 4-SH- zu beziffern. Obwohl Substituenten, welche im 5-Thion die Position 4 einnehmen, im Thiol die Bezifferung 5 bekämen, haben wir in der vorliegenden Abhandlung durchwegs die Bezifferung der Thiole der der entsprechenden Thione gleichgesetzt; analog wurde bei Chlor- und Amino-2*H*-imidazolen verfahren (s. S. 796 ff).

<sup>1</sup> F. Asinger, F. Haaf, H. Meisel und G. Baumgarte, *Angew. Chemie* **73**, 706 (1961).

<sup>2</sup> B. D. Reintges, Dissertation T. H. Aachen (1961).

<sup>3</sup> F. Asinger, W. Schäfer, G. Baumgarte und P. F. Müting, *Ann. Chem.* **661**, 95 (1963).

<sup>4</sup> F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaf, *Ann. Chem.* **672**, 134 (1964).

<sup>5</sup> F. Asinger und F. Gentz, *Mh. Chemie* **96**, 1461 (1965).

<sup>6</sup> F. Asinger, W. Schäfer und G. Kriebel, *Mh. Chemie* **96**, 69 (1965).

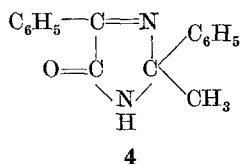
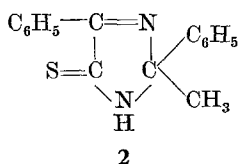
<sup>7</sup> F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus, *Mh. Chemie* **96**, 1278 (1965).

<sup>8</sup> F. Asinger, W. Schäfer und A. V. Grenacher, *Mh. Chemie* **96**, 741 (1965).

<sup>9</sup> Über diesen Teil der Dissertation G. Kriebel, T. H. Aachen (1965) werden wir in Kürze in dieser Zeitschrift berichten.

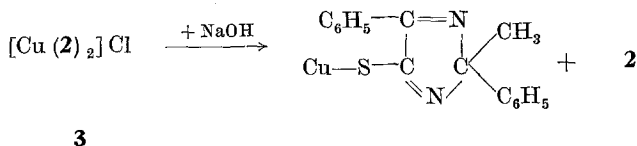
Läßt man **2** mit Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in Benzol reagieren, so erhält man eine rote Komplexverbindung der Zusammensetzung  $(2)_2 \cdot \text{CuCl}$  (**3**). **3** besitzt wahrscheinlich die Struktur  $[\text{Cu}(2)_2]\text{Cl}$ . Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man das Kupfer(II)-salz in einem Isopropylalkohol—HCl-Gemisch erhitzt.

Komplexe ähnlicher Struktur sind in der Literatur bereits beschrieben worden (z. B.<sup>10-12</sup>). Die Reduktion des Kupfer(II)-ions zum Kupfer(I)-ion erfolgt durch organisch gebundenen Schwefel: Als Oxydationsprodukt wird neben elementarem Schwefel das Sauerstoffanaloge von **2**, das 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (**4**) erhalten.



Beim Behandeln des Komplexes **3** mit KCN-Lösung wird unverändertes **2** zurückgewonnen, ein Beweis dafür, daß in der Verbindung pro Mol Kupfer(I)-chlorid zwei Mol **2** strukturell unverändert vorliegen.

Behandelt man eine benzolische Lösung von **3** mit Natronlauge, so tritt Aufspaltung des Komplexes ein: Aus der organischen Phase läßt sich mit 94% Ausbeute das Cu(I)-salz von **2**, aus der wäßrigen mit 79% Ausbeute **2** isolieren:



**3**

Das Cu(I)-salz von **2** ist mit einem bereits beschriebenen Präparat identisch<sup>8</sup>.

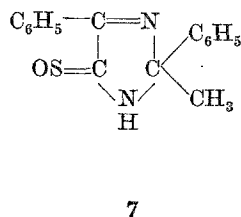
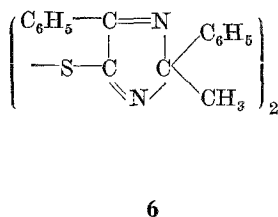
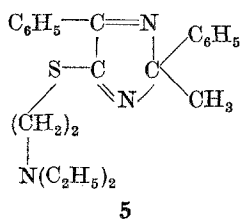
Die Umsetzung von **2** mit  $\omega$ -Bromacetophenon liefert das Hydrobromid des 5-Phenacylmercapto-2*H*-imidazols. Daß hier tatsächlich Substitution am Schwefel stattfindet, läßt sich durch oxydativen Abbau beweisen: Mit Kaliumpermanganat in Aceton wird das Imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (**4**) erhalten. Die Phenacylgruppe kann also nicht am N-1 gebunden gewesen sein, denn dann hätte beim oxydativen Abbau das 1-Phenacyl-derivat von **4** entstehen müssen.

<sup>10</sup> D. Rosenthal und T. I. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4169 (1960).

<sup>11</sup> U.S. Pat. 2 900 295 v. 18. 8. 1955, Monsanto Chemical Co. (Erf. B. D. Stone); Chem. Abstr. **54**, 810 (1960).

<sup>12</sup> G. T. Morgan und F. H. Burgstall, J. chem. Soc. [London] **1928**, 434.

Ein weiteres Substitutionsprodukt der Thiolform wird bei Einwirkung von 1-Chlor-2-diäthylamino-äthan auf das Natriumsalz von **2** in Methanol erhalten. Dieses Diäthylaminoäthylmercapto-2*H*-imidazol (**5**), ein zähes, gelbes Öl, läßt sich weder mit Methyljodid noch mit Benzylchlorid quartarisieren. Es kann jedoch in ein Hydrochlorid uneinheitlicher Zusammensetzung übergeführt werden, welches in wäßriger Lösung schnell zum Imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (**4**) hydrolysiert.

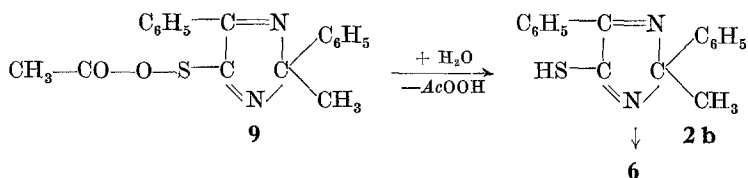


Versuche zur Oxydation von 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) führen je nach Bedingungen zu verschiedenen Produkten. Die Feststellung, daß die Oxydation mit Permanganat in Aceton oder mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Milieu mit guten Ausbeuten **4** liefert, hatten wir bereits früher gemacht<sup>4</sup>. Durch Oxydation mit Jod in methanolischer Lösung läßt sich das von der Form **1b** abgeleitete Bis-(2*H*-imidazol-5-yl)-disulfid (**6**) darstellen. Dagegen führt die Umsetzung mit methanolischem Wasserstoffperoxyd zum Thioamid-S-oxid (**7**).

Beim Erhitzen dieser Verbindung bilden sich Bis-(2*H*-imidazolyl)-sulfid (**8**), Schwefeldioxid und **4**. Diese Reaktionsprodukte sichern für **7** die Struktur eines Thioamid-S-oxids, denn die Bildung von SO<sub>2</sub> ist nur aus der Existenz einer Schwefel—Sauerstoff-Bindung im ursprünglichen Molekül zu erklären. Von einer ähnlichen Bildung von Carbonamiden aus Thioamid-S-oxiden berichten *Walter* und Mitarb.<sup>13</sup>.

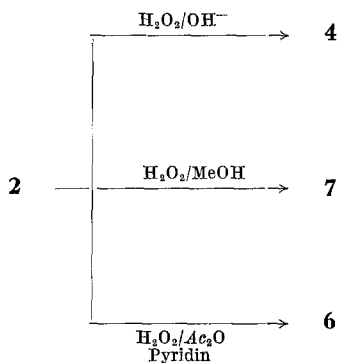
Zu einem überraschenden Ergebnis führte die Umsetzung des S-Oxids (**7**) mit Acetanhydrid in Pyridin und nachfolgende Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser. Als Hauptprodukt resultierte das Bis-(imidazolyl)-disulfid (**6**), nebenbei entstand das Imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (**4**). Die Reaktion dürfte folgenden Verlauf nehmen: Unter Anlagerung des Acetylrestes an das Sauerstoffatom der exständigen SO-Gruppe wird das hydrolyseempfindliche Acetylierungsprodukt eines Thiolimids (**9**) gebildet. Unter Wassereinwirkung tritt Spaltung der Sauerstoff—Schwefel-Bindung ein, und es resultieren 5-Mercapto-2*H*-imidazol (**2b**) und Peressigsäure. Die Peressigsäure bewirkt nun die Oxydation der Mercapto-Verbindung zum Disulfid. Damit ist es nach unserer Kenntnis zum erstenmal gelungen, ein Thioamid-S-oxid in ein Disulfid umzuwandeln:

<sup>13</sup> *W. Walter, J. Curts und H. Pawelzik, Ann. Chem. 643, 29 (1961).*

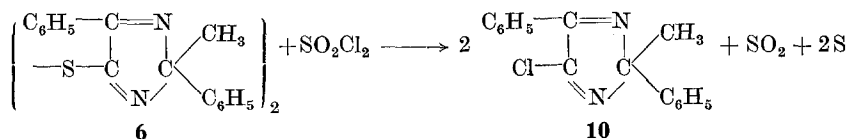


Wenn die Vorstellung vom Oxydationsverlauf richtig war, dann sollte sich auch **2** als Tautomeres von **2b** direkt zum Disulfid oxydieren lassen. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit dieser Annahme. Gibt man zu einem Gemisch von Acetanhydrid,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Pyridin eine Lösung von **2** in Pyridin, so läuft eine schwach exotherme Reaktion ab, die in 72proz. Ausbeute zum Disulfid **6** führt.

Es bestehen damit drei Möglichkeiten, das Imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5)-system oxydativ anzugreifen:

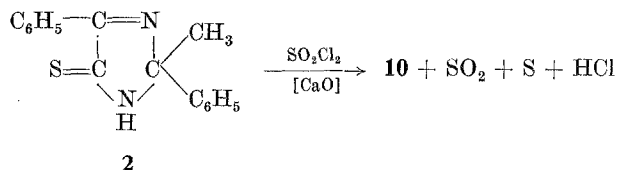


Die Existenz des Disulfids **6** bot nun die Möglichkeit, auch das zyklische Imidchlorid, das 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-chlor-2*H*-imidazol (**10**) darzustellen, denn Disulfidbrücken lassen sich durch Chlor ersetzen, wenn man  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  einwirken läßt (vgl. <sup>14</sup>).



Tatsächlich entsteht aus **6** und Sulfurylchlorid in 70proz. Ausbeute das Imidchlorid **10**, eine farblose, kristalline Verbindung vom Schmp.  $41^\circ\text{C}$ . Versuche, **10** direkt aus **2** und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Benzol herzustellen, führten zur Verharzung. **10** entsteht jedoch in glatter Reaktion, wenn man dem Reaktionsgemisch MgO oder besser CaO zusetzt.

<sup>14</sup> G. H. Elliot und J. B. Speakman, J. chem. Soc. [London] **1940**, 641.



Das Produkt ist bei  $-20^\circ\text{C}$  mehrere Wochen lang haltbar, gibt jedoch bei Raumtemperatur langsam HCl ab. Mit nucleophilen Agentien erfolgen die erwarteten Umsetzungen:

Die Einwirkung von Alkali führt zum Imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (**4**), Reaktion mit Methylat zu einem 5-Methoxy-2*H*-imidazol (**12**), und durch Umsetzung mit Aminen werden 5-Alkylamino- (bzw. 5-Arylamino-) 2*H*-imidazole (**11 a–f**) gebildet.

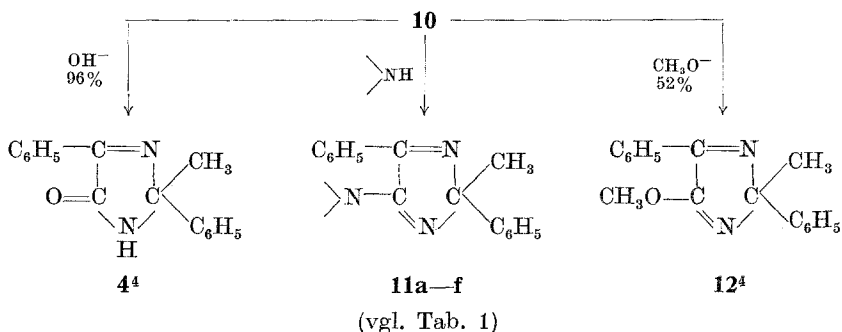


Tabelle 1. Umsetzungen des zyklischen Imidchlorids 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-chlor-2*H*-imidazol (**10**) mit verschiedenen Aminen

Amin	Umsetzungs- produkt	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C
n-Propylamin	<b>11 a</b>	97	100
Dimethylamin	<b>11 b</b>	50	47
Piperidin	<b>11 c</b>	100	102–103
Morpholin	<b>11 d</b>	91	96
Anilin	<b>11 e</b>	95	109–111
o-Toluidin	<b>11 f</b>	78	137–138

Ohne Erfolg blieb die Umsetzung von **10** mit tert.-Butylamin, mit Diäthylamin sowie mit p-Nitranilin.

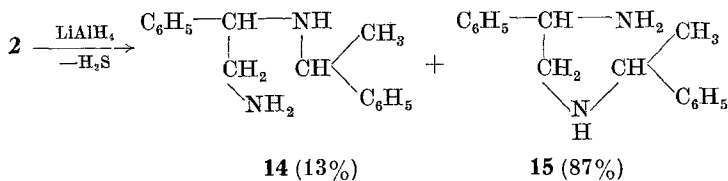
Bei Einwirkung von *Reduktionsmitteln* auf Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5) sind mehrere Reaktionsprodukte zu erwarten, da ein reduktiver Angriff sowohl an der Azomethinbindung als auch an der Thioamidfunktion stattfinden kann. Wie wir bereits früher am Beispiel des 2-Methyl-2,4-

di-cyclohexyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thions-(5)<sup>15</sup> und des 2-Methyl-2,4-di-neopentyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thions-(5)<sup>5</sup> fanden, nehmen die Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5) bei Einwirkung von milden Reduktionsmitteln zwei Wasserstoffatome auf und gehen unter Absättigung der Azomethinbindung in Imidazolidin-thione-(5) über. Diese Reaktion läßt sich auch an **2** verwirklichen. Dabei wird in jedem Falle auch H<sub>2</sub>S gebildet, es laufen also Nebenreaktionen ab. Die Ergebnisse unserer Reduktionsversuche an **2** sind in Tab. 2 zusammengefaßt:

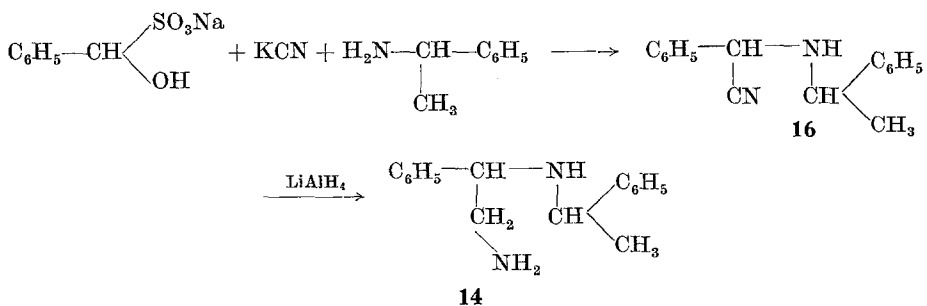
Tabelle 2. Reduktion von 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) zum Imidazolidin-thion-(5) (**13**)

Reduktionsmittel	Reaktionszeit (Stdn.)	Reaktionstemp., °C	Ausb. an <b>13</b> , % d. Th.
Mg in MeOH	1	35—40	60
NaBH <sub>4</sub> in Dioxan	46	40	56
NaBH <sub>4</sub> in Dioxan	46	60	49
LiAlH <sub>4</sub> in Äther	3	10—20	26
LiAlH <sub>4</sub> in Äther	11	35	0

Bei durchgreifender Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> tritt vollständige Desulfurierung von **2** ein, und man erhält ein Gemisch zweier stellungsisomerer Diamine:



Der Imidazolidin-Ring wird also reaktiv aufgesprengt, und zwar zwischen den Positionen 1 und 2 bzw. zwischen 2 und 3. Die Trennung des Isomerengemisches erfolgte gaschromatographisch. Zu Vergleichs-



<sup>15</sup> F. Asinger, M. Thiel, G. Peschel und K. H. Meinicke, Ann. Chem. **619**, 145 (1958).

zwecken wurde das Diamin **14** auf einem unabhängigen Wege synthetisiert: Nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift von *Luten jr.*<sup>16</sup> ließ sich mittels *Strecker*-Synthese das Aminonitril **16** darstellen, das mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Diamin **14** reduziert werden konnte.

Die Identität beider Diamine ließ sich durch Vergleich der physikalischen Daten, der IR-Spektren sowie der gaschromatographischen Retentionszeiten sicherstellen.

Wir danken Frau OBERINGENIEUR Dr. rer. nat. *Elisabeth Bendel* für die Ausführung der analytischen Arbeiten.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sei für die Gewährung von finanziellen Mitteln gedankt.

### Experimenteller Teil

#### *Kupfer(II)-salz des 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-mercapto-2H-imidazols*

Zur Lösung von 14,6 g (55 mMol) **2** in 500 ml 0,0275*n*-NaOH tropft man unter Rühren bei ca. 60° eine Lösung von 6,25 g (25 mMol)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 80 ml Wasser, erwärmt 15 Min. auf 80°, läßt abkühlen und saugt den gelben Niederschlag ab. Nach Waschen mit dest. Wasser wird mit 150 ml *MeOH* digeriert, abgesaugt und nach nochmaligem Waschen mit *MeOH* i. Vak. über KOH getrocknet. Ausb. 13,6 g (92% d. Th.) gelb bis orange gefärbtes  $\text{Cu(2)}$ -salz. Zers.-Punkt: ca. 315°C.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cu}$ . Ber. C 64,68, H 4,41, N 9,43, S 10,79, Cu 10,69.  
Gef. C 63,48, H 4,37, N 9,20, S 10,44, Cu 10,71.

#### *Cadmiumsatz des 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-mercapto-2H-imidazols*

Zur siedenden Lösung von 6,7 g (25 mMol) **2** in 300 ml 0,013*n*-NaOH gibt man eine Lösung von 1,8 g (10 mMol)  $\text{CdCl}_2$  in 50 ml Wasser und läßt abkühlen. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Ausb. 5,5 g (86% d. Th.). Das farblose Rohprodukt wird aus einem Gemisch von 200 ml Petroläther (*PA*, 60–80°) und 70 ml Benzol umkristallisiert. Die nach 3 Tagen bei –10° ausgefallenen Kristalle wiegen 3,1 g (48% d. Th.), Schmp. 187–189°. Das Produkt altert beim Aufbewahren und ist dann kaum noch in Benzol löslich.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2\text{Cd}$ . Ber. C 59,76, H 4,08, N 8,71, S 9,97, Cd 17,48.  
Gef. C 59,77, H 4,35, N 8,66, S 9,82, Cd 17,47.

#### *Kupfer(I)-chlorid-komplex [Cu(2)<sub>2</sub>]Cl (3)*

##### *a) Darstellung aus dem Kupfer(II)-salz von 2*

Unter kräftigem Rühren läßt man eine Lösung von 3,5 ml konz. HCl in 60 ml *i-PrOH*, die 5,9 g (10 mMol) des  $\text{Cu(2)}$ -salzes von **2** aufgeschlämmt enthält, 4 Stdn. unter Rückfluß sieden. Nach dem Abkühlen ausgefallene rote Substanz wird abgesaugt, mit *i-PrOH*, Wasser und wieder mit *i-PrOH* gewaschen und bei 120° getrocknet. Man löst die rote Substanz in 250 ml

<sup>16</sup> D. B. *Luten jr.*, J. org. Chemistry **3**, 588 (1939).



Benzol, filtriert, engt die Lösung auf 20 ml ein und gibt 150 ml *i*-PrOH zu. Nach 5 Tagen erhält man 4,7 g (93% d. Th.) **3** vom Schmp. 195—196°. Umkristallisieren aus 120 ml *n*-BuOH liefert 3,3 g (65% d. Th.) analysenreines Produkt vom Schmp. 198—199°.

$C_{32}H_{28}N_4S_2CuCl$ . Ber. Cu 10,06. Gef. Cu 9,87.

b) *Darstellung aus 2 und CuCl<sub>2</sub>*

Die Lösung von 13,3 g (50 mMol) **2** in 300 ml Benzol wird 10 Stdn. mit 4,26 g (25 mMol)  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  gerührt, dann 3mal mit je 200 ml Wasser gewaschen, i. Vak. auf ca. 40 ml eingengt und in 350 ml *i*-PrOH eingegossen. Nach 24 Stdn. erhält man 10,4 g (82% d. Th.) **3**, Schmp. 199°, nach Umkristallisieren aus 300 ml *n*-BuOH 6,9 g (55% d. Th.) analysenreines Produkt vom Schmp. 198—199°. Mischschmp. mit einer nach a) dargestellten Probe: 197—198°.

$C_{32}H_{28}N_4S_2CuCl$  (631,7).

Ber. C 60,84, H 4,47, N 8,87, S 10,15, Cl 5,61, Cu 10,06.  
Gef. C 60,61, H 4,21, N 9,05, S 10,26, Cl 5,57, Cu 9,90.  
Molgew. 629 (Benzol)

*Kupfer(I)-salz des 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-mercapto-2H-imidazols durch alkalische Behandlung des Cu(I)-chloridkomplexes 3*

Eine Lösung von 6,3 g (10 mMol) **3** in 300 ml Benzol wird mit 100 ml 2*n*-NaOH 30 Min. intensiv gerührt, wobei die benzol. Phase gelb wird. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt, mit 50 ml Benzol durchgeschüttelt und dann mit 2*n*-HCl angesäuert. Das nach einem Tag abgeschiedene **2** wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Man erhält 2,1 g (79% d. Th.) kristallines **2**, Schmp. 179—180°; Mischschmp. mit authent. Material: 179—180°. Die benzol. Phase wird mit dem Waschbenzol vereinigt, 3mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand gibt man 100 ml MeOH, erhitzt zum Sieden und saugt nach dem Abkühlen ab. Man digeriert in 10 ml warmem Benzol, saugt kalt ab, wäscht mit MeOH und trocknet bei 120°. Ausb. 3,1 g (94% d. Th.) gelbes Cu(I)-salz von **2**, Zers. 315—320°.

$C_{16}H_{13}N_2SCu$ . Ber. C 58,43, H 3,98, N 8,52, S 9,75, Cu 19,32.  
Gef. C 58,50, H 4,05, N 8,31, S 9,50, Cu 19,38.

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-phenacylmercapto-2H-imidazol (17)*

26,6 g (0,1 Mol) **2** und 19,9 g (0,1 Mol)  $\omega$ -Bromacetophenon werden in 200 ml siedendem Benzol gelöst. Die nach einer Woche ausgefallenen Kristalle werden mit wenig Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Schmp. 101—103°. Das rohe Hydrobromid wird mit einer Lösung von 15,9 g (0,15 Mol)  $Na_2CO_3$  in 250 ml Wasser gut verrührt. Man saugt nach einem Tag ab, wäscht die Kristalle gründlich mit Wasser und trocknet i. Vak. über  $CaCl_2$ . Umkristallisieren aus 150 ml *i*-PrOH liefert 25,1 g (65% d. Th.) hellgelbes, krist. **17**, Schmp. 109°.

$C_{24}H_{20}N_2OS$  (384,5). Ber. C 74,97, H 5,24, N 7,29, S 8,34.  
Gef. C 75,09, H 5,28, N 7,05, S 8,45.  
Molgew. 377 (Benzol)

*Oxydation von 17 zum Imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (4)*

3,8 g (10 mMol) **17** in 100 ml Aceton werden unter Rühren mit 6,3 g (40 mMol) feingepulv.  $\text{KMnO}_4$  in kleinen Portionen versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 4 Stdn. gerührt, dann das Reaktionsprodukt in 500 ml Wasser gegossen, mit 2*n*- $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Oxalsäurelösung versetzt, bis sich der braune Niederschlag aufgelöst hat. Man schüttelt mit Äther aus, engt die äther. Lösung auf ca. 5 ml ein, gibt 20 ml Cyclohexan zu und saugt nach einer Woche die gebildeten Kristalle ab. Umkristallisieren aus 8 ml *i*-PrOH liefert 0,80 g (32% d. Th.) **4** vom Schmp. 146—147°. Mischschmp. mit authent. Material<sup>4</sup>: 147°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 76,78, H 5,64, N 11,19.  
Gef. C 76,68, H 5,75, N 11,16.

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-(2'-diäthylamino-äthyl)-mercapto-2H-imidazol (5)*

In einer aus 2,3 g (0,1 g-Atom) Na und 150 ml absol. MeOH bereiteten Natriummethylatlösung löst man 13,3 g (50 mMol) **2** auf und fügt unter Rühren 8,6 g (50 mMol) Diäthylamin-äthylechlorid-hydrochlorid hinzu, rührt noch eine Stde., läßt 24 Stdn. stehen und gibt dann 500 ml Wasser zu. Die Lösung wird 2mal mit je 150 ml Äther extrahiert, die äther. Phase 2mal mit je 100 ml 2*n*-NaOH, dann mit 100 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers werden durch Destillation 10,2 g (56% d. Th.) **5** als orangegelbes Öl vom Sdp.<sub>0,08</sub> 183—184,5° gewonnen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}$  (365,5). Ber. C 72,28, H 7,45, N 11,50, S 8,77.  
Gef. C 72,32, H 7,26, N 11,18, S 8,87.  
Molgew. 378 (Benzol)

## Oxydationsreaktionen

*Bis-(2-Methyl-2,4-diphenyl-2H-imidazolyl)-disulfid (6)*

120 g (0,45 Mol) **2** und 45 g (0,54 Mol)  $\text{NaHCO}_3$  werden in 800 ml MeOH aufgeschlämmt. Man gibt unter kräftigem Rühren 63,5 g (0,25 Mol) Jod hinzu, erhitzt 75 Min. zum Sieden, läßt abkühlen und saugt das farblose Kristallgemisch ab. Die anorganischen Salze werden durch Digerieren mit Wasser und Zugabe von Essigsäure (bis zur Neutralisation) herausgelöst, das zurückbleibende Disulfid abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über  $\text{CaCl}_2$ , dann über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet. Man erhält 108 g (90% d. Th.) farbloses, pulveriges **6** vom Schmp. 159—160°. Umkristallisieren aus *i*-PrOH liefert ein analysenreines Präparat vom Schmp. 163—164°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2$  (530,7). Ber. C 72,42, H 4,94, N 10,56, S 12,08.  
Gef. C 72,28, H 5,14, N 10,68, S 11,92.  
Molgew. 516 (Benzol)

*2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5)-S-oxid (7)*

53,3 g (0,2 Mol) **2** in 800 ml MeOH werden mit 40 g 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt und 24 Stdn. gerührt. Man saugt die gelben Kristalle ab, wäscht sie mit MeOH und trocknet i. Vak.; Ausb. 53 g (94% d. Th.) **7** vom Schmp. 144—145°.

Durch Umkristallisieren aus *i*-PrOH (langes Erhitzen vermeiden) erhält man analysenreines **7**, Schmp. 145—146° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_2OS$  (282,4). Ber. C 68,06, H 5,00, N 9,92, S 11,36.  
Gef. C 67,90, H 4,86, N 10,12, S 11,56.  
Molgew. 316 (Benzol)

#### Thermische Zersetzung von **7**

5,6 g (20 mMol) **7** werden in einem weiten Reagenrohr 20 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Abkühlen löst man die hellbraune, durchsichtige Masse in 50 ml Benzol, schüttelt die Lösung einmal mit 20 ml, dann mit 10 ml  $NH_4SH$ -Lösung, extrahiert die wäßrige Schicht mit 50 ml Benzol und wäscht die vereinigten Benzol-Extrakte 4mal mit je 50 ml Wasser. Man verdampft das wasserhaltige Lösungsmittel, gibt 40 ml trocknes Benzol zu und chromatographiert an einer 105cm- $Al_2O_3$ -Säule (415 g  $Al_2O_3$  „Giulini“, Akt.-Stufe I, in trockenem Benzol). Zum Eluieren werden verwendet: 550 ml *P* $\ddot{A}$  (60—80°), 1,5 l Benzol und schließlich 750 ml Methanol. Das Eluat wird in folgende Fraktionen eingeteilt:

1. 900 ml (*P* $\ddot{A}$ —Benzol)
2. 1000 ml (Benzol)
3. 410 ml (Benzol)
4. 500 ml (Methanol)

Frakt. 1: enthält in Spuren elementaren Schwefel.

Frakt. 2: Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft. Zum Rückstand gibt man 30 ml Methanol. Nach einem Tag werden 1,54 g schwach gelbliche Kristalle abgesaugt; Schmp. 149—165°. Umkristallisieren aus 400 ml *MeOH* liefert 0,62 g (12% d. Th.) Bis-(2-methyl-2,4-diphenyl-2*H*-imidazol-5-yl)-sulfid (**8**, Schmp. 178—179°).

$C_{32}H_{26}N_4S$  (498,6). Ber. C 77,08, H 5,25, N 11,24, S 6,33.  
Gef. C 77,24, H 5,32, N 11,05, S 6,38.  
Molgew. 506 (Benzol)

Frakt. 3: wird verworfen.

Frakt. 4: Nach Abdestillieren des Lösungsmittels behandelt man den Rückstand mit 125 ml siedendem (*i*-Pr) $_2O$ , läßt abkühlen und saugt die ungelöste, gelbe harzige Masse ab. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus einem Gemisch von 70 ml *MeOH* und 30 ml Wasser umkristallisiert. Man erhält 1,1 g (22% d. Th.) **4** vom Schmp. 145—146° (nach <sup>4</sup>: 147°). Mischschmp. mit authent. Material: 146—147°.

$C_{16}H_{14}N_2O$ . Ber. C 76,78, H 5,64. Gef. C 76,47, H 5,68.

#### Umsetzung von **7** mit Acetylchlorid in Pyridin

Man löst 5,6 g (20 mMol) **7** in 100 ml Pyridin und tropft unter Rühren innerhalb 30 Min. 3,1 g (40 mMol) Acetylchlorid zu, wobei die Temp. nicht über 30° steigen soll. Das Reaktionsgemisch wird in 800 ml Wasser gegossen. Die nach 24 Stdn. ausgefallenen Kristalle werden i. Vak. getrocknet, mit 80 ml sied. *MeOH* behandelt, schließlich aus 120 ml *i*-PrOH— $CHCl_3$ -Gemisch (9 : 1 Vol.) umkristallisiert. Ausb.: 2,6 g (49% d. Th.) Disulfid **6** vom Schmp. 160—161°.

$C_{32}H_{26}N_4S_2$ . Ber. C 72,42, H 4,94, S 12,08.  
Gef. C 72,07, H 4,87, S 12,02.

Die methanol. Lösung (80 ml, s. o.) wird eingedampft, der Rückstand mit 30 ml sied. *PA* (60—80°) behandelt. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus 6 ml *MeOH* umkristallisiert. Ausb.: 280 mg (5% d. Th.) **2**, Schmp. 177—178°. Mischschmp. mit authent. Material: 179—180°.

*Disulfid 6 durch Peressigsäurebehandlung von 2*

In einem Gemisch aus 150 ml Pyridin und 10,2 g (10 mMol)  $Ac_2O$  tropft man unter Rühren 5 g 30proz.  $H_2O_2$ . Diese Lösung wird nun unter Rühren mit einer Lösung von 13,3 g (50 mMol) **2** in 100 ml Pyridin versetzt. Die Temp. steigt innerhalb 30 Min. auf etwa 40°. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser, saugt die nach 24 Stdn. abgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. Das Produkt wird dann mit sied. *MeOH* (100 ml) behandelt und schließlich aus 240 ml *i-PrOH*— $CHCl_3$ -Gemisch (4:1 Vol.) umkristallisiert. Ausb.: 9,6 g (72% d. Th.) **6**, Schmp. 163—164°. Mischschmp. mit authent. Material: 163°.

$C_{32}H_{26}N_4S_2$ . Ber. C 72,42, H 4,94. Gef. C 72,45, H 4,74.

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-chlor-2H-imidazol (10)*

*a) aus dem Disulfid 6 und  $SO_2Cl_2$*

42,4 g (80 mMol) Disulfid **6** werden in 400 ml wasserfr. Benzol so weit wie möglich gelöst. Nach Zugabe von 27 g (20 mMol) Sulfurylchlorid erwärmt man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad, wobei bei etwa 60° lebhafte  $SO_2$ -Entwicklung einsetzt. Man hält die Temp. nun etwa 90 Min. auf 60—65°, weitere 60 Min. auf 65—70°, eine Stde. bei 70° und kocht schließlich 45 Min. unter Rückfluß. Danach werden Benzol und überschüss.  $SO_2Cl_2$  i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand, ein rotes Öl vermischt mit etwas elementarem Schwefel, wird der Destillation unterworfen, wobei zwischen 146 und 148°/0,2 Torr 36,3 g (85% d. Th.) rohes **10** als gelbliches Öl übergehen. Erneute Vakuumdestillation liefert ein analysenreines Produkt. Alle Destillationen sind unter  $N_2$  durchzuführen! Ausb. 30,2 g (70% d. Th.) reines **10** vom Sdp.<sub>0,1</sub> 132—133°,  $n_D^{20}$ : 1,6032. Das Produkt kristallisiert nach einigen Tagen zu farblosen Nadeln vom Schmp. 41°.

*b) aus 2 und  $SO_2Cl_2$*

Zu einer intensiv gerührten Aufschlämmung von 28 g (0,5 Mol) CaO in 100 ml trockn. Benzol gibt man 66,6 g (0,25 Mol) **2** und erwärmt langsam auf ca. 50°. Gleichzeitig werden innerhalb einer halben Stunde 67,5 g (0,5 Mol) Sulfurylchlorid zugetropft. Anschließend wird 2 Stdn. auf 50° gehalten, dann abgekühlt und von CaO und ausgeschiedenem Schwefel abgesaugt. Zur Vermeidung von Zersetzung wird das Lösungsmittel sofort abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Man erhält 64 g (95% d. Th.) rohes **10** vom Sdp.<sub>1,5</sub> 186—188°. Rektifizieren über eine 20cm-*Vigreux*-Kolonne liefert 56 g (83% d. Th.) reines **10**, Sdp.<sub>0,35</sub> 156°;  $n_D^{20} = 1,6032$ . Das Produkt kristallisiert nach längerem Stehen; Schmp. 41°.

*Umsetzungen des zyklischen Imidchlorides 2-Methyl-2,4-diphenyl-2-chlor-2H-imidazol (10) mit nucleophilen Agentien*

*Umsetzung von 10 mit NaOH zum Imidazolin- $\Delta^3$ -on-(5) (4)*

2,7 g (10 mMol) **10** werden mit 50 ml 2*n*-NaOH versetzt. Nach 3 Tagen werden 2,4 g (96% d. Th.) farblose Kristalle von **4** gewonnen, welche nach

Waschen mit Wasser und Trocknen bei 146—147° schmelzen. Mischschmp. mit authent. Material: 147°.

$C_{16}H_{14}N_2O$ . Ber. C 76,78, H 5,64. Gef. C 76,64, H 5,46.

*Umsetzung von 10 mit NaOCH<sub>3</sub> zum 5-Methoxy-2H-imidazol (12)*

Zu einer Lösung von 0,92 g (0,04 g-At.) Na in 70 ml absol. Methanol tropft man innerhalb 20 Min. unter Rühren eine Lösung von 10,8 g (40 mMol) **10** in 40 ml absol. Methanol, rührt eine weitere Stde. und läßt 24 Stdn. stehen. Nach Abfiltrieren des NaCl und Vertreiben des Lösungsmittels werden durch Destillation 5,5 g (52% d. Th.) 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-methoxy-2H-imidazol (**12**) als farbloses Öl vom Sdp.<sub>0,2</sub> 150—151,5° gewonnen. **12** erstarrt nach einigen Wochen zu farblosen Kristallen, Schmp. 33—34° (nach <sup>4</sup>: Schmp. 34°). Das IR-Spektrum ist mit dem eines authent. Produktes<sup>4</sup> identisch.

$C_{17}H_{16}N_2O$ . Ber. C 77,25, H 6,10. Gef. C 77,19, H 5,90.

*Umsetzung von 2-Methyl-2,4-diphenyl-5-chlor-2H-imidazol (10) mit verschiedenen Aminen zu 5-Alkylamino- (bzw. 5-Arylamino-) 2H-imidazolen (11a—f)*

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-n-propylamino-2H-imidazol (11a)*

16,1 g (60 mMol) **10** und 29,6 g (0,5 Mol) n-Propylamin in 100 ml n-Heptan werden 5 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Man destilliert Lösungsmittel und überschüssiges Amin ab und kristallisiert den Rückstand aus P $\ddot{A}$  um. Ausb. 16,8 g (97% d. Th.) **11a**, Schmp. 100°.

$C_{19}H_{21}N_3$  (291,4). Ber. C 78,32, H 7,26, N 14,42.  
Gef. C 78,09, H 7,17, N 14,51.  
Molgew. 289 (Benzol)

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-dimethylamino-2H-imidazol (11b)*

In Analogie zur Darstellung von **11a** werden 16,1 g (60 mMol) **10** und 57 g (ca. 0,5 Mol) einer etwa 40proz. wäßrigen Dimethylaminlösung in 100 ml n-Heptan 5 Stdn. umgesetzt. Ausb. 8,34 g (50% d. Th.) **11b** vom Schmp. 47° (P $\ddot{A}$ ). Das Produkt läßt sich auch destillativ reinigen: Sdp.<sub>0,5</sub>: 176—178°.

$C_{18}H_{19}N_3$  (277,4). Ber. C 77,94, H 6,91, N 15,15.  
Gef. C 77,90, H 6,89, N 15,43.  
Molgew. 268 (Benzol)

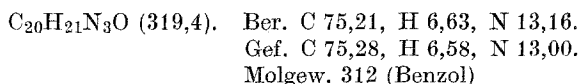
*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-piperidino-2H-imidazol (11c)*

2,7 g (10 mMol) **10** werden in 8,5 g (0,1 Mol) Piperidin unter schwachem Erwärmen gelöst. Das Gemisch erstarrt bald zu einem festen Kristallbrei. Nach 20 Stdn. gibt man 50 ml Wasser zu, saugt nach weiteren 8 Stdn. ab, wäscht die Kristalle mehrmals mit Wasser und trocknet i. Vak. über CaCl<sub>2</sub>. Ausb. 3,2 g (100% d. Th.) **11c**. Aus P $\ddot{A}$  umkristallisiert, schmilzt das Produkt bei 102°.

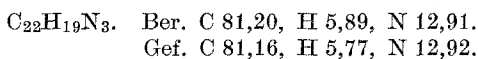
$C_{21}H_{23}N_3$ . Ber. C 79,46, H 7,30, N 13,24.  
Gef. C 79,45, H 7,18, N 13,28.

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-morpholino-2H-imidazol (11d)*

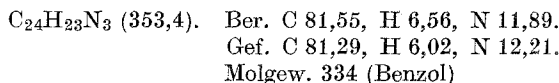
16,1 g (60 mMol) **10**, 42,5 g (0,5 Mol) Morpholin und 100 ml n-Heptan werden 5 Stdn. auf Rückflußtemp. gehalten und, wie für **11a** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 17,4 g (91% d. Th.), Schmp. 96° (P $\ddot{A}$ ).

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-anilino-2H-imidazol (11e)*

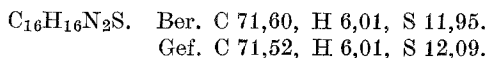
16,1 g (60 mMol) **10**, 16,7 g (0,18 Mol) Anilin und 100 ml Ligroin (Sdeber. 110—140°) werden 3,5 Stdn. auf Rückflußtemp. gehalten und, wie für **11a** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 18,4 g (95% d. Th.) **11e**, Schmp. 105—107°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Cyclohexan: Schmp. 109—111°.

*2-Methyl-2,4-diphenyl-5-(2'-methyl-anilino)-2H-imidazol (11f)*

16,1 g (60 mMol) **10**, 19,3 g (0,18 Mol) o-Toluidin und 100 ml Ligroin werden 5 Stdn. auf Rückflußtemp. gehalten und, wie für **11a** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 16,6 g (78% d. Th.) **11f** vom Schmp. 136—137°. Nochmaliges Umkristallisieren aus *i*-PrOH bringt den Schmp. auf 137—138°.

Reduktionsversuche an **2***Reduktion von 2 zum Imidazolidin-thion-(5) (13)**a) mit NaBH<sub>4</sub> in Dioxan bei 40°*

Zu einer Aufschlammung von 5,7 g (0,15 Mol) NaBH<sub>4</sub> in 40 ml Dioxan gibt man eine Lösung von 13,3 g (50 mMol) **2** in 100 ml Dioxan und rührt 45 Stdn. bei 40°. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt. Mittels HCl wird auf p<sub>H</sub> 7 eingestellt, wobei H<sub>2</sub>S frei wird. Nach 2 Tagen werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Umkristallisieren aus Benzol liefert 7,5 g (56% d. Th.) farbloses, kristallines Imidazolidin-thion-(5) vom Schmp. 141—142°. Mischschmp. mit authent. Material<sup>17</sup>: 142°.

*b) mit Mg in Methanol*

13,3 g (50 mMol) **2** und 3,6 g (0,15 g-Atom) Mg-Späne in 200 ml Methanol werden 1 Stde. auf 35—40° erwärmt. Man filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab, gibt zum Rückstand 150 ml Wasser und stellt mit Eisessig auf p<sub>H</sub> 6 ein, wobei H<sub>2</sub>S frei wird. Aufarbeitung wie unter a), Ausb. 8,0 g (60% d. Th.) farbloses, krist. Imidazolidin-thion-(5) vom Schmp. 141—142°. Mischschmp. mit Produkt von a): 141—142°.

<sup>17</sup> H. Meisel, Dissertation T. H. Aachen (1963); Veröffentlichung in Vorbereitung.

Durchgreifende Reduktion von **2** zum Diamin-Gemisch  
(**14** und **15**)

Zu einer Suspension von 15,2 g (0,4 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 450 ml absol. Äther gibt man innerhalb 30 Min. unter Außenkühlung und Rühren 26,6 g (0,1 Mol) **2** in kleinen Portionen zu, so daß die Temp. unter  $10^\circ$  bleibt. Anschließend wird 11 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Überschüss.  $\text{LiAlH}_4$  wird durch Zutropfen von 50 ml Essigester bei  $0^\circ$  zersetzt und schließlich unter kräftigem Rühren eine Lösung von 100 g K—Na-Tartrat in 300 ml Wasser zugeotropft. Die wäßrige Phase wird 2mal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und dann 3mal mit je 100 ml *n*-HCl extrahiert. Der salzsaure Extrakt wird mit 50 ml Äther ausgewaschen, dann mit 2*n*-NaOH alkalisch gemacht, wobei sich ein Öl abscheidet. Man nimmt es in Äther auf, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , anschließend mit festem NaOH, destilliert den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Destillation (unter  $\text{N}_2$ ). Es resultieren 17,1 g (71% d. Th.) eines farblosen, öligen Gemisches der Diamine **14** und **15** vom Sdp.<sub>0,2</sub>  $144,5\text{—}145,5^\circ$ ;  $n_D^{20}$ : 1,5668.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (240,3). Ber. C 79,96, H 8,39, N 11,65.  
Gef. C 79,90, H 8,26, N 11,80.  
Molgew. 251 (Benzol)

Das *Dihydrochlorid* erhält man mit 84% Ausb., indem man in die Lösung von 2,4 g (10 mMol) Diamin-Gemisch in 30 ml Äther und 30 ml *i*-PrOH HCl einleitet. Schmp.  $255\text{—}257^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 61,34, H 7,08, N 8,94, Cl 22,64.  
Gef. C 61,51, H 7,35, N 8,74, Cl 22,46.

*1-( $\alpha$ -Phenyläthyl)-amino-1-phenyl-2-amino-äthan* (**14**)

a) *Phenyl-( $\alpha$ -phenyl-äthylamino)-acetonitril* [**16** (vgl. <sup>16</sup>)]

Zur Lösung aus 26,5 g (0,25 Mol) Benzaldehyd und 27,4 g (0,263 Mol)  $\text{NaHSO}_3$  in 700 ml Wasser gibt man unter Rühren 30,2 g (0,25 Mol)  $\alpha$ -Phenyläthylamin, erwärmt auf  $60^\circ$ , läßt eine gesätt. wäßrige Lösung von 30 g (0,46 Mol) KCN zufließen und rührt 2 Stdn. Das ölige  $\alpha$ -Aminonitril wird durch 3maliges Extrahieren mit je 150 ml Benzol abgetrennt. Man wäscht die Benzolphase mit wenig Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , vertreibt das Lösungsmittel und erhitzt zur Entfernung nicht umgesetzter Anteile Amin und Benzaldehyd bei 0,2 Torr kurzzeitig auf  $160^\circ$ . Als Rückstand bleiben 47,6 g (81% d. Th.) **16** (gelbl. Öl).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. C 81,32, H 6,83, N 11,85.  
Gef. C 81,22, H 6,80, N 12,07.

b) *1-( $\alpha$ -Phenyläthyl)-amino-1-phenyl-2-amino-äthan* (**14**)

In einem 2 l-Vierhalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer) werden 19 g (0,5 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 350 ml absol. Äther suspendiert. Man umgibt die Apparatur mit einem Eisbad, läßt bei  $5\text{—}8^\circ$  eine Lösung des  $\alpha$ -Aminonitrils in 200 ml absol. Äther innerhalb einer Stde. unter Rühren zutropfen und rührt weitere 3 Stdn. ohne Kühlung. Überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  wird durch Zutropfen von 60 ml Essigester bei  $0^\circ$  zersetzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 100 g K—Na-Tartrat in 200 ml Wasser trennt man die wäßr. Phase ab, schüttelt sie 2mal mit je 100 ml Äther, wäscht die äther. Lösung mit 50 ml Wasser und trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , anschließend

mit festem NaOH. Nach Abdampfen des Äthers wird im Vakuum unter  $N_2$  über eine 40cm-Vakuummantel-*Vigreux*-Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 5 destilliert. Zunächst geht ein Vorlauf (12,7 g) im Siedebereich 111—131°/0,15 Torr über. Das Diamin wird als Fraktion vom Sdp.<sub>0,15</sub> 131—132°,  $n_D^{20}$ : 1,5676, isoliert. Ausb.: 15,4 g (26% d. Th., bez. auf Benzaldehyd, 32% d. Th. bez. auf das  $\alpha$ -Aminonitril **16**).

$C_{16}H_{20}N_2$  (240,3). Ber. C 79,96, H 8,39, N 11,65.  
Gef. C 80,00, H 8,44, N 11,59.  
Molgew. 237 (Benzol)

Das *Di-phenylcarbamoyl-derivat* von **14** erhält man in 50% Ausb., wenn man 2,4 g (10 mMol) **14** in 13 ml Benzol mit einer Lösung von 2,4 g (20 mMol) Phenylisocyanat in 30 ml Benzol versetzt und 2 Stdn. auf 45° erwärmt. Farblose Kristalle, Schmp. 171—172°.

$C_{30}H_{30}N_4O_2$ . Ber. C 75,28, H 6,31, N 11,71.  
Gef. C 75,48, H 6,37, N 11,80.