

Zum Substitutionsverhalten von Imidazolidin-4-thionen

Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel
und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 90. Mitt.¹

Von

Friedrich Asinger*, K. Hentschel² und Alfons Saus

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 28. März 1975)

N-substituted Imidazolidine-4-thiones. On the Joint Action of
Elemental Sulfur and Gaseous Ammonia on Ketones, 90¹

The reaction of imidazolidine-4-thiones [**1**, **6** (R = H)] with acyl chlorides and arylsulfonyl chlorides under various conditions to 3-acyl-imidazolidin-4-thiones and 3-arylsulfonyl-imidazolidin-4-thiones are described. 3-Alkyl-imidazolidine-4-thiones are synthesized in the same way. 1-Phenylcarbamoyl-imidazolidine-4-thiones (**8**, **9**) are obtained by reacting **1** and **6** (R = H) with phenyl isocyanate. By oxidation with KMnO₄ in absol. acetone **2** (R = COC₅H₁₁) is converted into 3-hexanoyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidine-4-one (**10**).

In früheren Mitteilungen³⁻⁵ berichteten wir über die Synthese und die Reaktionen von Imidazolidin-4-thionen. Im folgenden werden einige weitere Reaktionen der Imidazolidin-4-thione beschrieben.

Das Imidazolidin-4-thione (**1**) besitzt eine cyclische Thionamidgruppe und eine sek. Aminogruppe. Bei der Umsetzung mit Carbon säurehalogeniden (Vers. 1) tritt die Acylgruppe an den Stickstoff der Thionamidgruppe, während das Proton von der sek. Aminogruppe gebunden wird (**2** · H X).

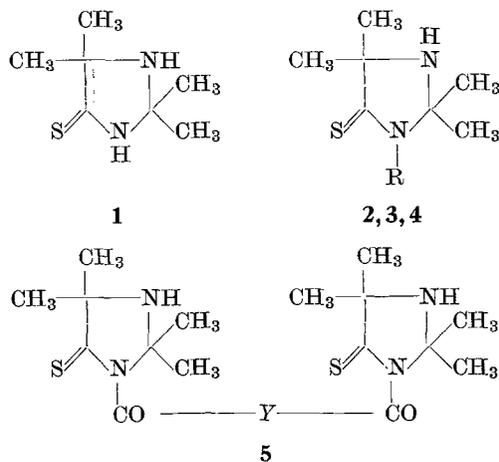
Durch Behandeln der Hydrohalogenide mit verd. Natronlauge kann man die 3-Acyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-thione (**2**, R = Acyl) als thermisch instabile gelbe Öle in Freiheit setzen.

Diese freien Basen lassen sich auch direkt durch Reaktion der Aus-

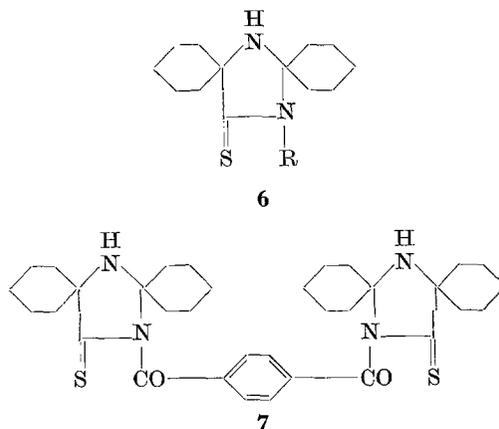
* Herrn Dr. phil. Günther W. Ibing zum 65. Geburtstag gewidmet.

gangsprodukte in Gegenwart von Pyridin bzw. *DABCO** darstellen (Versuch 2, Methode A).

Unter gleichen Bedingungen erhält man durch Umsetzung von **1** mit Benzolsulfochlorid in ca. 50proz. Ausbeute das orange-rote 3-Benzolsulfonyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-thion (Versuch 3).



2,2,5,5-Tetramethyl-imidazolidin-4-thion (**1**) setzt sich in sied. absol. Dioxan mit metallischem Na zu der im Lösungsmittel löslichen N-Natriumverbindung um, die mit Carbonsäurehalogeniden glatt zu den entsprechenden 3-Acyl-imidazolidin-4-thionen reagiert (Versuch 2, Methode B). Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung von Natriumhalogenid gelb bis orange.



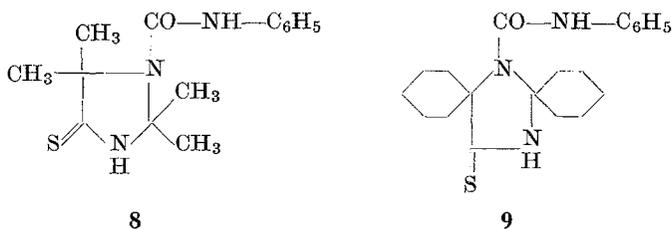
* *DABCO* = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Auch das „Dipentamethylen-imidazolidinthion“ (7,14-Diaza-di-spiro[5,1,5,2]pentadecan-15-thion) **6** ($R = H$) läßt sich unter gleichen Bedingungen zur Reaktion bringen, was zu der Annahme berechtigt, daß auch andere, im Ring verschieden substituierte Imidazolidin-thione sich gleich verhalten.

Die Natriumverbindungen von **1** und **6** ($R = H$) lassen sich auch mit Sulfonsäurechloriden bei Raumtemperatur umsetzen. Die dabei entstehenden Derivate konnten nur unter Verlusten analysenrein erhalten werden [Verb. **3** und **6** ($R = ArSO_2$); Versuch 3].

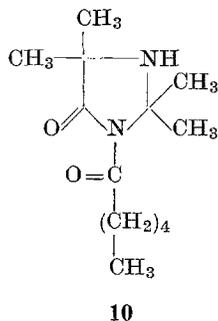
Auch die Alkylierung der Thiazolidin-4-thione **1** und **6** ($R = H$) am Stickstoffatom der cyclischen Thionamidgruppe gelingt am besten über die Natriumverbindung, eine Reaktion, die unter schwacher Erwärmung abläuft (Versuch 4).

Mit Phenylisocyanat entstehen aus **1** bzw. **6** ($R = H$) die erwarteten Harnstoffderivate **8** und **9** (Versuch 5).



Daß der Schwefel sowohl bei der Acylierung als auch bei der Alkylierung in der Thionoform erhalten bleibt, zeigen die Ergebnisse der Oxidationsversuche, bei denen die entsprechenden Imidazolidin-4-one gebildet werden⁴:

Oxidiert man **2** ($R = COC_5H_{11}$) mit Kaliumpermanganat in absol. Aceton unter leichtem Erwärmen, dann bildet sich mit 42proz. Ausbeute 3-Caproyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-on als rötliches Öl (**10**), Versuch 6.



Die bisher untersuchten 3-Acyl-imidazolidin-4-thione sind thermisch empfindlich. Steigende Kettenlänge der aliphatischen Acylgruppe oder die Einführung aromatischer Acylreste stabilisiert die Verbindungen bedeutend.

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Versuch 1: 3-Acyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-thion-Hydrohalogenide der Basen 2

In eine Lösung von 15,8 g (0,1 Mol) **1**³⁻⁵ in 250 ml absol. Dioxan tropft man 0,3 Mol Säurehalogenid und rührt noch 24 Stdn. bei Raumtemp. Nach Eindampfen im Vak. wird der farblose Rückstand abfiltriert und 3mal mit 20 ml Äther gewaschen; Ausb. an *Hydrohalogenid* um 90%.

2 (R = CH₃CO, C₉H₁₇N₂SOBr), Schmp. (Zers.) 199 °C.

Ber. C 38,44, H 6,09, N 9,96, S 11,40, Br 28,41.

Gef. C 38,72, H 6,23, N 10,03, S 11,83, Br 28,73.

2 (R = n-C₅H₁₁CO, C₁₃H₂₅N₂OSCl*), Schmp. (Zers.) 223 °C.

2 (R = n-C₁₁H₂₃CO, C₁₉H₃₇N₂OSCl*), Schmp. (Zers.) 243 °C.

Versuch 2: 3-Acyl-imidazolidin-4-thione

Methode A

15,8 g (0,1 Mol) **1** werden in 200 ml Dioxan zusammen mit 19,5 g (0,175 Mol) *DABCO* bzw. in Pyridin bei Raumtemp. gelöst. Dazu tropft man langsam 0,15 Mol des Carbonsäurehalogenids. Man rührt 24 Stdn. bei Raumtemp. und dampft im Vak. ein. Zum Rückstand gibt man 100 ml Äther und 30 ml Wasser, trennt und extrahiert die wäßr. Phase 2mal mit 50 ml Äther. Aus den vereinigten org. Phasen erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels einen gelben öligen Rückstand. Dieser wird auf einer mit Al₂O₃ (neutral) beschichteten Säule (1 m Länge, 22 mm Durchmesser) mit Essigester als Eluierungsmittel getrennt. Das nach 12—18 Stdn. erhaltene Eluat wird schonend im Vak. eingedampft (freie Base **2**).

Methode B

0,1 Mol **1** werden in 250 ml absol. Dioxan in der Siedehitze gelöst. In diese Lösung gibt man 2,3 g (0,1 g-Atom) Natrium und läßt in der Siedehitze rühren, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist (2 Stdn.). Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 0,1 Mol Säurehalogenid — bei Säuredichloriden 0,05 Mol — in 30 ml Dioxan in 30 Min. zugetropft. Man läßt 2—4 Stdn. bei Raumtemp. weiterreagieren. Das ausgefallene Na-Halogenid wird abgesaugt und der Rückstand mit 20 ml absol. Dioxan gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und die freie Base **2** wie bei Methode A über Al₂O₃ (neutral) gereinigt.

* Die Analyse (CH, N, S, Cl) bestätigte die angegebene Summenformel.

2: R =	Formel*	Schmp., °C	n_D^{20}	Ausb., %
Acetyl	$C_9H_{16}N_2OS$	—	1,5110	84
Caproyl	$C_{13}H_{22}N_2OS$	—	1,5077	83
Butyryl	$C_{11}H_{18}N_2OS$	—	1,5178	82
Pivaloyl	$C_{12}H_{22}N_2OS$	—	1,5011	63
Oleoyl	$C_{25}H_{46}N_2OS$	—	1,4979	63
Benzoyl	$C_{14}H_{18}N_2OS$	80	—	87
3,5-Dinitrobenzoyl	$C_{14}H_{16}N_4O_5S$	97	—	59
3,4,5-Trimethoxybenzoyl	$C_{17}H_{24}N_2O_4S$	119	—	79

* Die angegebenen Bruttoformeln wurden durch Analyse (CH, N, S), in den meisten Fällen auch osmometrische Bestimmung der Molmassen (in Benzol oder Aceton) gesichert.

Ganz analog erhielten wir mit den ber. Mengen (0,05 Mol) von Dicarbonsäure-dichloriden Verbindungen des Typs 5.

5, $Y = (CH_2)_8$, $C_{24}H_{42}N_4O_2S_2$, $n_D^{20} = 1,5315$, Ausb. 83%;

$Y = C_6H_4$ (p-), $C_{22}H_{30}N_4O_2S_2$, Schmp. (Zers.) 189 °C, Ausb. 81%.

Aus Verbindung 6 (R = H) stellten wir nach Methode B Derivate mit Monocarbonsäuren (6, R = Acyl) und mit Terephthalsäure (7) dar.

6: R =	Formel*	Schmp., °C	n_D^{20}	Ausb., %
Acetyl	$C_{15}H_{24}N_2OS$	—	1,5430	74
Butyryl	$C_{17}H_{28}N_2OS$	—	1,5374	70
Caproyl	$C_{19}H_{32}N_2OS$	—	1,5338	68
Benzoyl	$C_{20}H_{26}N_2OS$	93	—	94
3,5-Dinitrobenzoyl	$C_{20}H_{24}N_4O_5S$	111	—	72
3,4,5-Trimethoxybenzoyl	$C_{23}H_{32}N_2O_4S$	105	—	76
7	$C_{34}H_{46}N_4O_2S_2$	205	—	69

Versuch 3: Benzol- und Toluolsulfonylderivate

Nach Methode B (bei 1 auch nach Methode A) stellten wir bei Raumtemp. die Derivate von 1 und 6 dar; sie konnten erst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester analysenrein erhalten werden.

	Formel*	Schmp., °C	Ausb., %
3, R = Benzolsulfonyl	$C_{13}H_{18}N_2O_2S_2$	168	62
6, R = Benzolsulfonyl	$C_{19}H_{26}N_2O_2S_2$	201	53
3, R = p-Toluolsulfonyl	$C_{14}H_{20}N_2O_2S_2$	210	52
6, R = p-Toluolsulfonyl	$C_{20}H_{28}N_2O_2S_2$	220	46

* Die angegebenen Formeln wurden durch Analysen (CH, N, S), in einigen Fällen auch durch osmometrische Molmassenbestimmung gesichert.

Versuch 4: 3-Alkyl-imidazolidin-4-thion

Nach Methode B wird die Reaktionsmischung der Natriumverbindung von **1** bzw. **7** (R = H) hergestellt. Bei Raumtemp. werden 0,1 Mol Alkylhalogenid langsam eingetropt und 2 Stdn. gerührt. Das Natriumhalogenid wird abgesaugt und das Filtrat im Vak. eingedampft. Der farblose Rückstand wird mit 50 ml Petroläther (30/75) verrieben, abgesaugt und im Vak. bei 40 °C vom restlichen Lösungsmittel befreit.

4 (R = CH₃) bleibt als gelbes Öl zurück. Sdp.₈ 66 °C, n_D^{20} 1,4902 (C₈H₁₆N₂S); Ausb. 69%.

Die übrigen 3-Alkylderivate (**4**, **6**) kristallisierten.

R	Schmp., °C	Ausb., %
4 Benzyl	55	78
t-Butyl	130	65
6 Benzyl	121	51
t-Butyl	179	48

Versuch 5: 1-Phenylcarbamoyl-imidazolidin-4-thione (**8**, **9**)

In die Aufschlammung von 0,1 Mol **1** bzw. **6** (R = H) in 100 ml absol. Toluol tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 11,9 g (0,1 Mol) Phenylisocyanat und 100 ml absol. Toluol. Nach 3stdg. Erhitzen auf 100 °C wird heiß filtriert und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Niederschlag wird mit Petroläther (30/70) ausgewaschen. Ausb. an **8**: 90% d. Th., Schmp. 206 °C; **9**: 90% d. Th., Schmp. 222 °C.

8 : C ₁₄ H ₁₉ N ₃ SO.	Ber. C 60,60, H 6,90, N 15,14, S 11,55.
	Gef. C 60,44, H 6,81, N 15,20, S 11,59.
9 : C ₂₀ H ₂₇ N ₃ SO.	Ber. C 67,17, H 7,62, N 11,75, S 8,96.
	Gef. C 67,34, H 7,43, N 11,62, S 8,71.

Versuch 6: 3-Hexanoyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-on (**10**)

25,6 g (0,1 Mol) **2** (R = C₅H₁₁) werden in 250 ml absol. Aceton gelöst. In diese Lösung gibt man portionsweise 31 g (0,2 Mol) KMnO₄, das in 150 ml absol. Aceton aufgeschlämmt ist, so daß die Temp. 40 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man die braune Reaktionsmischung weitere 24 Stdn. bei Raumtemp. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Filtrat im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach einiger Zeit fallen 2,1 g farblose Kristalle aus (als 2,2,5,5-Tetramethyl-imidazolidin-4-thion **2**, R = C₅H₁₁, identifiziert).

3-Hexanoyl-2,2,5,5-tetramethyl-imidazolidin-4-on verbleibt als rötliches Öl (**10**). Ausb. 10,0 g (42% d. Th.), n_D^{20} 1,4864.

C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₂ (240,4).	Ber. C 64,96, H 10,07, N 11,66.
	Gef. C 65,11, H 10,16, N 11,61.
Mol-Masse 236,5 (Osmometr. in Aceton).	

Literatur

- ¹ 89. Mitt.: *F. Asinger, A. Saus, E. Fichtner* und *W. Leuchtenberger*, Mh. Chem. **106**, 1461 (1975).
- ² *K. Hentschel*, Teil der Dissertation, Technische Hochschule Aachen, Inst. f. Techn. Chem. u. Petrochemie, 1974.
- ³ *F. Asinger, W. Schäfer, H. Meisel, H. Kersten* und *A. Saus*, Mh. Chem. **98**, 338 (1967).
- ⁴ *F. Asinger, W. Schäfer, H. Kersten, H. Meisel* und *A. Saus*, Mh. Chem. **98**, 1832 (1967).
- ⁵ *F. Asinger, W. Schäfer, A. Wegerhoff* und *G. Kriebel*, Mh. Chem. **97**, 792 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. F. Asinger
Alte Maastrichter Straße 2
D-5100 Aachen
Bundesrepublik Deutschland