

DURCH LEWIS SÄUREN AUSGELÖSTE REDUKTIVE UMLAGERUNGEN VOM RETROBENZILSÄURE-TYP—V* 2-IMIDAZOLIN-5-THIONE UND 5-ALKYLTHIO-4H-IMIDAZOLE

J. NYITRAI und K. LEMPERT

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Received in Germany 23 April 1969; Received in the UK for publication 8 May 1969)

Zusammenfassung—Die potentiell tautomeren 2-Imidazolinone ($5 \rightleftharpoons 6$, c und d) existieren in beiden annular tautomeren Formen; im ersten Falle konnten die Tautomeren voneinander nicht getrennt werden, während dies beim zweiten Verbindungspaar leicht erreicht werden konnte. (5d und 6d sind also desmotrope Verbindungen.) Methylierung mit Methyljodid und Natriumalkoholat führt zum Methylderivat der Form 5c bzw. 5d. Sulfurierung der Imidazolinone $5c \rightleftharpoons 6c$, 5e und 5f mit Phosphorpentasulfid in Tetralin und der Imidazolinone 5d oder 6d in Chinolin führt zu den entsprechenden Imidazolinthionen (1c, d, 4c und d). 1c und d lassen sich am Schwefel selektiv methylieren und benzylieren. Sulfurierung von 5b führt zum Dithiohydantoin 8.

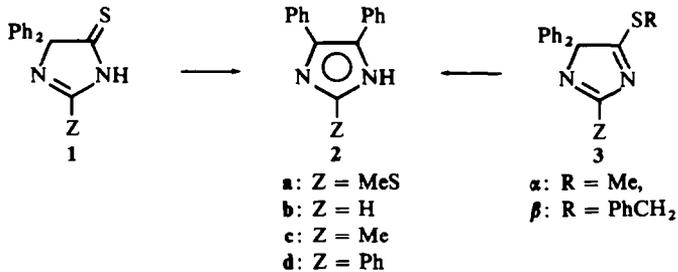
Die Thione 1c, 1d, 4c und 4d werden beim Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Schwefelabspaltung zu 2c, d, 9a, bzw. 9b, umgelagert, wobei der abgespaltene Schwefel das Lösungsmittel zum entsprechenden Thiophenol sulfuriert, welches in einer Sekundärreaktion zu Schwefelwasserstoff und Diarylsulfid disproportioniert. Dieselbe Umlagerung unter Desulfurierung kann an 2d auch durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid oder-pentasulfid in Tetralin ausgelöst werden. Die gleichen Produkte 2c bzw. 2d erhält man auch aus den S-Methyl-(3c α , 3d α) oder S-Benzylderivaten (3c β , 3d β) der Thione 1c und 1d. Hierbei werden die Methylthiogruppen als Ganzes abgespalten und liefern mit dem Lösungsmittel (Benzol) Thioanisole, während von den S-Benzylderivaten zuerst die Benzylgruppe und anschließend der Schwefel abgespalten werden und mit dem Lösungsmittel zu Diphenylmethan bzw. Thiophenol (bzw. dessen Umwandlungsprodukten) reagieren.

Abstract—Both annular tautomers of the 2-imidazolinones ($5 \rightleftharpoons 6$, c and d) exist. Although in the first case the tautomeric forms could not be separated, this was easily achieved in the second case, 5d and 6d being, thus, desmotropic compounds. On methylation (MeI and NaOEt) the above compounds are transformed into the N-Me derivatives of 5c and 5d, respectively. On treatment with phosphorus pentasulfide in hot tetralin the imidazolinones $5c \rightleftharpoons 6c$, 5e and 5f are sulfurated to yield the corresponding thiones. The same may be achieved with 5d or 6d on performing the sulfuration in quinoline. Methylation and benzylation of the thiones 1c and 1d is effected selectively at the S atom. On sulfuration the imidazolinone 5b furnishes the dithiohydantoin 8.

On refluxing with anhydrous aluminium chloride in aromatic hydrocarbons the thiones 1c, 1d, 4c and 4d are simultaneously desulfurized and rearranged to yield 2c, 2d, 9a and 9b, respectively. The S atom which is eliminated during this process sulfurates the solvent to the corresponding benzenethiol, which subsequently disproportionates into hydrogen sulfide and a diaryl sulfide. The same rearrangement and desulfuration may be achieved, in the case of 2d, by refluxing with phosphorus pentoxide or pentasulfide in tetralin. The products 2c and 2d are obtained also when subjecting the S-methyl (3c α and 3d α) or S-benzyl derivatives (3c β and 3d β) of thiones 1c and 1d to aluminium chloride treatment. In the course of this reaction the methylthio groups are eliminated as a whole, thereby transforming part of the solvent benzene into thioanisole. In contrast, from the S-derivatives the benzyl group is first cleaved (yielding diphenylmethane with the solvent) and subsequently the S atom, giving rise to the same byproducts as in the case of 2c and 2d.

* Teil IV: s.¹⁰

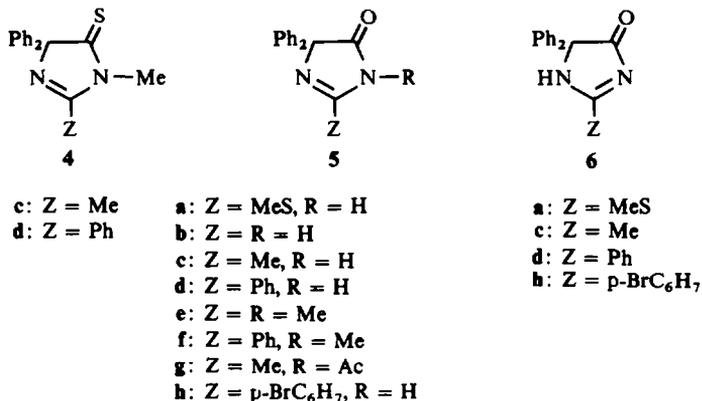
IN DER II Mitteilung¹ dieser Reihe wurde über die durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgelöste, unter Abspaltung von Schwefel, bzw. einer schwefelhaltigen Gruppe verlaufende Umlagerung von 2-Methylthio-4,4-diphenylimidazolinthionen-(5) (**1a**) sowie ihren *S*(5)-Methyl- (**3a α**) und -Benzylderivaten (**3a β**) in 2-Methylthio-4,5-diphenylimidazole (**2a**) berichtet.



Um die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu testen, haben wir die Gruppe Z variiert und die Umlagerungsfähigkeit der Verbindungen **1b–d**, sowie die der N-Methyl- (**4c**, **4d**), *S*-Methyl- (**3c α** , **3d α**) und *S*-Benzylderivate (**3c β** , **3d β**) von **1c** und **1d** studiert.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der Verbindungen **1b–d** und **4c**, **d** kann prinzipiell durch Sulfierung ihrer Oxoanaloga (**5b–f**) mit Phosphorpentasulfid leicht ausgeführt werden. Wir haben die Schlüsselverbindungen **5b–d** auf bekannte Weise^{2–4} gewonnen; ausserdem stellten wir **5c** durch Kondensation von Benzil und Acetamidin-hydrochlorid in



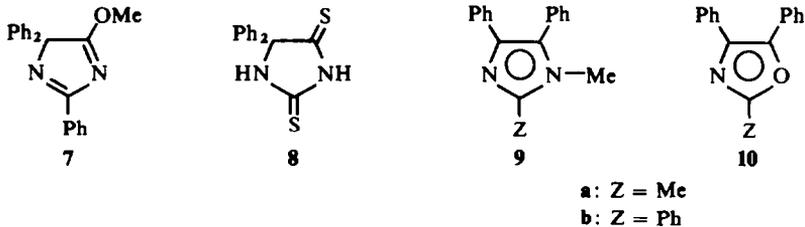
Gegenwart von methanol. Kalilauge in Analogie zum für die Darstellung von **5d** beschriebenen Verfahren⁴ her.*

Die Methylierung von **5c** und **5d** mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumalkoholat führte zu den 1-Methylderivaten **5e**, bzw. **5f**. (Auf den Beweis der Stellung der N-Methylgruppe kommen wir w.u. zurück.)

* Zum Verlauf der Biltzchen Synthese³ von **5c** und insbesondere zur wahren Struktur von zwei hierbei auftretenden Zwischenprodukten vgl.⁵

5d und **6d** wurden auch mit Diazomethan methyliert, wobei neben dem bereits bekannten N-Methylderivat **5f** auch die isomere O-Methylverbindung **7** gebildet wurde. Ein isomeres, sich von der tautomeren Form **6d** ableitendes N-Methylderivat konnte nicht gefasst werden.

Die versuchte Sulfurierung von **5b** zu **1b** schlug fehl: beim Kochen von **5b** mit Phosphorpentasulfid in Tetralin bildete sich an Stelle der erwarteten Verbindung 5,5-Diphenyldithiohydantoin (**8**). Das genannte Sulfurierungsverfahren bewährte sich jedoch für die Darstellung von **1c**, **4c** und **4d**. Bei der Darstellung von **1d** durch Sulfurierung von **5d** ersetzte man das Tetralin besser durch Chinolin als Lösungsmittel,



denn beim Arbeiten in Tetralin bildete sich ein anderes Hauptprodukt, nämlich **2d**. (Auf den Grund hierfür kommen wir w.u. zurück.)

Die Methylierung, bzw. Benzylierung der Thione **1c** und **1d** lieferte die entsprechenden S-Methyl (**3c α** , **3d α**), bzw. S-Benzylderivate (**3c β** , **3d β**).

*Zur tautomeren Struktur der Verbindungen **5c** und **5d** und zur Struktur der Methyl-
derivate **5e** und **5f***

5c und **5d** sind potentiell tautomere Verbindungen, die prinzipiell auch in der Form **6c**, bzw. **6d** oder als ein Gemisch der Tautomeren existieren könnten. Im Falle des Tautomerenpaares **5a** und **6a**⁶ (sowie deren Thioanalogen⁷) ist es uns früher gelungen, die Existenz beider Formen anhand des IR Spektrums abzuleiten und in kristalliner Form die beiden reinen Desmotropen zu isolieren.

Im Falle von **5c** (bzw. **6c**) liegen die Verhältnisse ungünstiger. Das IR Spektrum (in KBr) zeigt zwei Carbonylbanden (bei 1745 und 1705 cm^{-1}), entsprechend einem Gemisch zweier Formen, deren eine (**5c**) eine von der Carbonylgruppe isolierte endocyclische C=N Doppelbindung enthält, während in der anderen Form (**6c**) die C=O und C=N Doppelbindungen zueinander konjugiert sind. Wiederholte Vakuumsublimation führte zwar zur Anreicherung der ersten Modifikation, aber in reiner Form konnte sie nicht erhalten werden. In Anbetracht dieser Verhältnisse ist es nicht verwunderlich, dass die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte (228–229°,³ 218–220°⁵ und 212°⁸) sowohl unter einander als auch von dem von uns gefundenen doppelten Schmelzpunkt (210 und 228°) ziemlich starke Unterschiede aufweisen.

Noch komplizierter sind die Verhältnisse beim Verbindungspaar **5d** und **6d**. Bereits Rio und Ranjon hatten es bemerkt,⁴ dass diese Verbindung* in zwei Modifikationen auftritt: in einer höher (Schmp.: 242–243°) und in einer niedriger (primär

* Die französischen Forscher scheinen das Auftreten der Desmotropie nicht erwogen zu haben und sprechen daher immer nur von einer Verbindung und nicht von einem Tautomerenpaar. (Vgl. auch die Anm. auf S. 543, loc. cit.)

bei 220–222° und nach dem Wiederstarren bei 243–244°) schmelzenden, die durch Verdampfen einer Chloroformlösung der höher schmelzenden Form erhalten werden kann. Die in Nujol aufgenommenen IR Spektren der beiden Modifikationen unterscheiden sich ebenfalls: die höher schmelzende Form weist eine Carbonylschwingung bei 5.97 μ ($= 1675 \text{ cm}^{-1}$) und eine C=N Schwingung bei 6.22 μ (1605 cm^{-1}) auf, die entsprechenden Banden der niedriger schmelzenden Form finden sich bei 5.82 μ ($= 1720 \text{ cm}^{-1}$) und 6.15 μ (1625 cm^{-1}). In Chloroformlösung verschwindet der Unterschied zwischen den beiden IR Spektren und die beiden Banden erscheinen in beiden Fällen bei 5.80 μ ($= 1725 \text{ cm}^{-1}$) bzw. 6.15 μ ($= 1625 \text{ cm}^{-1}$).

Wir haben die Rio und Ranjonsche Verbindung ebenfalls in zwei Formen isolieren und durch das IR Spektrum (KBr) charakterisieren können. Bei der Kristallisation aus Äthanol bildete sich eine Verbindung ($\nu_{\text{C=O}}$: 1680 cm^{-1}), die wir für das Desmotrope **6d** mit der zur Carbonylgruppe konjugierten endocyclischen C=N Bindung halten, während bei der Kristallisation aus Chloroform-Petroläther eine Verbindung ($\nu_{\text{C=O}}$: 1725 cm^{-1}) anfällt, welche offenbar mit dem Desmotropen **5d** (C=O und endocyclische C=N Bindung von einander isoliert) identisch ist.

Nach unserer Erfahrung sind die Schmelzpunkte der Desmotropen weniger gut für ihre Identifizierung geeignet, denn die Schmelzpunktwerte hängen stark von der Erhitzungsgeschwindigkeit der Probe und auch noch von anderen Faktoren ab. So fanden wir bei der aus Chloroform-Petroläther kristallisierenden "isolierten Form" bei der differential-thermoanalytischen Untersuchung (Erhitzungsgeschwindigkeit 1° pro Min.) keinen doppelten, sondern einen einzigen scharfen Schmp. bei 240°; wenn jedoch nachher die erstarrte Schmelze wieder zum Schmelzen gebracht wurde, fanden wir einen scharfen Schmp. von 220°, ohne dass sich ein Unterschied zwischen den einerseits vor dem Schmelzen und andererseits nach dem Wiedererstarren aufgenommenen IR Spektren der Substanz hätte finden lassen. (Wurde die Probe vor der zweiten Schmelzpunktsbestimmung aus Chloroform-Petroläther umkristallisiert, änderte sich weder der Schmelzpunkt, noch das IR Spektrum; wurde jedoch mit der bei 240° schmelzenden isolierten Form angeimpft, erhielt man wieder die bei 240° schmelzende Form, aber das IR Spektrum war auch hierbei unverändert geblieben.)

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch der Schmp. der aus Äthanol gewonnenen "konjugierten Form". Wir fanden für die originale Probe einen Schmelzpunkt von 242°, für die wiedererstarnte Schmelze einen bei 221°. Im Gegensatz zur "isolierten Form" hat sich jedoch das IR Spektrum der "konjugierten Form" als Folge des ersten Schmelzvorganges verändert und ist mit dem der "isolierten Form" identisch geworden.

Bei Zimmertemperatur sind die beiden desmotropen Formen stabil und sind, ohne sich gegenseitig ineinander umzuwandeln, wenigstens monatelang haltbar.

Die Struktur (**5e**), des aus dem Tautomerengemisch **5c** \rightleftharpoons **6c** gewonnenen N-Methylderivates folgt aus dem IR Spektrum ($\nu_{\text{C=O}}$: 1730 cm^{-1} in KBr), welches eindeutig für die Anwesenheit einer mit der Carbonylgruppe nicht konjugierten endocyclischen C=N Doppelbindung spricht. Ebenso folgt auch die Struktur des Methylderivates **5f** aus dem IR Spektrum ($\nu_{\text{C=O}}$: 1735 cm^{-1} in KBr).

Umlagerung der Thione 1c, 1d, ihrer N-Methyl- (4c, 4d), S-Methyl- (3c α , 3d α) und S-Benzyl- (3c β , 3d β)

Beim Erhitzen der Thione **1c** und **1d** mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol oder Toluol erhält man, wie aus Analogiegründen erwartet, die umgelagerten Produkte **2c** bzw. **2d**. (Für den Strukturbeweis der Reaktionsprodukte s.w.u.) Als weitere Produkte entstehen hierbei—ganz analog wie bei der Reaktion von **1a**¹—Schwefelwasserstoff und Diphenylsulfid, bzw. ein Gemisch isomerer Ditolylsulfide.

Dieselben Produkte (**2c** und **2d**) entstehen auch, wenn man an Stelle der Thione

ihre *S*-Methyl- (**3a α** bzw. **3d α**) oder *S*-Benzyl- (**3c β** bzw. **3d β**) mit AlCl₃ in siedendem Benzol behandelt. Während aber die Methylthiogruppe—wie bereits im Falle von **3a α** gefunden⁹—als Ganzes abgespalten wird, und sich im Reaktionsgemisch dementsprechend Thioanisol gaschromatographisch nachweisen lässt, erfolgt die Abspaltung der Benzylthiogruppe—ebenso wie bei **3a β** ⁹—in zwei Schritten, und die abgespaltene Benzylgruppe lässt sich in Form von benzylierten Lösungsmittelmolekeln, dh. Diphenylmethan gaschromatographisch nachweisen, während der anschliessend abgespaltene Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff und Diphenylsulfid zu fassen ist.

Die Thione **4c** und **d** verhielten sich völlig analog zu den Thionen **1c** und **d** und lieferten die *N*-Methyl- (**9a** und **b**) von **2c**, bzw. **2d**.

Ein von den anderen Thionen etwas abweichendes Verhalten wurde im Falle von **1d** beobachtet. Dieses wird nämlich nicht nur durch Aluminiumchlorid zu **2d** desulfiert und umgelagert, sondern auch beim Erhitzen mit Phosphorpentoxid oder Phosphorpentasulfid in Tetralin. Dies ist der Grund dafür, dass die Sulfierung von **5d** zu **2d** in Tetralin unbefriedigend verläuft. Es ist auch verständlich, warum das Ersetzen des Tetralins durch Chinolin hierbei Abhilfe leistet. Von der Seite der als Lösungsmittel verwendeten aromatischen Verbindung betrachtet ist nämlich die mit der Umlagerung verbundene Desulfierung der Thione eine aromatische S_E-Reaktion¹ (vgl. auch die Anm. zum Schema 1 in¹⁰) und diese wird durch das einen aktivierten aromatischen Ring enthaltende Tetralin gefördert, durch das einen desaktivierten aromatischen Ring enthaltende Chinolin dagegen gehindert.

Geringe Mengen des Umlagerungsproduktes **2c** bilden sich auch bei der Sulfierung von **5c** zu **1c** mit Phosphorpentasulfid in Tetralin, das Hauptprodukt in diesem Falle ist jedoch das gewünschte **1c**.

Strukturbeweis der Umlagerungsprodukte

Die Umlagerungsprodukte **2c** und **2d** sind bekannte Verbindungen und wurden nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren¹¹ durch Kondensation von Benzil mit Paraldehyd, bzw. Benzaldehyd in Gegenwart von Eisessig und Ammoniumacetat dargestellt.

Anschliessende Methylierung von **2c** und **2d** führte zu den Verbindungen **9a** bzw. **9b**.¹² Es wurde auch versucht, **9a** durch Methylaminolyse des Oxazols **10a** in Analogie zu einem für die Darstellung von **2c** und **2d** durch Ammonolyse der Oxazole **10a** bzw. **10b** ausgearbeiteten Verfahren¹³ darzustellen; diese Versuche blieben jedoch erfolglos.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*

2-Methyl-4,4-diphenyl-2-imidazolion-(5) (**5c**)

Man löste Benzil (21.0 g; 0.1 Mol) in Methanol (120 ml) unter Erwärmen, versetzte die etwas erkaltete Lösung mit Acetamidin-HCl (10.0 g; 0.105 Mol) und—gerade als die Kristallisation des Benzils einsetzte—mit einer kalten Lösung von KOH (11.2 g; 0.2 Mol) in Wasser (20 ml). Das Gemisch kam von selbst zum Sieden und alsbald begann die Abscheidung einer farblosen kristallinen Substanz. Am nächsten Morgen säuerte man mit Eisessig an (pH = 4.5), worauf eine weitere beträchtliche Kristallabscheidung erfolgte, saugte ab und wusch mit wenig kaltem Methanol und anschliessend gründlich mit Wasser, trocknete bei 80° und kristallisierte aus Essigester um. 20.0 g (80%) **5c**, Schmp. und Mischschmp. mit nach I.c.³

* Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

dargestellter authentischer Substanz 210 und 228° (doppelter Schmp.). Auch die IR Spektren der beiden Proben waren identisch.

1-Methyl-2,4,4-triphenyl-2-imidazolinon-(5) (5f)

Man löste Natriummetall (0.46 g; 20 mg-Atom) und anschliessend **5d** (6.25 g; 20 mMol) in wasserfreiem Methanol (35 ml), versetzte die Lösung mit Methyljodid (1.38 ml; 22 mMol) und überliess sie für einen Tag sich selbst. Das kristalline Produkt wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 80° an der Luft getrocknet. Nach Zugabe von weiteren 0.5 ml Methyljodids zur Mutterlauge wurde eine zweite Fraktion desselben Produktes allmählich abgeschieden. Gesamtausbeute: 5.1 g (78%) eines farblosen Kristallpulvers, Schmp. 165°, Äthanol. (C₂₂H₁₈N₂O, 326.39 Ber.: C, 80.96 H, 5.56 N, 8.58. Gef.: C, 80.88 H, 5.46 N, 8.55%).

1,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-2-imidazolinon-(5) (5e)

5e wurde analog, ausgehend von **5c** in 75% Ausbeute dargestellt,* Schmp.: 174° (Äthanol), Lit.-Schmp. 171–172°.³

5-Methoxy-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (7)

(a) **6d** (1.56 g; 5 mMol) wurde in einem Erlenmeyer Kolben mit einer ätherischen Diazomethanlösung (40 ml, enthaltend etwa 0.8–1 g CH₂N₂) übergossen und über Nacht stehen gelassen. Die Ausgangs Verbindung ging in etwa 2½ Stdn. in Lösung und am anderen Morgen hatten sich 0.15 g **5f** kristallinisch abgeschieden, Schmp. 165°, Identifizierung durch das IR Spektrum.

Die Mutterlauge von **5f** wurde i. Vak. zur Trockene verdampft. Rückstand: 1.2 g Schmp.: 110–145°. 200 mg dieses uneinheitlichen Produktes wurden dünnstichtchromatographisch in die Komponenten aufgetrennt. (Zwei Platten von je 20 × 20 cm, Schichtdicke 1.5 mm, Adsorptionsmittel: Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆, Merck. Das zu trennende Gemisch wurde in 4 ml Benzol aufgelöst und gleiche Teile der Lösung auf die beiden Platten aufgetragen. Laufmittel: Cyclohexan-Essigester, 4:1. Sichtbarmachung der Flecken im Quarzlampe Licht.) Die langsamer wandernde Komponente (R_f = 0.5) wurde mit 2 × 30 ml Benzol kalt herausgelöst (45 mg) und erwies sich als mit **5f** identisch, Schmp.: 165°. Die rascher wandernde Komponente (R_f = 0.7) wurde mit 2 × 30 ml Methanol kalt herausgelöst (75 mg) und erweist sich als ein Isomers von **5f**. Schmp.: 117°, aus wässr. A. (C₂₂H₁₈N₂O, 326.38 Ber.: C, 80.96 H, 5.56 N, 8.58. Gef.: C, 80.78 H, 5.60 N, 8.62%).

Da im IR Spektrum keine Carbonylbande vorhanden war, musste es sich um die Verbindung **7** handeln (ν_{C=N}: 1610 und 1580 cm⁻¹).

Gesamtausbeute: 26% **5f** und 28% **7**.

2-(p-Bromphenyl)-4,4-diphenyl-2-imidazolin-5-on (5h) und 2-(p-Bromphenyl)-5,5-diphenyl-2-imidazolin-4-on (6h)

Benzil (3.15 g; 15 mMol) und *p*-Brombenzamidin-hydrochlorid^{15**} (3.90 g; 16 mMol) wurden in Methanol (20 ml) durch Erwärmen gelöst, die Lösung vorsichtig erkalten gelassen und, gerade als die Auskristallisierung des Benzils begann, mit Kalilauge (1.7 g = 30 mMol KOH in 4 ml Wasser) versetzt. Die Mischung kam plötzlich zum Sieden, und eine farblose kristallinische Substanz wurde abgeschieden. Dessen ungeachtet wurde 3 Stdn. gekocht und das Gemisch nach dem Erkalten mit Eisessig angesäuert. Das kristallinische Produkt (5.85 g; 100%) wurde abgesaugt, mit Methanol (2 × 20 ml) gewaschen und bei 80° an der Luft getrocknet. Schmp.: 284°, wässr. DMF (C₂₁H₁₅BrN₂O, 391.27. Ber.: C, 64.46 H, 3.86 Br, 20.42. Gef.: C, 64.27 H, 4.05 Br, 20.10%).

IR: zwei Carbonylbanden, bei 1725 (Schulter) und 1680 cm⁻¹, entsprechend den beiden tautomeren Formen **5h** und **6h**, unter welchen die letztere überwiegt.

5,5-Diphenylthiohydantoin (8)

Ein Gemisch von **5b** (1.2 g; 5 mMol), P₂S₅ (1.1 g; 5 mMol) und trockenem Tetralin (20 ml) wurde bei 195–200° 1½ Stdn. gerührt, wobei eine klare gelbe Lösung entstand, die nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Petroläther versetzt wurde. Die gelben Kristalle wurden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und nach dem Trocknen bei 80° an der Luft in 15 ml N/1 NaOH warm gelöst. Man behandelte die Lösung mit

* Die Darstellung dieser Substanz unter Verwendung von Dimethylsulfat als Methylierungsmittel gelingt nach der Literatur³ mit nur 50% Ausbeute.

** Die Darstellung dieser Substanz erfolgte in Analogie zu der des bromfreien Analogons.¹⁶

Aktivkohle, säuerte mit Eisessig an (pH = 5) und erhielt so 0.75 g (52.7%) einer Substanz, die sich nach Schmp. (262–264°, aus Benzol), Mischschmp, und IR Spektrum mit authentischem **8**¹⁴ als identisch erwies.

Darstellung von 2-Imidazolinthionen-(5) durch Sulfurierung

(a) *In Tetralin* (Allgemeine Vorschrift). Je 10 mMol des entsprechenden 2-Imidazolinons-(5) und P₂S₅ wurden mit trockenem Tetralin 1 Stde. bei 180–190° gerührt. Nach dem Erkalten goss man die Tetralinlösung von dem harzartigen Produkte, das sich auf die Gefässwand abgesetzt hatte, ab, versetzte sie mit dem gleichen Volum Petrolaether und vereinigte das hierbei abgeschiedene Produkt mit dem Harz.

Bei der Darstellung von **1c** und **d** wurden die vereinigten Produkte in N/1 NaOH gelöst, die alkalische Lösung vom Ungelösten abfiltriert und anschliessend mit Essigsäure angesäuert (pH = 5), wobei **1c** bzw. **1d** in kristallinischer Form abgeschieden wurde. Das alkaliunlösliche Produkt erwies sich als das entsprechende Umlagerungsprodukt (**2c** bzw. **2d**).

Bei der Darstellung von **4c** und **d** wurden die wie oben gewonnenen vereinigten Rohrprodukte mit N/1 NaOH verrieben, wodurch die phosphorhaltigen Säuren herausgelöst wurden und die 2-Imidazolinthione-(5) als ungelöster Rückstand zurückblieben. Für experimentelle Einzelheiten s. Tabelle 1.

(b) *In Chinolin*. Die Sulfurierung selbst wurde unter Verwendung von 20–40 ml wasserfreien Chinolins bei 160–180°, sonst aber wie unter (a) ausgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte derart, dass das erkaltete Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen und anschliessend unter Eiskühlung mit konz. wässr. HCl stark angesäuert wurde. Das Chinolin ging in Lösung, das Sulfurierungsprodukt blieb als ein gelblich-brauner kristallinischer Stoff zurück und wurde erst aus wässr. DMF und anschliessend aus Äthanol umkristallisiert. Für experimentelle Details s. Tabelle 1.

2-Methyl-5-methylthio-4,4-diphenyl-4H-imidazol (3cα)

Man löste Natriummetall (0.23 g; 10 mg-Atom) und anschliessend **1c** (2.66 g; 10 mMol) in wasserfreiem Äthanol (20 ml), versetzte die Lösung mit Methyljodid (0.70 ml; 11 mMol) und liess sie über Nacht stehen. Am nächsten Morgen wurde mit N/1 NaOH alkalisiert und das Produkt (2.30 g; 82.1%) durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Schmp.: 116°, Benzin. (C₁₇H₁₆N₂S, 280.39. Ber: C, 72.82 H, 5.75 S, 11.44. Gef: C, 72.89 H, 5.94 S, 11.85%).

5-Methylthio-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (3dα)

Verbindung **1d** (1.0 g; 3 mMol) wurde in wasserfreiem Methanol (10 ml) unter Verwendung der äquo valenten Menge Natrium und eines 70% Überschusses an Methyljodid methyliert. Ein Teil des Produktes kristallisierte direkt aus der Lösung, der Rest wurde aus dem Trockenrückstand der Mutterlauge isoliert. Gesamtausbeute: 1.0 g (97.5%) **3dα**, Schmp.: 115°, wässr. Methanol. (C₂₂H₁₆N₂S, 342.45. Ber: C, 77.15 H, 5.30 S, 9.36. Gef: C, 77.48 H, 5.22 S, 9.42%).

5-Benzylthio-2-methyl-4,4-diphenyl-4H-imidazol (3cβ)

Man bereitete eine Natriumäthylat enthaltende alkoh. Lösung von **1c** wie bei der Darstellung von **3cα**, versetzte sie mit Benzylchlorid (1.27 ml; 11 mMol) und erhitzte $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde vom abgeschiedenen NaCl abgesaugt, das Filtrat i. Vak. zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Wasser verrieben, abgesaugt und im Vakuumexsiccator über P₂O₅ getrocknet. 1.5 g (42%) **3cβ**, Schmp.: 87°, Benzin. (C₂₃H₂₀N₂S, 356.48. Ber: C, 77.49 H, 5.65 S, 8.99. Gef: C, 77.55 H, 5.87 S, 8.83%).

5-Benzylthio-2,4,4-triphenyl-4H-imidazol (3dβ)

Diese Verbindung wurde analog zu **3cβ** dargestellt. Ausbeute 67%, Schmp.: 118°, Benzin. (C₂₈H₂₂N₂S, 418.55. Ber: N, 6.69 S, 7.66. Gef: N, 6.61 S, 7.84%).

Umlagerung der 2-Imidazolinthione-(5) und ihrer S-substituierten Derivate mit Aluminiumchlorid (Allgemeine Vorschrift)

(a) Das N-unsubstituierte 2-Imidazolinthion-(5), bzw. das betreffende S-substituierte Derivat wurde mit AlCl₃ (2.2–2.5 Mol) in trockenem Benzol (10 ml pro mMol der umzulagernden Verbindung) 1½ Stdn. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml Wasser gegossen; man liess 20 Min. mechanisch rühren, trennte die beiden Phasen, wusch die organische Phase mit N/1 NaOH und Wasser, trocknete sie über MgSO₄ und verdampfte i. Vak. zur Trockene; der ölige Rückstand wurde für die gaschromatographische Analyse (s.w.u.) aufgehoben.

TABELLE 1. SULFIERUNG DER 2-IMIDAZOLINONE-(5)

Ausgangsverbindung	Produkte und Ausbeute		Schmp. °C	Formel	Mol. Gew.	Ber./Gef.			
	a. in Tetralin	b. in Chinolin				C	H	N	S
3c	1c	a: 82%	207° (Wässr. Methanol)	$C_{16}H_{14}N_2S$	266.36	72.14 71.91	5.29 5.22	10.52 10.56	12.04 12.14
	2c ¹¹	a: 16%	241 ^{10a} (Benzol-P. Ae)	$C_{16}H_{14}N_2$	234.29	82.02 82.04	6.02 6.16	11.96 11.45	—
5d	1d	a: 12.5% b: 93%	226° (Wässr. A.)	$C_{21}H_{16}N_2S$	328.42	76.79 76.60	4.91 5.45	—	9.76 9.94
	2d ¹¹	a: 64.5% b: —	277 ^{10b} (Wässr. A.)	$C_{21}H_{16}N_2$	296.36	85.13 85.30	5.44 5.43	—	—
5e	4c	a: 86% ^c	149° (Wässr. A.)	$C_{17}H_{16}N_2S$	280.39	72.82 72.79	5.75 5.71	—	11.44 11.72
5f	4d	a: 67.5% ^c b: 86.1% ^c	162° (Äthanol)	$C_{22}H_{18}N_2S$	342.47	77.15 77.12	5.30 5.51	—	9.36 9.42

^a Lit.-Schmp.:¹¹ 244°.

^b Lit.-Schmp.:¹¹ 275°.

^c Geringe Mengen des Umlagerungsproduktes (9) können sich gebildet haben, die Isolierung wurde jedoch nicht versucht.

TABELLE 2. UMLAGERUNG DER THIONE 1c, 1d, 4c, 4d UND DER VERBINDUNGEN 3c, 3d, MIT ALUMINIUMCHLORID

Ausgangs- Verbindung	Methode ^a	Produkt	Ausbeute %	Schmp. °C	Lit.-Schmp.	Formel	Mol. Gew.	Ber./Gef.		
								C	H	N
1c	a	2c	68.5	241° (A. + W.)	244° ¹¹	C ₁₆ H ₁₄ N ₂	234.29	82.02 82.02	6.02 5.90	11.96 11.70
1d	b	2d	76 ^b	277° (wässr. M.)	275° ¹¹	s.w.u.				
4c	c	9a	80.5	125° (Benzin)	—	C ₁₇ H ₁₆ N ₂	248.35	82.21 82.24	6.49 6.51	11.28 11.32
4d	c	9b	77.5	147° (wässr. A.)	143.5–144.5° ¹²	C ₂₂ H ₁₈ N ₂	310.38	85.13 84.76	5.84 5.63	9.03 8.84
3ca	a	2c	61.0	241° (A. + W.)	244° ¹¹	s.w.o.				
3cb	a	2c	75.0	241° (A. + W.)	244° ¹¹	s.w.o.				
3da	b	2d	84.5	277° (wässr. M.)	275° ¹¹	s.w.u.				
3db	b	2d	84.5	277° (wässr. M.)	275° ¹¹	C ₂₁ H ₁₆ N ₂	296.36	85.13 85.30	5.44 5.43	

^a s. Text.

^b Durch Verreiben des Rohproduktes mit N/1 NaOH und Ansäuern des Filtrats mit Eisessig konnten 3% unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, Schmp.: 224–246°.

Die wässr. Phase wurde mit konz. Ammoniak alkalisiert, das abgeschiedene Produkt abgesaugt, gründlich getrocknet und die darin enthaltenen organischen Anteile mit heissem absol. Äthanol extrahiert. Aus der alkoh. Lösung erhielt man das Umlagerungsprodukt durch Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak.

Für Einzelheiten s. Tabelle 2.

(b) Die Umlagerung der genannten Substanzen erfolgte wie unter (a) beschrieben. Nach erfolgter Reaktion goss man das Reaktionsgemisch in 50 ml, 15 mMol NaF enthaltendes Wasser, liess 20 Min. mechanisch rühren und saugte das abgeschiedene Produkt ab. Dieses wurde von geringen Mengen anorganischer Verunreinigungen durch Umkristallisieren getrennt. Die Aufarbeitung der organischen Phase des Filtrates erfolgte wie unter (a).

Für Einzelheiten s. Tabelle 2.

(c) Die 1-Methyl-2-imidazolinthione-(5) wurden mit AlCl_3 (5Mol) in trockenem Toluol (10 ml pro mMol der umzulagernden Verbindung) bis zur Beendigung der H_2S Entwicklung (4–7 Stdn.) unter Rückfluss gekocht. Man goss das Reaktionsgemisch in 25 ml Wasser, fügte 40% NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu, liess 20 Min. energisch rühren, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige mit 10 ml Benzol. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über MgSO_4 getrocknet und zur Trockene verdampft. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Anreiben und wurde zwecks Entfernung der als Nebenprodukt gebildeten Ditolylsulfide mit Petroläther verrieben, abgesaugt und umkristallisiert.

Für Einzelheiten s. Tabelle 2.

Umlagerung des 2,4,4-Triphenyl-2-imidazolins-(5) (1d) mit Phosphorperoxyd und Phosphorpentasulfid

(a) Ein Gemisch von **1d** (0.66 g; 2 mMol), P_2O_5 (0.14 g; 1 mMol) und trockenem Tetralin (10 ml) wurde 1 Stde. unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten wurden nadelförmige Kristalle abgeschieden. Man versetzte das Gemisch mit Petroläther (5 ml), saugte ab, wusch das Produkt mit Petroläther und trocknete bei 80° an der Luft. Anschliessend wurde das Produkt in N/1 NaOH (15 ml) suspendiert. Der unlösliche Rückstand erwies sich (Schmp., IR) als mit dem Umlagerungsprodukt **2d** identisch; 0.20 g (34%). Aus der alkalischen Lösung konnten durch Ansäuern mit Eisessig 0.08 g (12%) nicht umgesetztes **1d** zurückgewonnen werden.

Aus dem Reaktionsgemisch hatten sich ausser den nadelförmigen Kristallen auch harzartige Produkte auf die Gefässwand abgeschieden. Durch Verreibung letzterer mit NaOH konnte man weitere 0.05 g (8.5%) **2d** erhalten.

(b) Ein Gemisch von **1d** (0.66 g; 2 mMol), P_2S_5 (0.44 g; 2 mMol) und trockenem Tetralin (10 ml) wurde wie unter (a) behandelt. Man erhielt 0.39 g (66.0%) **2d** und 0.10 g (15%) nicht umgesetzte Ausgangsverbindung.

Synthese authentischer 4,5-Diphenylimidazole

2c und **2d** wurden wie in der Literatur (l.c.,^{11,17} bzw. l.c.¹¹) beschrieben dargestellt. Es folgt die Beschreibung der Darstellung von **9a** und dem bereits bekannten **9b**,¹² das letztere, weil wir hier die Ausbeute bedeutend steigern konnten.

1,2-Dimethyl-4,5-diphenylimidazol (9a)

Eine auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzte methanolische (30 ml) Lösung von **2c** (1.55 g; 6.6 mMol) wurde mit einer Lösung von NaOH (4.4 g; 110 mMol) in W. (5 ml) und Dimethylsulfat (4.75 ml; 50 mMol) in der Weise versetzt, dass man die Natronlauge und Methylierungsmittel in je zwei gleiche Portionen aufteilte und diese abwechselnd zur methanolischen Lösung zutropfen liess (insgesamt $\frac{1}{2}$ Stde.). Anschliessend kochte man noch weitere $2\frac{1}{2}$ Stdn. und verdampfte dann das Gemisch i. Vak. zur Trockene. Der Rückstand wurde mit W. verrieben und der in der alkalischen Flüssigkeit unlösliche Anteil zuerst aus Methanol und anschliessend aus Benzin umkristallisiert, 0.60 g (36.8%) **9d**, Schmp.: 126. ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, 248.35 Ber.: C, 82.21 H, 6.49 N, 11.28. Gef.: C, 82.21 H, 6.48 N, 11.39%).

1,2-Dimethyl-4,5-Diphenylimidazol (9a)

Eine Lösung von **2d** (1.5 g; 5 mMol) in DMF (20 ml) wurde unter mechanischem Rühren bei Raumtemperatur mit Dimethylsulfat (4.76 ml; 50 mMol) und einer Lösung von NaOH (4.4 g; 110 mMol) in W. (6 ml) in je zwei Portionen, wie vorstehend beschrieben, versetzt. Anschliessend rührte man unter Erhitzen auf dem Dampfbade weitere 2 Stdn., liess die Mischung erkalten, versetzte sie mit viel W., saugte das Ungelöste ab und kristallisierte es wiederholt aus wässr. Methanol. 0.70 g (45%) reines **9b**, Schmp.: 148°C , Lit.:¹² 143.5–144.5°. ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$, 310.38. Ber.: C, 85.13 H, 5.84 N, 9.03. Gef.: C, 85.07 H, 5.68 N, 9.26%).

* Die l.c.¹² angegebene Ausbeute beträgt nur 19%.

Gaschromatographische Analysen

Diese wurden mit einem Carlo Erba (Milano) Fractovap Gaschromatographen, Model P unter Verwendung von Wasserstoff (0.5 Atü) als Trägergas, im wesentlichen wie bereits früher⁹ beschrieben, ausgeführt.

Die zu untersuchenden Gemische—die bei der Umlagerung von je 1 mMol des betreffenden Imidazolinthions oder seines S-substituierten Derivates wie auf S. 4271 beschrieben erhaltenen öligen Nebenprodukte—wurden in Benzol (1 ml) gelöst und je 10 µl dieser Lösungen in den Verdampfer injiziert. Die Produkte wurden teils durch Vergleich ihrer t_R Werte mit denen authentischer Substanzen, teils durch Verwendung letzterer als innere Standards identifiziert. Die Temperatur des Verdampfers betrug 210°, bei der Identifizierung des schwerer flüchtigen Diphenylmethans und Diphenylsulfids 230°.

Danksagung—Die gaschromatographischen Experimente hat Herr Dipl.-Chem. S. Békássy, die differentialthermogravimetrischen Herr Dipl.-Chem. Z. Halmos ausgeführt. Ihnen sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

LITERATUR

- ¹ K. Lempert und J. Nyitrai *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **51**, 95 (1967).
- ² J. Stašek und J. Šidlo *Chem. Listy* **47**, 89 (1953); *Chem. Abstr.* **48**, 3267 (1954).
- ³ H. Biltz, K. Seydel und E. Hamburger-Glaser *Liebigs Ann.* **428**, 198 (1922).
- ⁴ G. Rio und A. Ranjon *Bull. Soc. Chim. Fr.* 543 (1958).
- ⁵ J. T. Edward und I. Lantos *Canad. J. Chem.* **45**, 1925 (1967).
- ⁶ K. Lempert, J. Nyitrai, P. Sohár und K. Zauer *Tetrahedron Letters* No. 38, S. 2679 (1964).
- ⁷ K. Lempert, J. Nyitrai und P. Sohár *Ibid.* No. 23, S. 1795 (1965).
- ⁸ K. Hohenlohe-Oehringen und H. Bretschneider *Monatsh. Chem.* **93**, 645 (1962).
- ⁹ J. Nyitrai, K. Lempert und S. Békássy *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **54**, 209 (1967).
- ¹⁰ J. Nyitrai, R. Markovits-Kornis und K. Lempert *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **60**, 141 (1969).
- ¹¹ D. Davidson, M. Weiss und M. Jelling *J. Org. Chem.* **2**, 319 (1937).
- ¹² D. M. White und J. Sonnenberg *Ibid.* **29**, 1926 (1964).
- ¹³ H. Brederock, R. Gompper und H. Wild *Chem. Ber.* **88**, 1351 (1955).
- ¹⁴ H. C. Carrington und W. S. Waring *J. Chem. Soc.* 354 (1950).
- ¹⁵ P. Oxley und W. F. Short *Ibid.* 147 (1946).
- ¹⁶ A. W. Dox in *Organic Syntheses* (2nd Edition) Vol. I; p. 6, Note 7. Wiley, New York und London (1961).
- ¹⁷ H. Brederock und A. Theilig: *Chem. Ber.* **86**, 96 (1953).