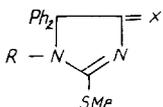


ABTAUSCH VON ALKYLMECAPTOGRUPPEN IN UND S-ENT-
ALKYLIERUNGEN VON S-SUBSTITUIERTEN THIOHYDANTOINEN.
EIN NEUER FALL VON DESMOTROPIE IN DER REIHE DER
THIOHYDANTOINDERIVATE [1].

K. Lempert, J. Nyitrai und P. Sohár
Institut für Organische Chemie der Technischen
Universität und
Institut für Arzneimittelforschung, Budapest.

(Received 27 March 1965)

In der 19. Mitteilung dieser Reihe [2] wurde über die Existenz zweier desmotroper Modifikationen /1a/ und 2a/ des S-Methyl-5,5-diphenyl-2-thiohyjantoinis berichtet.

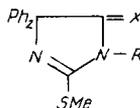


/1/

a: X=O, R=H

b: X=S, R=H

c: X=S, R=CH₃



/2/

a: X=O, R=H

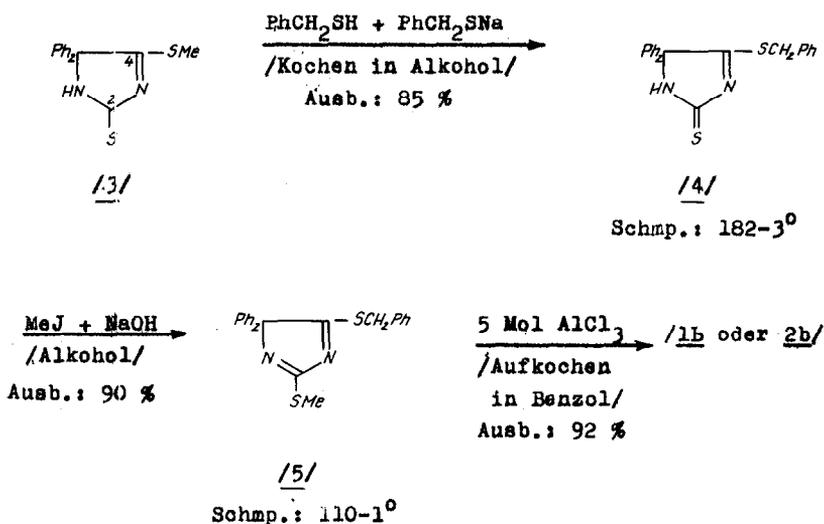
b: X=S, R=H

c: X=S, R=CH₃

Der Konstitutionsbeweis der beiden Modifikationen, die sich durch Kristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln, bzw.

thermisch ineinander leicht umlagern lassen, gründete sich auf das IR-Spektrum /KBr-Pastille/, in welchem die Lage der C=O und C=N Bande in dem einen Fall auf Konjugation dieser Gruppen, in dem anderen auf Nicht-Konjugation hinwies.

Da hiermit der erste bewiesene Fall der Imidazoltautomerie vorlag, vgl. [3], schien es uns angebracht, das analoge S-2-Methylderivat /1b/ oder 2b/ des 5,5-Diphenyl-dithiohydantoin auf das Vorliegen einer analogen Tautomerie /Desmotropie/ hin zu untersuchen. Dieses S-2-Methylderivat wurde bereits früher durch partielle Alkylierung des 5,5-Diphenyl-dithiohydantoin in schlechter Ausbeute neben dem als Hauptprodukt anfallendem S-4-Methylderivat und dem "total" alkylierten S-2,S-4-Dimethylderivat erhalten [4]. Wir stellten es ausgehend von eben dem erwähnten S-4-Methylderivat /3/ dar:



Für die Darstellung von /4/ wählten wir den angegebenen neuartigen Weg, weil sich die selektive Benzylisierung des 5,5-Diphenyl-dithiohydantoins am S-4 nicht gut ausführen liess. Wir haben bereits früher [5] den Austausch von Alkylmercaptogruppen gegen die Thiolgruppe auf ähnlichem Wege, nämlich durch Erhitzen mittels alkohol. KSH Lösung ausgeführt. Da sich diese Art der S-Entalkylierung als irreversibel erwies [6], durften wir mit der selektiven Einwirkung des Benzylmercaptans am C-4 von /3/ rechnen.

S-Entalkylierungen von S-substituierten Thiohydantoinderivaten mittels Lewis-Säuren lassen sich glatt ausführen [6], vgl. auch [7], wobei es sich zeigte, dass sich einerseits S-Benzylgruppen leichter als S-Methylgruppen und andererseits eine gegebene S-Alkylgruppe sich vom S-4 leichter als vom S-2 abspalten lässt. Wir durften demnach mit der selektiven Entbenzylisierung von /5/ rechnen, was auch tatsächlich eintraf.

Je nachdem das erhaltene Produkt aus wässr. Methanol oder Chloroform-Petroläther kristallisiert wurde, erhielten wir es in der "konjugierten" /1b/, bzw. "nicht-konjugierten" /2b/ Modifikation, die sich wiederum in ihrem IR-Spektrum deutlich unterscheiden:

Wellenzahl der C-N Bande

<u>1b</u> :	1495 cm ⁻¹	<u>2b</u> :	1575 cm ⁻¹
<u>1c</u> [8]:	1495 cm ⁻¹	<u>2c</u> [4]:	1590/1575 cm ⁻¹

Die Schmelzpunkte der beiden tautomeren /desmotropen/ Modifikationen sind einander gleich /207-208°, unkorrr., Lit. [4]: 211°/.

Es liegt hiermit ein neuer Fall der Desmotropie eines Imidazol-derivates, verursacht durch die Wanderung des mobilen Wasserstoffs von einem zum anderen annularen Stickstoff, vor.

Die Analysendaten aller neu dargestellten Verbindungen fielen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen [9].

LITERATUR

- [1] Hydantoine, Thiohydantoine, Glykocyamidine, 21. Mitteilung.—
20. Mitteilung: K.Lempert und A.Wolfner, Per. Polytechn.
[Budapest], Ser. Chem. 8, 237 /1964/
- [2] K.Lempert und Mitarbb., Tetrahedron Letters 1964, Nr. 38,
S. 2679
- [3] A.R.Katritzky and J.M.Lagowski: Advances in Heterocyclic
Chemistry, ed.: A.R.Katritzky, Academic Press, New York
and London, 1963, Vol. 2., S. 28.
- [4] H.C.Carrington und W.S.Waring: J. chem. Soc. [London] 1950,
354.
- [5] K.Lempert: Chem. Ber. 95, 1066 /1962/
- [6] K.Lempert und J.Nyitrai, unveröffentlicht

- [7] Ch.F.Huebner u. Mitarbb.: USPP. 2. 654. 761-2 /1953/,
Chem. Abstr. 48, 11496-7 /1948/; A.E.Lanzilotti und
Mitarbb.: J. Am. Chem. Soc. 76, 3666 /1954/
- [8] K.Lempert und K.Zauer, unveröffentlicht
- [9] Für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir den Mitar-
beitern der Mikroanalytischen Abteilung /Leiter: Dipl.
Chem. I.Balogh-Batta/ des Instituts für Organische Chemie
der TU, Budapest.