

DIE REAKTION VON 4-THIO- UND DITHIOHYDANTOINEN UND IHREN
S-ALKYLDERIVATEN MIT ALUMINIUMTRICHLORID.

Eine neue Umlagerungsreaktion. [1].

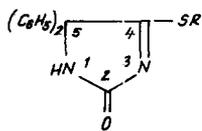
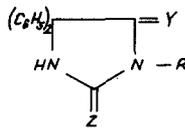
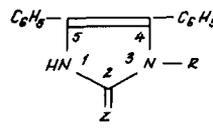
Károly Lempert und József Nyitrai

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Budapest.

(Received 30 June 1965)

In der vorangehenden Mitteilung [2] wurde darüber berichtet, dass S-Benzyl-derivate von Mono- und Dithiohydantoinen durch Kochen mit Aluminiumhalogeniden in Benzollösung zu den entsprechenden Mono- bzw. Dithiohydantoinen entbenzyliert werden können. Die analogen S-Methyl-derivate zeigten sich unter denselben Bedingungen als durchaus beständig. Um auch in diesen Fällen eine S-Entmethylierung zu erzwingen, wurde die Reaktion unter etwas energischeren Bedingungen, nämlich durch Kochen in Toluollösung wiederholt. Hierbei wurden die S-Methylgruppen tatsächlich abgespalten, die Reaktion kam aber hiermit noch nicht zum Abschluss, und die eingesetzten Thiohydantoin-derivate erfuhren eine tiefgreifende Veränderung. So erhielten wir z.B. aus dem S-Methyl-5,5-diphenyl-4-thiohydantoin /1a/ unter den genannten Bedingungen 4,5-Diphenyl-4-imidazolinon-2/ /3a/ [3]. Dass hierbei als Zwischenprodukt wahrscheinlich das S-entmethylierte Produkt /2a/ auftritt, folgt einerseits daraus, dass das S-Benzylanalogon /1b/ von 1a, welches beim Kochen mit $AlCl_3$ in Benzollösung nur zu 2a entbenzy-

liert wird, beim Kochen in Toluol ebenfalls 3a liefert, und andererseits daraus, dass sich unter den genannten Bedingungen das besonders dargestellte 2a ebenfalls in 3a umwandelt.

123a: R = CH₃-

a: Y=S; Z=O; R=H

a: Z=O; R=H

b: R = C₆H₅-CH₂-

b: Y=Z=O; R=H

b: Z=S; R=H

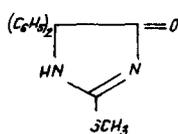
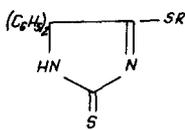
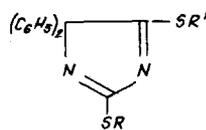
c: Y=O; Z=S; R=H

c: Z=O; R=CH₃

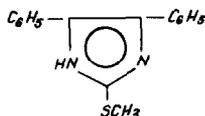
d: Y=Z=S; R=H

e: Y=S; Z=O; R=CH₃

Diese neuartige Umlagerung, die im Endergebnis als Umkehrung einer Benzilsäure-Umlagerung, also als Retrobenzilsäure-Umlagerung angesehen werden darf, ist offenbar an das Vorhandensein einer Thioxogruppe /bzw. einer Alkylmercaptogruppe als deren Vorläufer/ am C-4 des Hydantoinringes gebunden. Es werden nämlich einerseits durch Aluminiumchlorid weder das 5,5-Diphenylhydantoin /2b/, noch sein 2-Thio-analogon /2c/, noch das S-Methylderivat /4/ des letzteren verändert; andererseits werden aber durch Aluminiumchlorid 5,5-Diphenyl-dithiohydantoin /2d/,

45a: R=CH₃-b: R=C₆H₅CH₂-6a: R=CH₃-, R'=C₆H₅CH₂-b: R=C₆H₅CH₂-, R'=CH₃-

sowie sein S-4-Methyl- /5a/ [4] und S-4-Benzylderivat /5b/ [2] glatt zum 4,5-Diphenyl-4-imidazolinthion- /2/ /3b/ [5], das S-2-Methyl-S-4-benzylderivat /6a/ [2] des 5,5-Diphenyl-dithiohydantoin zum 2-Methylmercapto-4,5-diphenyl-imidazol /7/ [5],

7

und schliesslich das S-2-Benzyl-S-4-methylderivat /6b/ ebenfalls zu 3b umgelagert. Der unterschiedliche Verlauf der zuletzt genannten beiden Beispiele hat seine Parallele in der bereits früher [2] gemachten Beobachtung, dass S-Benzylderivate der Thiohydantoin durch Aluminiumchlorid leichter entbenzyliert, als die entsprechenden S-Methylderivate entmethyliert werden. Analog dem 5,5-Diphenyl-4-thiohydantoin /2a/ wird auch sein 3-Methylderivat /2e/ [4], nämlich zu 3c [6] umgelagert [7].

Da die Hydantoine Kondensationsprodukte von Benzil, die als Ergebnis der beschriebenen Umlagerungsreaktion erhaltenen Imidazolderivate jedoch Kondensationsprodukte des Benzoin mit Harnstoffderivaten sind [3, 5, 6], ist die beobachtete Retrobenzilsäure-Umlagerung in allen Fällen mit einer reduktiven Desulfurierung verbunden.

Versuche zur Klärung des Schicksals des abgespaltenen Schwefels, weiterhin zur Klärung des Einflusses von Substituenten der Phenylgruppen auf die Umlagerungsreaktion, deren Ergebnisse Anhaltspunkte für die Feststellung des Reaktionsmechanismus liefern sollen, werden baldigst angesetzt.

L i t e r a t u r

- [1] Hydantoine, Thiohydantoine und Glykocyamide, 22. Mitteilung. - 21. Mitteilung: siehe [2].
- [2] K. Lempert und Mitarbeiter: Tetrahedron Letters, 1965, im Druck.
- [3] H. Biltz: Liebigs Ann. Chem. 369, 173 /1909/.
- [4] H.C. Carrington und W.S. Waring: J. chem. Soc. /London/ 1950, 354
- [5] H. Biltz und Krebs: Liebigs Ann. Chem. 391, 194 /1912/.
- [6] H. Biltz: Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4802 /1907/.
- [7] Sämtliche, durch Umlagerung dargestellten Produkte wurden mit ihren, nach bekannten Methoden dargestellten authentischen Proben durch Analyse, Schmp., bzw. Mischschmp. und IR Spektrum identifiziert.