

Zum Reaktionsverhalten der Imidazolidin-thione-(4)

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 59. Mitt.¹)

Von

F. Asinger, W. Schäfer, H. Kersten², H. Meisel³ und A. Saus

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 29. März 1967)

Imidazolidin-thione-(4) setzen sich mit H_2O_2 in Methylalkohol oder in basischem Milieu mit sehr guten Ausbeuten zu Imidazolidin-onen-(4) um. Einige bisher unbekannte Verbindungen dieses Typs werden beschrieben. Am Beispiel des 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) bzw. -on-(4) wird gezeigt, daß bei durchgreifender Reduktion mit $LiAlH_4$ das einheitliche, durch Ringsprengung zwischen Position 1 und 2 bedingte 1-[N-Isopropyl]-2.2-dimethyläthylendiamin entsteht. Die Struktur diesesamins wird bewiesen. 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) bildet mit anorganischen Silber-, Kupfer- und Cadmiumsalzen die entsprechenden Imidazolin-(3)-mercaptide-(4).

Durch Austauschreaktion mit Carbonylverbindungen lassen sich die Substituenten der Imidazolidin-thione-(4) in 2-Stellung gegen andere Substituenten austauschen.

Imidazolidine-thiones-(4) react with H_2O_2 in methyl alcohol or in basic solution to give the corresponding imidazolin-ones-(4) in very good yields. Some new chemical compounds of that type are described. On reduction of 2.2.5.5-tetramethylimidazolidin-thione-(4) and -one-(4), as examples, with $LiAlH_4$ only 1-[N-isopropyl]-2.2-dimethylethylendiamine is formed, demonstrating that the heterocyclic ring is cleaved between the positions 1 and 2. The structure of the open chain diamine is proved. With anorganic, water-soluble salts of Ag, Cu and Cd the corresponding imidazoline-(3)-mercaptides-(4) are formed.

By treating the imidazolidine-thiones-(4) with ketones or aldehydes the substituents on the C-(2)-position can be exchanged.

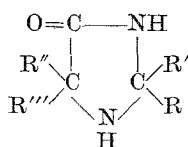
¹ 58. Mitt.: F. Asinger, W. Schäfer, H. Meisel, H. Kersten und A. Saus, Mh. Chem. **98**, 338 (1967).

² Hilde Kersten, Teil der Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1965.

³ H. Meisel, Teil der Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1963.

In der 58. Mitt.¹ dieser Reihe berichteten wir über die Synthese von Imidazolidin-thionen-(4) und deren Dehydrierung zu Imidazolin-(3)-thionen-(5). Im folgenden werden einige weitere Reaktionen der Imidazolidin-thione-(4) beschrieben.

Tabelle 1. Imidazolidin-one-(4) durch oxydativen Austausch der Thiono-Gruppe von Imidazolidin-thionen-(4) mit H₂O₂ in 2*n*-NaOH bei 45—50° (Verfahren a) bzw. KMnO₄ in Aceton bei 40—50° (Verfahren b)



Ausgangsmaterial -imidazolidin-thion-(4) (g)	Zugehöriges Imidazolidin-on-(4) (Ausb.. % d. Th.)	Summenformel	Schmp., °C (aus Isopropylalkohol)
2.2-Dimethyl-5-phenyl- (21)	1 ^a (94)	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O	176—177
2.2-Undecamethylen-5-phenyl- (33)	2 ^a (97)	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O	192—193
2-Methyl-2.5-diphenyl- (27)	3 ^a (95)	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O	158—159
2.2-Pentamethylen-5-phenyl- (25)	4 ^b (92)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	162—163
2.2.5.5-Dipentamethylen- (16)	5 ^a (96)	C ₇ H ₁₄ N ₂ O	214—215
2.2.5.5-Tetramethyl- (24)	6 ^a (93)	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O	165—166*

^a Hergestellt nach Verfahren a).

^b Hergestellt nach Verfahren b).

* Lit. Schmp. 169,5⁴, 5.

a) *Imidazolidin-one-(4) durch oxydativen Austausch der Thiono-Gruppe der Imidazolidin-thione-(4)*

Bei der Umsetzung mit 30proz. Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium oder in Methanol bilden Imidazolidin-thione-(4) in guten Ausbeuten Imidazolidin-one-(4). Die oxydative Austauschbarkeit des Schwefels gegen Sauerstoff wurde unabhängig von unseren Arbeiten von *Ferrini* und Mitarb.^{4, 5} am Beispiel des 2.2.5.5-Tetramethyl-imidazolidin-thion-(4)

⁴ Vgl. auch *P. G. Ferrini, J. Druey* und *A. Marzler*, Gazz. chim. ital. **93**, 181 (1963); Chem. Abstr. **59**, 6381 (1963).

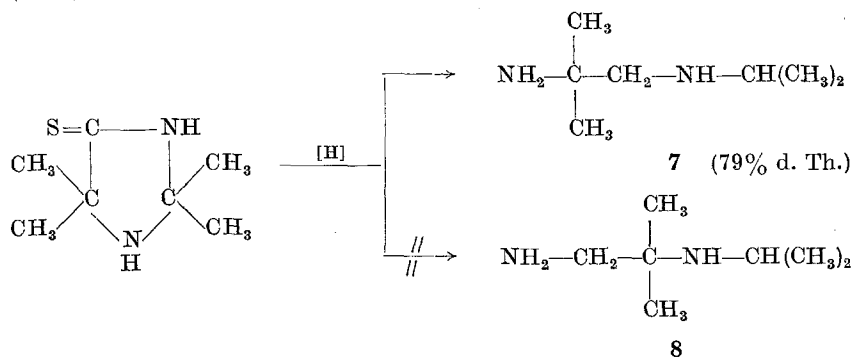
⁵ *P. G. Ferrini* und *A. Marzler*, Helv. chim. Acta **46**, 1207 (1963); Chem. Abstr. **59**, 8726 (1963).

aufgefunden. Der Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff kann auch mit Kaliumpermanganat in Aceton in Gegenwart von Natriumcarbonat durchgeführt werden; die dabei entstehenden Produkte sind jedoch nicht so rein wie bei den oben erwähnten Verfahren. Tab. 1 zeigt die von uns hergestellten Imidazolidin-one-(4).

b) Reduktion

Ferrini und Mitarb.⁴ versuchten vergeblich, bei der Reduktion von Imidazolidin-thionen-(4) zu faßbaren Produkten zu gelangen. Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Imidazolin-(3)-thionen-(5) fanden wir, daß die durchgreifende Reduktion mit Lithiumalanat in absol. Äther bei 5—10° C zu einem Gemisch zweier Diamine führt, die durch Ringspaltung zwischen den Positionen 1 und 2 bzw. 2 und 3 entstehen⁶.

Bei der Anwendung dieser Reduktionsbedingungen auf das 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) tritt hingegen ausschließlich Ringöffnung zwischen Position 1 und 2 ein, und unter Entschwefelung entsteht das einheitliche 1-[N-Isopropyl]-2.2-dimethyläthylendiamin (7) (Gl. 1).



Das durch reduktive Ringspaltung zwischen den Positionen 2 und 3 zu erwartende 1-[N-Isopropyl]-1.1-dimethyläthylendiamin (8) entsteht nicht. Dieses Ergebnis konnte durch Synthese der Diamine 7 bzw. 8 auf unabhängigem Wege und durch Vergleich der Siedepunkte, Brechungsindizes, IR-Spektren, Schmelz- und Mischschmelzpunkte der Diphenylcarbamoylderivate sowie auf gaschromatographischem Wege sichergestellt werden.

2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-on-(4) (6) reagiert wie das entsprechende Imidazolidin-thion-(4) ebenfalls ausschließlich zu 7 (Tab. 2).

Für die Synthese des bislang unbekanntes Diamins 7 gingen wir von dem ebenfalls unbekanntes α -Aminoisobuttersäureisopropylamid (9) aus.

⁶ F. Asinger, W. Schäfer, A. Wegerhoff und G. Kriebel, Mh. Chem. 97, 792 (1966).

Da das übliche Verfahren zur Darstellung von α -Aminosäureamiden⁷ im vorliegenden Falle versagte, gingen wir von dem rohen N-Carbonsäureanhydrid der α -Aminoisobuttersäure, dem 4.4-Dimethyloxazolidin-dion-(2.5) (sog. *Leuchsscher Körper*), aus, das wir in Anlehnung an eine Vorschrift von *Farthing*⁸ aus α -Aminoisobuttersäure und Phosgen in Dioxan bei 50° C erhielten; durch Umsetzung des *Leuchsschen Körpers* mit überschüssigem Isopropylamin wurde α -Aminoisobuttersäureisopropylamid (9) hergestellt, das ohne weitere Reinigung getrocknet und nach bekannten Verfahren⁹ mit überschüssigem LiAlH₄ in siedendem Äther zu 7 hydriert wurde.

Tabelle 2. Vergleich der charakteristischen Daten der durch Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethyl-imidazolidin-thion-(4) (Verfahren a) bzw. -on-(4) (Verfahren b) sowie durch Vergleichssynthese (Verfahren c) erhaltenen α,β -Diamine: 1-[N-Isopropyl]-2.2-dimethyläthylendiamin (7), 1-[N-Isopropyl]-1.1-dimethyläthylendiamin (8)

α,β -Diamin*	Verf.	Summenformel	Sdp., °C	n_D^{20}	Diphenylcarbamylderivat	
					Summenformel	Schmp., °C**
7	a	C ₇ H ₁₈ N ₂	144—146	1.4259	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₂	179.5
7	b	C ₇ H ₁₈ N ₂	144—146	1.4263	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₂	179.5
7	c	C ₇ H ₁₈ N ₂	144	1.4254	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₂	179.5
8	c	C ₇ H ₁₈ N ₂	154—156	1.4332	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₂	128.5

* Die durch Gaschromatographie ermittelten Retentionszeiten für das reine 7 aus Verfahren a—c wie auch für die Gemische von 7 nach Verfahren a—c waren gleich (15 Min.); die Retentionszeit für 8 betrug 19,5 Min. Die Trennung erfolgte mittels des Gaschromatographen 116-E-Perkin-Elmer; Leitfähigkeitsmeßzelle; Säule: 4 m V4A, 4,75 mm Innendurchmesser mit Silikonfett-Original-PE-Füllung; Säulentemp.: 143°; Einlaßtemp.: 200°; Trägergas: 2 atm. Helium.

** Aus Isopropylalkohol.

Das ebenfalls noch unbekannte 1-[N-Isopropyl]-1.1-dimethyläthylendiamin (8) stellten wir durch Reduktion von α -Isopropylaminoisobutyronitril (10) mit Lithiumaluminiumhydrid in Anlehnung an ein Verfahren von *Welwart*¹⁰ her. 10 entsteht in Analogie zu einem Verfahren von *Jacob-*

⁷ *Houben-Weyl*, Meth. org. Chemie, Bd. XI/2, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1958, S. 359.

⁸ *A. C. Farthing*, J. chem. Soc. [London] 1950, 3213.

⁹ *A. Uffer* und *E. Schlittler*, Helv. chim. Acta 31, 1397 (1948); vgl. auch *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*, J. Amer. chem. Soc. 69, 1197 (1947).

¹⁰ a) *Z. Welwart*, C. R. hebdom. Sé. Acad. Sci. 233, 1121 (1951), b) 238, 2536 (1954), c) 239, 1299 (1954), d) 245, 434 (1957).

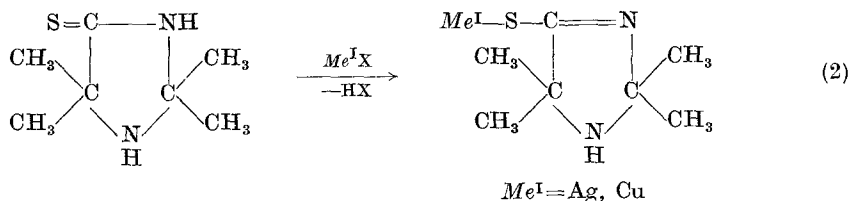
son¹¹ durch Kondensation von Acetoncyanhydrin mit Isopropylamin bei Raumtemperatur mit 85proz. Ausbeute.

c) Metallsalze

Imidazolidin-thione-(4) liegen im alkalischen Medium im Gleichgewicht mit der tautomeren Form des 4-Mercaptoimidazolin-(3) vor. Daher werden mit einwertigen und zweiwertigen Metallen z. T. recht stabile Metallsalze gebildet. Diese Art der Metallsalzbildung ist bereits von einer Reihe offenkettiger und semicyclischer Thionamide her bekannt¹². Gatewood und Johnson¹³ und Christian¹⁴ fanden bei der Umsetzung von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) mit HgO in alkohol. Lösung eine nicht näher beschriebene ätherlösliche Verbindung. Boucherle¹⁵ zeigte, daß diese Verbindung in wäßriger Suspension HgS abschied. In ähnlicher Weise kommt es nach Boucherle¹⁵ bei der Umsetzung von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) mit AgNO₃ oder CuSO₄ in ammoniakal. Medium zur Abscheidung der betreffenden Metallsulfide.

Wir fanden, daß man dennoch zu dem stabilen Silbersalz gelangt, wenn die wäßrige Suspension des 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thions-(4) mit der stöchiometrischen Menge Silbernitrat versetzt wird; das Imidazolidin-thion-(4) löst sich unter Salzbildung auf. Durch Zugabe von wäßrigem Ammoniak wird augenblicklich das grüngelbe 2.2.5.5-Tetramethylimidazolin-(3)-silbermercaptid-(4) (11) ausgefällt (Gl. 2). 11 kann bis 250° unzersetzt erhitzt werden; in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist 11 unlöslich.

Setzt man 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) in natronalkalischer Lösung mit Kupfersulfat in Gegenwart von Traubenzucker als Reduktionsmittel um, erhält man nahezu quantitativ das farblose 2.2.5.5-Tetramethylimidazolin-(3)-kupfer(I)-mercaptid-(4) (12). 12 läßt sich aus Isopropylalkohol umkristallisieren; es schmilzt bis 250° nicht.



Als Verbindungen zweiwertiger Metalle verwendeten wir Zinkchlorid, Quecksilberchlorid sowie Cadmiumchlorid. Das entsprechende Zink- bzw.

¹¹ R. A. Jacobson, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1996 (1945); vgl. auch: F. Tie-
mann, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 381 (1880); **14**, 1957, 1967, 1982 (1881).

¹² R. N. Hurd und G. De La Mater, Chem. Reviews **61**, 45 (1961).

¹³ E. Gatewood und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1422 (1928).

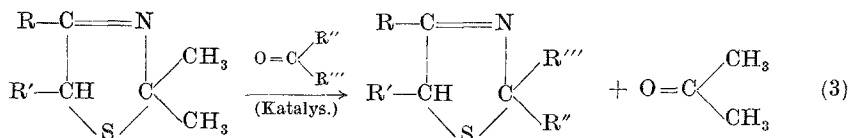
¹⁴ J. D. Christian, J. org. Chem. **22**, 396 (1957).

¹⁵ A. Boucherle, Thèse Doct. Sci., Lyon 1953.

Quecksilbersalz konnte nicht erhalten werden; mit Cadmiumchlorid entstand das in organischen Lösungsmitteln (Methanol, Isopropylalkohol) lösliche Bis-[2.2.5.5-tetramethyl-imidazolin-(3)]-cadmiummercaptid-(4) (13), das ebenfalls ohne Zersetzung auf 250° erhitzt werden kann.

d) Austauschreaktion mit Carbonylverbindungen

In einer früheren Veröffentlichung¹⁶ berichteten wir über eine Reaktion der Thiazoline-(3), die dadurch gekennzeichnet ist, daß die am C-(2)-Atom befindlichen Substituenten durch andere Substituenten ausgetauscht werden können (Gl. 3). Dabei diente Oxalsäure-Hydrat als Katalysator. Eine analoge Reaktion beschreiben Cook und Heilbron¹⁷ am Beispiel des 2.2-Dimethyl-4-carboxythiazolidins mit verschiedenen Oxokomponenten.



Wir haben diese Reaktion erstmals auf tetrasubstituierte Imidazolidin-thione-(4) übertragen. Wir fanden, daß sich vor allem die 2.2-Dimethyl-imidazolidin-thione-(4) mit verschiedenen Ketonen in guten Ausbeuten umsetzen lassen, indem man das betreffende Imidazolidin-thion-(4) zusammen mit der Oxokomponente in einem inerten Lösungsmittel (z. B. Toluol) in Gegenwart katalytischer Mengen konzentrierter Salzsäure erhitzt. Die Reaktion mit Benzaldehyd als Oxokomponente zeigt, daß diese Austauschreaktion auch mit Erfolg auf Aldehyde an Stelle von Ketonen übertragen werden kann: Man erhält so die auf direktem Wege nur schwer zugänglichen 2.5.5-trisubstituierten Imidazolidin-thione-(4)¹. Die Austauschreaktion verläuft besonders dann mit sehr guten Ausbeuten, wenn der Siedepunkt der abgespaltenen Oxokomponente gegenüber der neu eintretenden niedrig ist bzw. die Kondensationsfreudigkeit der eintretenden Oxokomponente diejenige der abgespaltenen weit übertrifft. Formaldehyd ließ sich nicht als Austauschkomponente verwenden. Die an verschiedenen Imidazolidin-thionen-(4) durchgeführten Austauschreaktionen zeigt Tab. 3.

Die Reaktion verläuft über die intermediäre saure Hydrolyse des Imidazolidin-thions-(4) zum α -Aminothionamid¹⁸ und dessen anschließende

¹⁶ F. Asinger und M. Thiel, *Angew. Chem.* **70**, 667 (1958).

¹⁷ A. H. Cook und J. M. Heilbron in „The Chemistry of Penicillin“ (H. T. Clarke, J. R. Johnson und Sir R. Robinson), Princeton (N. J.) 1949, S. 945.

¹⁸ Vgl. dazu 60. Mitt. dieser Reihe, *Mh. Chem.* **98**, 1843 (1967).

Tabelle 3. Austauschreaktion an 2,2-Dimethylimidazolidin-thionen-(4) (0,1 Mol) mit Oxokomponenten in Gegenwart von 10 ml konz. HCl in 200 ml Toluol bei Siedetemperatur

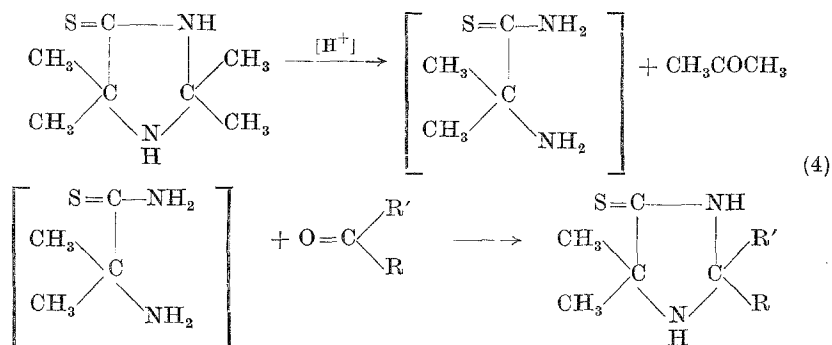
2,2-Dimethyl- imidazolidin-thion-(4) *	Oxoverbindung (Mol)	-imidazolidin-thion-(4) *	Schmp. °C (Isopro- pylalkohol)	Ausb., % d. Th.	Reaktions- dauer (Stun.)
-5,5-dimethyl-	Cyclohexanon (0,3)	2,2-Pentamethylen-5,5-dimethyl- C ₁₀ H ₁₈ N ₂ S (14)	181	88	2,5
-5,5-dimethyl-	Benzaldehyd (0,12)	2-Phenyl-5,5-dimethyl- C ₁₁ H ₁₄ N ₂ S (15)	143	91	2
-5,5-pentamethylen-	Cyclohexanon (0,3)	2,2,5,5-Dipentamethylen- C ₁₃ H ₂₂ N ₂ S (16)	228 **	51	4
-5,5-pentamethylen-	Benzaldehyd (0,12)	2-Phenyl-5,5-pentamethylen- C ₁₄ H ₁₈ O ₂ S (17)	151	58	4
-5-phenyl-	Cyclohexanon *** (0,3)	2,2-Pentamethylen-5-phenyl- C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S (18)	169—171	27	5
-5-phenyl-	Benzaldehyd (0,12)	2,5-Diphenyl- C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S (19)	135—136	22	6
-5-phenyl-	Cyclooctanon (0,12)	2,2-Cycloheptamethylen-5-phenyl- C ₁₆ H ₂₂ N ₂ S (20)	166—167	12	6

* Die CH-Bestimmung lieferte Werte, welche mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmen; bei den meisten Verbindungen wurde auch N und S bestimmt und richtig befunden.

** Aus Dioxan/Isopropylalkohol = 1:1 Vol.

*** In Dioxan an Stelle von Toluol.

erneute Kondensation mit der Oxo-Komponente zu dem in 2-Stellung unterschiedlich substituierten Imidazolidin-thion-(4) (Gl. 4)¹⁹.



Dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen schulden wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit Dank.

Frau Oberingenieurin Dr. *E. Bendel* danken wir für die Durchführung aller analytischen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Imidazolidin-one-(4)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Verfahren a) Durch Umsetzung mit H_2O_2

0,1 Mol Imidazolidin-thion-(4) wird in 500 ml Methylalkohol unter Zugabe von 150 ml 2*n*-NaOH, nötigenfalls unter Erwärmen, gelöst. In die eisgekühlte Lösung tropft man unter Umrühren die Lösung aus 72 ml 30proz. H_2O_2 in 150 ml Methanol innerhalb von etwa 2 Stdn. zu, läßt weitere 2 Stdn. bei Raumtemp. reagieren und neutralisiert dann mit verd. H_2SO_4 bis zum pH-Wert von 8–9. Der Methylalkohol wird abdestilliert und das Imidazolidinon-(4) in der Wärme mit 300 ml Isopropylalkohol extrahiert. Aus dem eingeeengten Extrakt kristallisiert das Imidazolidin-on-(4) zumeist in schmelzpunkt-reiner Form aus (Tab. 1).

Verfahren b): Durch Umsetzung mit KMnO_4

0,1 Mol Imidazolidin-thion-(4) in 300 ml Aceton wird zusammen mit 0,5 Mol pulv. KMnO_4 und 0,5 g Na_2CO_3 2 Stdn. bei 40–45°, dann 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch gießt man in 600 ml H_2O , säuert mit 2*n*- H_2SO_4 an und löst den Niederschlag mit 10proz. wäbr. Oxalsäure auf. Aus der mit wäbr. Na_2CO_3 -Lösung neutralisierten und dann eingeeengten Lösung kristallisiert das Imidazolidin-on-(4) aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhält man reines Produkt. Ausb. und Schmp. s. Tab. 1,

¹⁹ Vgl. auch¹, und zwar S. 345 ff.

Die Analysen (CH, N) ergaben Werte, welche mit den ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmen.

Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4)

15,2 g (0,4 Mol) LiAlH_4 werden in 300 ml absol. Äther aufgeschlämmt und bei 5—10° unter kräftigem Rühren portionsweise mit insgesamt 31,6 g (0,2 Mol) trockenem 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) versetzt. Anschließend rührt man 2 Stdn. bei Raumtemp., dann 20 Stdn. unter Rückfluß. Überschüssiges LiAlH_4 wird bei 10° unter intensivem Rühren durch Zugabe von 50 ml Essigester, schließlich von 50 ml Wasser zersetzt. Man fügt zum Reaktionsgemisch portionsweise unter Umrühren 50 g NaOH und dekantiert die äther. Phase ab. Der verbleibende wäßr. Kristallbrei wird noch dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte trocknet man über festem NaOH, trennt das Trockenmittel ab und begast die Lösung mit trockenem HCl; Ausb. 32 g (79% d. Th.) 1-[N-Isopropyl]-2,2-dimethyläthylendiaminhydrochlorid (Dihydrochlorid von 7), Schmp. 245° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 41,38, H 9,92, N 13,79, Cl 34,91.
Gef. C 41,68, H 9,86, N 13,92, Cl 34,74.

30,5 g (0,15 Mol) 7-Dihydrochlorid werden mit 50 ml Äther überschichtet und unter Eiskühlung bis zur stark alkal. Reaktion mit 50proz. NaOH versetzt. Die äther. Phase wird abdekantiert, der verbleibende Kristallbrei dreimal mit je 20 ml Äther extrahiert; die vereinigten Ätherextrakte trocknet man über festem NaOH. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man durch Destillation 16 g (83% d. Th. bezogen auf eingesetztes 7-Dihydrochlorid) 1-[N-Isopropyl]-2,2-dimethyläthylendiamin (7) vom Sdp. 144—146°. 7 ist farblos und hygroskopisch; n_D^{20} 1,4259.

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 64,56, H 13,93, N 21,51.
Gef. C 64,63, H 13,86, N 21,42.

Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-on-(4)

15,2 g (0,4 Mol) LiAlH_4 werden in 600 ml absol. Äther suspendiert und bei 0—5° unter Kühlung und Rühren portionsweise mit 28,4 g (0,2 Mol) 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-on-(4) versetzt. Nach 48stdg. Sieden unter Rückfluß wird, wie für die Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 18 g (44% d. Th.) 7-Dihydrochlorid. Aus 15,2 g (0,075 Mol) 7-Dihydrochlorid werden durch Freisetzen desamins mit Alkali (s. vorhergehende Vorschrift) 7 g (72% d. Th.) farbl. 7 vom Sdp. 144—146° erhalten; n_D^{20} 1,4263.

Das Diphenylcarbamoyl-Derivat von 7 schmilzt bei 179,5°; Mischschmp. mit dem nach der folgenden Vorschrift erhaltenen Produkt: 179,5°.

Diphenylcarbamoyl-Derivat von 7

2,6 g (0,02 Mol) 7 werden in 30 ml absol. Benzol gelöst und mit der Lösung von 4,76 g (0,04 Mol) Phenylisocyanat in 30 ml Benzol versetzt. Nach 2stdg. Erwärmen auf 40—60° und 20stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. saugt man von krist. Produkt ab. Ausb. 7,4 g (100% d. Th.). Schmp. 179,5° (Isopropylalkohol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2$ (368,5). Ber. C 68,45, H 7,66, N 15,21.
Gef. C 68,35, H 7,52, N 15,38.
Mol.-Gew. 364 (Aceton)

Vergleichssynthese für 1-[N-Isopropyl]-2.2-dimethyläthylendiamin (7)

a) 4.4-Dimethyl-oxazolidin-dion-(2.5) (vgl. 8)

25,8 g (0,25 Mol) α -Aminoisobuttersäure werden in 600 ml Dioxan bei 50° unter Rühren 12 Stdn. mit COCl_2 begast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit N_2 von überschüssigem Phosgen befreit und nicht umgesetzte α -Aminoisobuttersäure (12 g = 46,5%) abfiltriert. Aus der im Vak. eingengten Dioxan-Lösung erhält man 18,5 g (96% d. Th.) rohes 4.4-Dimethyl-oxazolidin-dion-(2.5) vom Schmp. 85—95° (nach Lit. 8 Schmp. 95—97°).

b) α -Aminoisobuttersäureisopropylamid (9)

18 g (1,3 Mol) des nach vorstehender Vorschrift a) erhaltenen rohen 4.4-Dimethyl-oxazolidin-dion-(2.5) werden mit 100 ml Isopropylamin versetzt. Nach 15stdg. Stehen bei Raumtemp. engt man die Lösung im Vak. zur Trockne ein: 10 g zähes, hellbraunes 9, das bei 80° getrocknet wird.

10 g rohes 9 (Vorschrift b) werden mit 7,6 g (0,2 Mol) LiAlH_4 in 200 ml absol. Äther 24 Stdn. analog der Vorschrift für die Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 4 g 7-Dihydrochlorid vom Schmp. 245° (Zers.). Das freie 7 siedet bei 144°, n_D^{20} 1,4254; Schmp. und Mischschmp. des Diphenylcarbamoylderivates von 7 mit dem nach der vorhergehenden Vorschrift erhaltenen Produkt: 179,5°.

Vergleichssynthese für 1-[N-Isopropyl]-1.1-dimethyläthylendiamin (8)

a) α -Isopropylamino-isobutyronitril (10)

Analog zu Vorschriften von Jacobson und Tiemann¹¹ werden 42,5 g (0,5 Mol) Acetoncyanhydrin mit 44,3 g (0,75 Mol) Isopropylamin 17 Stdn. bei Raumtemp. im geschlossenen Gefäß geschüttelt, dann getrocknet (Na_2SO_4) und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Destillation 53,5 g (85% d. Th.) farbl. 10 vom Sdp.₁₅ 53°; n_D^{20} 1,4190.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2$ (126,2). Ber. C 66,62, H 11,18, N 22,20.
Gef. C 66,34, H 11,11, N 22,25.
Mol.-Gew. 128 (Benzol)

Zu der Aufschlammung von 7,6 g (0,2 Mol) LiAlH_4 in 200 ml absol. Äther tropft man bei 10° die Lösung von 25,2 g (0,2 Mol) 10 in 100 ml absol. Äther. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß der Vorschrift für die Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4). Man erhält 32 g rohes 8-Dihydrochlorid; Reinigung durch Auskochen mit Isopropylalkohol. Ausb. 26 g (64% d. Th.) 8-Dihydrochlorid.

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 41,38, H 9,92, N 13,79, Cl 34,91.
Gef. C 41,13, H 9,74, N 13,95, Cl 35,14.

Durch Freisetzen des Amins [s. Vorschrift für die Reduktion von 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4)] erhält man aus 20,3 g (0,1 Mol) 8-Dihydrochlorid 11,5 g (88,6% d. Th.) farbl. 8 vom Sdp. 154—156°; n_D^{20} 1,4332.

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 64,56, H 13,93, N 21,51.
Gef. C 64,78, H 13,77, N 21,76.

Diphenylcarbamoyl-Derivat von 8

(vgl. Vorschrift für das Diphenylcarbamoyl-Derivat von 7)

Aus 1,3 g (0,01 Mol) **8** und 2,38 g (0,02 Mol) Phenylisocyanat erhält man 3,3 g (90% d. Th.) farbl. Produkt, Schmp. 128,5°.

$C_{21}H_{28}N_4O_2$. Ber. C 68,45, H 7,66, N 15,21.

Gef. C 68,67, H 7,64, N 15,11.

*Metallsalze**2.2.5.5-Tetramethyl-imidazolin-(3)-silbermercaptid-(4) (11)*

Die Suspension von 17,6 g (0,1 Mol) 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) in 250 ml Wasser wird unter Rühren bei 40° mit 17 g (0,1 Mol) $AgNO_3$ versetzt. Anschließend tropft man wäßrige NH_3 -Lösung bis zum $pH = 10$ zu. Man saugt von ausgefallenem **11** ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es bei 110°. Ausb. 24,7 g (93% d. Th.) **11** in Form gelbgrüner Kristalle. **11** schmilzt bis 250° nicht.

$C_7H_{13}N_2SAg$. Ber. C 31,71, H 4,94, N 10,56, S 12,09, Ag 40,69.

Gef. C 31,48, H 4,94, N 10,70, S 11,95, Ag 40,99.

2.2.5.5-Tetramethyl-imidazolin-(3)-kupferI-mercaptid-(4) (12)

In der alkal. Lösung von 9 g (0,23 Mol) NaOH in 300 ml Wasser werden bei 60—70° 22 g (0,13 Mol) 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) gelöst und tropfenweise mit der Lösung von 25 g (0,1 Mol) $CuSO_4 \cdot 2 H_2O$ und 20 g Glucose in 200 ml Wasser versetzt. Man rührt noch 1 Stde. bei 70° und saugt von farbl. **12** ab. Ausb. 23 g (98% d. Th.). **12** enthält 1 Mol Kristallwasser; es läßt sich aus Isopropylalkohol umkristallisieren. **12** schmilzt bis 250° nicht.

$C_7H_{13}N_2SCu \cdot H_2O$. Ber. C 35,20, H 6,33, S 13,42, Cu 26,62, H_2O 7,54.

Gef. C 35,19, H 6,31, S 13,22, Cu 26,70, H_2O 8,38.

Nach dem Trocknen bei 120° ist **12** frei von Kristallwasser:

$C_7H_{13}N_2SCu$. Ber. C 38,07, H 5,93, N 12,69, S 14,52, Cu 28,79.

Gef. C 38,00, H 6,05, N 12,45, S 14,61, Cu 28,79.

Bis-[2.2.5.5-Tetramethyl-imidazolin-(3)]-cadmiummercaptid-(4) (13)

Man löst 17,6 g (0,1 Mol) 2.2.5.5-Tetramethylimidazolidin-thion-(4) in 250 ml Wasser unter Zusatz von 4 g (0,1 Mol) NaOH und tropft bei 60° unter Rühren die Lösung von 9,15 g (0,05 Mol) $CdCl_2$ in 50 ml Wasser zu. Anschließend läßt man noch 20 Min. bei 60° reagieren. Das ausgefallene farbl. **13** (Rohausb. 20 g, 94% d. Th.) wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Das lufttrockene **13** enthält Kristallwasser. Nach dem Trocknen bei 120°: 14 g (66% d. Th.) reines **13**.

$C_{14}H_{26}N_4S_2Cd$. Ber. C 39,38, H 6,14, N 13,13, S 15,02, Cd 26,33.

Gef. C 39,51, H 6,14, N 13,23, S 14,82, Cd 26,71.

*Austauschreaktionen mit Carbonylverbindungen**Allgemeine Arbeitsvorschrift*

0,1 Mol in 2-Stellung durch Methylgruppen substituiertes Imidazolidin-thion-(4) werden in 200 ml Toluol gelöst und zusammen mit einer Ketonkomponente und 10 ml konz. HCl zum Sieden erhitzt. Nach etwa 10 Min. Reaktionszeit destilliert Aceton (bei 56—59°) über; die Reaktion ist beendet, wenn kein Aceton mehr entsteht. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand um (einzelne Verbindungen s. Tab. 3).