

HYDANTOINE, THIOHYDANTOINE,  
GLYKOCYAMIDINE—XXXIII\*  
DURCH LEWIS-SÄUREN AUSGELÖSTE REDUKTIVE  
UMLAGERUNGEN VOM RETROBENZILSÄURE-TYP—VIII\*  
REAKTIONEN EINIGER 5,5-DIARYLTHIOHYDANTOIN-DERIVATE  
MIT BORTRIFLUORID-ÄTHERATEN, BORTRIFLUORID-ÄTHERAT/  
BORTRIFLUORID-GEMISCHEN UND GALLIUMBROMID

J. FETTER, J. NYITRAI und K. LEMPERT†

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest XI

(Received in Germany 5 July 1971; Received in the UK for publication 23 July 1971)

**Zusammenfassung**—5,5-Diaryldithiohydantoinen des Typs 1b werden beim Kochen mit Bortrifluorid-Dimethylätherat oder Bortrifluorid-Dimethylätherat/Bortrifluorid-Gemischen in Toluol oder Chlorbenzol am S(2)-Atom *selektiv* methyliert oder erleiden daneben unter Abspaltung des Thioxoschwefels eine früher durch Aluminiumchlorid ausgelöste reduktive Retrobenzilsäure-Umlagerung in Imidazolenderivate des Typs 6. Am S(2)-Atom bereits methylierte Derivate werden nur umgelagert, ebenso auch—wenn sie überhaupt reagieren—Derivate des 5,5-Diphenyl-4-thiohydantoin. Umgekehrt werden 5,5-Diphenyl-2-thiohydantoinen (7a-c) durch Bortrifluorid-Dimethylätherat nur S-methyliert, nicht aber umgelagert.

Bortrifluorid-Dimethylätherat als selektives Mittel für die Methylierung vom S(2) von Diaryl-2-thio- und -dithiohydantoinen ermöglicht die glatte Darstellung einiger bisher schwer zugänglicher (Di)thiohydantoinenderivate (8a, b).

Durch Galliumbromid lassen sich 5,5-Diaryl-4-thio- und -dithiohydantoin-Derivate (ähnlich wie mit Aluminiumchlorid) umlagern, wobei in gewissen Fällen das Galliumbromid als milderer Katalysator Vorteile aufweist.

In den Fällen, wo die relative Wanderungstendenz von Phenyl- und *p*-Chlorphenylgruppen in obigen Reaktionen verglichen wurde, zeigten die Phenylgruppen durchwegs die grössere Wanderungstendenz.

**Abstract**—5,5-Diaryldithiohydantoin derivatives of type 1b, when refluxed with BF<sub>3</sub> dimethyl etherate or mixtures of the former reagent with BF<sub>3</sub> in toluene or chlorobenzene, are *selectively* methylated at the S(2) atom, and/or suffer rearrangement of the retrobenzilic acid type under simultaneous extrusion of the thioxo sulfur atom from position 4 to yield imidazole derivatives of type 6. The latter type of reaction was previously brought about by aluminium chloride. Derivatives already methylated at the S(2) atom are only rearranged, as are also the derivatives of 5,5-diphenyl-4-thiohydantoin (1a, R' = R'' = H) if a reaction with the latter occurs at all. Derivatives of 5,5-diphenyl-2-thiohydantoin, on the other hand, are only S-methylated by boron trifluoride dimethyl etherate without being rearranged.

The selective methylating properties of the BF<sub>3</sub> dimethyl etherate reagent may be applied for the smooth preparation of several hitherto difficultly accessible (di)thiohydantoin derivatives.

Gallium tribromide proved to be a catalyst comparable with aluminium trichloride for effecting rearrangements of 5,5-diaryl-4-thio- and -dithiohydantoin derivatives, its milder properties being in some cases favourable.

In the cases where the migratory aptitudes of phenyl and *p*-chlorophenyl groups could be compared, the migratory aptitude of the former was always the greater.

\* XXXII and VII Mitteilung; s. <sup>1a, b</sup>

† Teilweise aus der Diplomarbeit von J. Fetter, Technische Universität, Budapest, 1969.

IN FRÜHEREN Mitteilungen<sup>2-5</sup> dieser Reihe hatten wir über durch Kochen von 5.5-Diaryl-4-thio- und -dithiohydantoinen (z. B. **1**,  $R' = R'' = H$ ) sowie ihren N- (1) und/oder S-substituierten Derivaten (2-4) mit Benzol oder Toluol in Gegenwart von Schwefel bzw. einer schwefelhaltigen Gruppe\* verlaufende reduktive Umlagerungen zu den Produkten 5-6 berichtet. Lediglich das N-Methylderivat von **4b** führte nicht zu dem erwarteten Umlagerungsprodukt, dem N-Methylderivat von **6**, weil letzteres —wie in einem besonderen Versuch festgestellt wurde—durch Aluminiumchlorid verharzt wird.<sup>3b</sup>

Ersetzte man das Aluminiumchlorid in diesen Reaktionen durch Bortrifluorid-Ätherate oder Bortrifluorid-Ätherat/Bortrifluorid-Gemische, wurden aus den gleichen Ausgangsverbindungen teilweise abgewandelte Reaktionsprodukte erhalten.

Beim Kochen von 5.5-Diphenyldithiohydantoin (**1b**,  $R' = R'' = H$ ) in trockenem Toluol oder Chlorbenzol erfolgte in der Hauptsache Methylierung am S(2) zu **4<sup>6</sup>** (80-90% Ausb.), daneben aber—besonders in Toluol—unter auch durch Aluminiumchlorid ausgelöster 1:2-Verschiebung der einen Phenylgruppe und Abspaltung des Thioxo-Schwefels aus Stellung 4 Bildung von **6<sup>10</sup>** (8% Ausb.). Verwendete man unter sonst gleichen Bedingungen ein Bortrifluorid-Dimethylätherat als Reagens, in welches zuvor Bortrifluoridgas geleitet wurde, kehrte sich das Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte um, und als Hauptprodukt liess sich **6** (85-90% Ausb.) isolieren. Für die Bildung von **6** kommen zwei alternative Zwischenprodukte, das Methylierungsprodukt **4** bzw. das Umlagerungsprodukt **5b** ( $R' = R'' = H$ ) der Ausgangsverbindung, in Frage. Durch dünnschichtchromatographische Analyse dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit entnommener Proben konnte das Auftreten beider theoretisch möglichen Zwischenprodukte im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, durch präparative Aufarbeitung eines nach vorzeitigem Abbruch der Reaktion erhaltenen Gemisches konnte jedoch ausschliesslich das erste der beiden Zwischenprodukte (**4**) isoliert werden. Zumindest der Hauptbildungsweg zu **6** führt demnach über **4**, im Einklang mit dem Befunde, dass sich **5b** ( $R' = R'' = H$ ) mit Bortrifluorid-Dimethylätherat nur äusserst langsam zu **6** methylieren lässt. (Das Thiophenol lässt sich auf diese Weise überhaupt nicht methylieren.)

Da nur das nicht an den Dimethyläther gebundene Bortrifluorid eine Lewis-Säure ist, lässt sich das unterschiedliche Ergebnis der beiden, mit bzw. ohne überschüssiges Bortrifluorid ausgeführten Reaktionen verstehen. Allerdings muss man dazu noch annehmen, dass die koordinative O → B-Bindung so stabil ist, dass der Bortrifluorid-Austausch zwischen dem Ätherat und **1b** ( $R' = R'' = H$ ) nur äusserst langsam verläuft.†

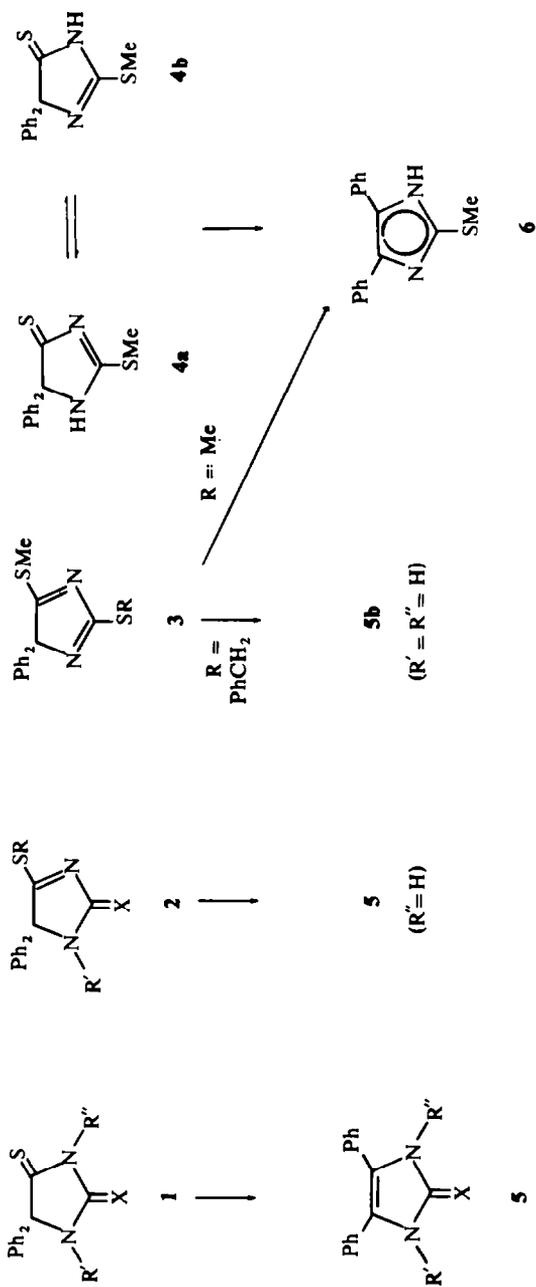
Mit Bortrifluorid-Diäthylätherat in Toluol lässt sich **1b** ( $R' = R'' = H$ ) analog am S(2) äthylieren. Die Konstitution des Reaktionsproduktes‡ folgt aus seiner sauren Hydrolyse zu **1a** ( $R' = R'' = H$ ).

Sowohl die Methylierung als auch die Äthylierung von **1b** ( $R' = R'' = H$ ) mit dem entsprechenden Bortrifluorid-ätherat sind völlig selektiv: ausser dem S(2)

\* Über das weitere Schicksal des abgespaltenen Schwefels bzw. der abgespaltenen schwefelhaltigen Gruppe s.<sup>3b, 4</sup>

† UV-spektroskopische Untersuchungen mit Dr. L. Láng zur Verifizierung dieser Hypothese führten bisher noch nicht zum Ziel.

‡ Im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung des Produktes wurden auch seine bisher unbekanntenen Isomeren **1b** ( $R' = Et, R'' = H$ ) und **1b** ( $R' = H, R'' = Et$ ) synthetisiert.



**1, 2, 5: a: X = O; b: X = S**  
**1-3, 5: R' = R'' = H, Me; R = Me, PhCH<sub>2</sub>**

methylierten Dithiohydantoin **4a**  $\rightleftharpoons$  **4b** konnten z. B. weder isomere S- oder N-Monoch noch Dimethyl-derivate isoliert oder dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen werden. Das Bortrifluorid-Dimethylätherat behält seine Selektivität als Methylierungsmittel für das S(2)-Atom auch in anderen 5,5-Diarylthiohydantoin-Derivaten bei, wodurch die glatte Darstellung einiger, mit Hilfe der herkömmlichen Alkylierungsmethoden schwer zugänglicher Methylierungsprodukte ermöglicht wird (s.w.u.).

Als Methylierungsmittel für 5,5-Diphenylmono- und -dithiohydantoin wurden bisher Methyljodid oder Dimethylsulphat in Gegenwart von Basen<sup>6</sup> sowie Diazomethan<sup>6</sup> und neuerdings auch N.N.N-Trimethylanilinium-äthoxid<sup>7</sup> verwendet. In allen diesen Fällen ist das dem Hydantoin entsprechende ambidente Anion das eigentliche Substrat der Reaktion, und es bilden sich immer Gemische von N- und S-methylierten Produkten; weiterhin erhält man im Falle der Dithiohydantoin bei Verwendung von einem Äquivalent des Methylierungsmittels neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung und ihrem S.S'-Dimethyl-derivat ausschliesslich das am S(4)-, nicht aber das am S(2)-Atom monomethylierte Produkt. Das Bortrifluorid-Dimethylätherat dagegen greift die Hydantoin selbst (oder ihre BF<sub>3</sub>-Komplexe) an, woraus die Änderung der Orientierung resultiert.

In dieser Hinsicht lässt sich die Methode mit der von Hazard<sup>8</sup> für die Methylierung an S(2) von 5,5-Dialkyl-dithiohydantoinen durch Behandlung mit Methyljodid in Abwesenheit von Basen vergleichen. Unsere Versuche zur Übertragung des Hazardschen Verfahrens auf 5,5-Diaryldithiohydantoinen blieben jedoch erfolglos.

Das 1-Methyl-derivat **1b** (R' = Me, R'' = H) lieferte beim Kochen mit Bortrifluorid-Dimethylätherat in Chlorbenzol oder Toluol in der Hauptsache das am S(2) selektiv methylierte Produkt **8b**<sup>9</sup> (50–65% Ausb.). Aus dem in Toluol erhaltenen Reaktionsgemisch isolierten wir ausserdem auch das methylierte Umlagerungsprodukt N-Methyl-**6**<sup>4</sup> (21% Ausb.), welches sich demnach dem Bortrifluorid-Ätherat gegenüber als stabil erwies.

Die selektive Methylierung von **1b** (R' = Me, R'' = H) mit Bortrifluorid-Dimethylätherat eröffnet einen einfachen und ergiebigen Weg für die Darstellung von **8b**. (Diese Verbindung konnte bisher nur in etwa 2proz. Ausbeute durch Behandlung von **1b** (R' = R'' = Me) in feuchtem Aceton mit Methyljodid in Gegenwart von festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nach schwieriger Abtrennung von anderen Methylierungsprodukten—in der Hauptsache **3**, R = Me—gewonnen werden.<sup>9</sup>)

Aus dem 3-Methyl-derivat **1b** (R' = H, R'' = Me) konnte sowohl bei Verwendung von Bortrifluorid-Dimethylätherat als auch von einem Bortrifluorid-Dimethylätherat/Bortrifluorid-Gemisch als Reagens ausschliesslich das nicht umgelagerte Methylierungsprodukt N-Methyl-**4b**<sup>6</sup> (bis zu 90% Ausb.) erhalten werden.

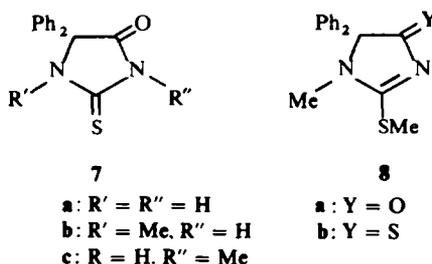
Beim Kochen des S(4)-Methyl- (**2b**, R = Me, R' = H) und des S.S'-Dimethyl-derivates (**3**, R = Me) mit Bortrifluorid-Dimethylätherat in Toluol wurde in beiden Fällen das gleiche Produkt, **6** (Ausb. 70–90%) erhalten. Wie durch vorzeitiges Abbrechen der Reaktion **2b** (R = Me, R' = H)  $\rightarrow$  **6** und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gezeigt werden konnte, verläuft diese Reaktion, zumindest in der Hauptsache, über **3** (R = Me) und nicht über **5b** (R' = R'' = H) als Zwischenprodukt. Die selektive Methylierung am S(2) geht also auch in diesem Falle der Umlagerung voran.

Das 5,5-Bis(*p*-chlorphenyl)-dithiohydantoin verhält sich qualitativ analog der chlorfreien Verbindung **1b** (R' = R'' = H): es lässt sich durch Bortrifluorid-Dimethylätherat in Chlorbenzol oder Toluol ebenfalls selektiv am S(2) methylieren (60% Ausb.).

Es zeigt sich dabei, dass die Wanderungstendenz der *p*-Chlorphenyl-Gruppen bedeutend geringer ist als die der Phenylgruppen.\* so dass auch mit dem Bortrifluorid-Ätherat/Bortrifluorid-Reagens nur Spuren des Umlagerungsproduktes 2-Methylthio-4,5-bis(*p*-chlorphenyl)-imidazol<sup>12</sup> (= *p,p'*-Dichlor-6) erhalten werden konnten.

Das 5,5-Diphenyl-4-thiohydantoin (**1a**, R' = R'' = H) reagierte in siedendem Toluol weder mit Bortrifluorid-Dimethylätherat noch mit dem Bortrifluorid-Dimethylätherat/Bortrifluorid-Reagens und wurde unverändert wiedergewonnen.† Auch sein *S*-Methylderivat (**2a**, R = Me, R' = H) zeigte sich indifferent gegenüber ersterem, wurde jedoch durch das zweite Reagens quantitativ zu **5a** (R' = R'' = H)<sup>11</sup> umgelagert.

Die 5,5-Diphenyl-2-thiohydantoine **7a–c** werden durch Bortrifluorid-Dimethylätherat selektiv *S*-methyliert. Aus **7b** entsteht hierbei glatt und in guter Ausbeute die



bislang schwer zugängliche<sup>6</sup> Verbindung **8a**. Eine unter Phenylwanderung verlaufende Umlagerungsreaktion wurde an diesen 2-Thiohydantoinderivaten mit Bortrifluorid-Ätheraten ebensowenig wie mit Aluminiumchlorid<sup>3</sup> ausgelöst.

Es wurde weiterhin die Einwirkung von Galliumbromid auf einige repräsentative Dithiohydantoinderivate unter Bedingungen, wie wir sie ursprünglich bei der Reaktion mit Aluminiumchlorid angewandt hatten, untersucht.

Das 5,5-Diphenyldithiohydantoin (**1b**, R' = R'' = H) liess sich mit Galliumbromid ebenso in **5b** (R' = R'' = H) überführen wie mit Aluminiumchlorid.<sup>5</sup> Die mildere Wirkung des Galliumbromids im Vergleich zu der des Aluminiumchlorids zeigt sich in der Beständigkeit des 5,5-Di(*p*-Chlorphenyl)-dithiohydantoins gegenüber ersterem in kochendem Toluol. Andererseits deutet die Beständigkeit letzterer Verbindung unter diesen Bedingungen wieder auf die Verminderung der Wanderungstendenz der Arylgruppe infolge der Einführung eines *p*-Chlorsubstituenten hin. Aus dem 5,5-Di(*p*-methoxyphenyl)-dithiohydantoin wurde durch Galliumbromid in kochendem Toluol zwar der Thio-Schwefel aus Stellung 4 abgespalten (was an der Schwefelwasserstoff-Entwicklung bemerkbar war, vgl.<sup>3b</sup>), doch konnten an Stelle des erwarteten 4,5-Di(*p*-methoxyphenyl)-4-imidazolinthions-(2) nur verschiedene teerartige Fraktionen isoliert werden, die nach ihren IR-Spektren infolge teilweiser Spaltung der Ätherbindungen und (wohl während der Aufarbeitung eintretenden) Hydrolysevorgängen—ebenso wie die mit AlCl<sub>3</sub> gewonnenen Fraktionen<sup>5</sup>—OH- und C=O-Gruppen enthielten.

\* Ähnliche Befunde hinsichtlich der relativen Wanderungstendenz der *p*-Chlorphenyl- und Phenylgruppen hatten wir auch in anderen Fällen beobachtet.<sup>2</sup>

† Das wiedergewonnene **1a** (R' = R'' = H) war in allen Fällen durch sein im Laufe der Aufarbeitung gebildetes Hydrolyseprodukt, das 5,5-Diphenylhydantoin, verunreinigt.

Das 1-Methyl-2-methylthio-5,5-diphenyl-2-imidazolinthion-(4) (**8b**) liess sich durch Kochen mit Galliumbromid glatt in das erwartete N-Methyl-6 überführen. Letzteres ist dem Aluminiumchlorid gegenüber unbeständig,<sup>3b</sup> das Galliumbromid erweist sich auch in diesem Falle als das mildere Reagens.

Orientierende Versuche mit dem 5,5-Diphenyldithiohydantoin (**1b**,  $R' = R'' = H$ ), seinem *p,p'*-Dichlor- und *p,p'*-Dimethoxyderivat einerseits und Lewis-Säuren wie Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid, Titan-tetrachlorid und Zinkchlorid andererseits in kochendem Toluol zeigten, dass unter diesen Bedingungen keine Reaktion stattfand; es machte sich nicht einmal eine schwache Schwefelwasserstoff-Entwicklung (vgl. w.o.) bemerkbar.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die als Reagentien verwendeten Bortrifluorid-Ätherate wurden vor Ausführung der Reaktionen frisch destilliert. Zur Darstellung der Bortrifluorid-Dimethylätherat/Bortrifluorid-Gemische leitete man etwa 10 min. Bortrifluoridgas in 10 ml des frisch destillierten Ätherats mit einer Geschwindigkeit, dass die Gasblasen sich leicht zählen liessen.

*Umsetzungen der Mono- und Dithiohydantoinderivate mit Bortrifluorid-Dimethylätherat oder Bortrifluorid-Dimethylätherat/Bortrifluorid-Gemischen. Allgemeine Vorschrift.*

Gemische des Hydantoinderivates (5 mMol), des Lösungsmittels (30–50 ml Toluol oder Chlorbenzol, im Falle der 2-Thiohydantoinderivate auch Nitrobenzol) und des Bortrifluorid-Dimethylätherats (1.8 ml, 20 mMol) bzw. des Bortrifluorid-Dimethylätherat/Bortrifluorid-Reagens (1.8 ml) wurden 1–24 Stdn. unter Rückfluss und mechanischem Rühren gekocht oder in einigen Fällen auf 100–140° erwärmt. Hierbei wurden meist braune öltartige oder klebrige halb feste, in einigen Fällen auch kristalline Produkte abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 50–100 ml Wasser versetzt, gründlich durchgeschüttelt und, falls ein solches vorlag, das abgeschiedene Produkt mit dem Wasser gründlich verrieben, wobei es meist in ein festes Pulver (Fraktion A) zerfiel. Die organische Phase des Filtrates der Fraktion A wurde im Vakuum zur Trockene verdampft und lieferte die Fraktion B, während aus der wässr. Phase durch Versetzen mit konz. Ammoniak unter Eiskühlung bis zur alkalischen Reaktion in einigen Fällen eine basische Fraktion C (Imidazole des Typs 6) erhalten wurde.

Falls die Menge der Fraktion A zu gering war (oder sich überhaupt keine Fraktion A gebildet hatte), wurde das organische Lösungsmittel ohne vorherige Abtrennung der Fraktion A und der wässr. Phase durch Vakuum-Wasserdampfdestillation entfernt, wobei die Fraktion B als unlöslicher Rückstand zurückblieb. Aus ihrem wässr. Filtrat konnte in einigen Fällen eine Fraktion C wie oben erhalten werden.

Die Reinigung und nötigenfalls Auftrennung der Fraktionen A–C in ihre Komponenten erfolgte durch Umkristallisation bzw. dünnschichtchromatographisch.\*

Die Identifizierung der erhaltenen Produkte erfolgte in allen Fällen durch Vergleich der IR-Spektren mit denen authent. Verbindungen sowie auch dünnschichtchromatographisch.

Die dünnschichtchromatographischen Analysen wurden auf 35 × 75-mm- oder 80 × 200-mm-Platten ausgeführt. Adsorbens: Kieselgel G, Merck, Schichtdicke 2–2.5 μ. Aktivierung durch 1stdig. Erhitzen der lufttrockenen Platten auf 105–110°. Aufbewahren der Platten im Exsiccator über ausgeglühtem CaCl<sub>2</sub>. Die Substanzgemische wurden in Lösungen der Konzentration 2 mg/ml aufgetragen. Laufmittel: Benzol/Essigester 10:1 oder n-Hexan/Methanol 10:1. Sichtbarmachung der Flecken durch UV-Licht oder Joddampf.

Für die präparativen Trennungen wurden 20 × 20-cm-Platten benutzt; Sorbens: Kieselgel PF<sub>254+366</sub>. Schichtdicke: 1 mm. Laufmittel: Benzol/Essigester 10:1. Sichtbarmachung der Flecken im UV-Licht.

Die ausgehend von den 2-Thiohydantoinen **7a–c** erhaltenen Reaktionsgemische wurden einfach durch direkte Kristallisation aufgearbeitet.

Details sind den angeführten Beispielen zu entnehmen.

*Beispiel 1.* Ausgangsverbindung: 5,5-Diphenyldithiohydantoin (**1b**,  $R' = R'' = H$ ). Reagens: BF<sub>3</sub>-Dimethylätherat. Lösungsmittel: Toluol. Rückflussdauer: 15 Stdn. Fraktion B lieferte nach Umkristallisation aus Äthanol 1.2 g (81%) **4**. Fraktion C 0.12 g (9%) **6**.

\* Hierbei zeigte es sich, dass im Laufe der Aufarbeitung die erhaltenen Imidazole (Typ 6) in geringem Masse zu den entsprechenden 4-Imidazolinon-(2) (Typ **5a**) hydrolysiert werden.

Durch 15stg. Erhitzen von **1b** ( $R' = R'' = H$ ) in Chlorbenzol auf dem Dampfbade unter sonst gleichen Bedingungen und dünn-schichtchromatographisches Aufarbeiten der vereinigten Fraktionen A und B wurden 1:3 (90%) **4** erhalten.

*Beispiel 2.* Ausgangsverbindung wie vorstehend. Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat/ $BF_3$ . Lösungsmittel: Toluol. Rückflussdauer: 15 Stdn. Die braune klebrige Fraktion B wurde durch zweimaliges Verreiben mit je 25 ml 50proz. wässr. Essigsäure extrahiert. Beim Alkalisieren mit Ammoniak unter Eiskühlung wurden 1:2 (91%) nach der dünn-schichtchromatographischen Analyse durch geringe Mengen seines Hydrolyseproduktes (**5a**,  $R' = R'' = H$ ) sowie **4** verunreinigtes **6** erhalten.

*Beispiel 3.* Ausgangsverbindung: 1-Methyl-5,5-diphenyl-dithiohydantoin (**1b**,  $R' = Me$ ,  $R'' = H$ ). Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat. Lösungsmittel: Toluol. Rückflussdauer: 24 Stdn. Fraktion B: 67% durch Spuren der Ausgangsverbindung verunreinigtes **8b**<sup>9</sup>; Fraktion C: 21% N-Methyl-**6**.<sup>4</sup>

*Beispiel 4.* Ausgangsverbindung: 3-Methyl-5,5-diphenyl-dithiohydantoin (**1b**,  $R' = H$ ,  $R'' = Me$ ), sonst wie vorstehend. Fraktion A + B: 90%, durch Spuren der Ausgangsverbindung verunreinigtes N-Methyl-**4b**.

*Beispiel 5.* Ausgangsverbindung: 2,5-Bis (methylthio)-4,4-diphenyl-4H-imidazol (**3**,  $R = Me$ ). Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat. Lösungsmittel: Toluol, Rückflussdauer: 20 Stdn. Fraktion A: 1.15 g (87%) **6**. Fraktion C: 0.1 g (7%), durch geringe Mengen seines Hydrolyseproduktes (**5a**,  $R' = R'' = H$ ) verunreinigtes **6**.

*Beispiel 6.* Ausgangsverbindung: 5,5-Bis (p-chlorphenyl) dithiohydantoin, Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat. Lösungsmittel: Chlorbenzol, Rückflussdauer: 6 Stdn. Fraktion A: 1.1 g (60%) 4,4(5,5)-Bis(p-chlorphenyl)-2-methylthio-2-imidazolinthion-[**5(4)**]. Schmp. 219–221° (Benzol–Petroläther). dünn-schichtchromatographisch einheitlich. ( $C_{16}H_{12}Cl_2N_2S_2$  (367.32). Ber: Cl. 19.30; N. 7.62. S. 17.45. Gef: Cl. 19.35; N. 7.68; S. 17.58%).

Sowohl das dünn-schichtchromatographische Verhalten des Produktes als auch sein IR-Spektrum waren dem der chlorfreien Verbindung **4** äusserst ähnlich, woraus die Stellung der eingeführten Methylgruppe folgt.

*Beispiel 7.* Ausgangsverbindung wie vorstehend. Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat/ $BF_3$ . Lösungsmittel: Toluol. Rückflussdauer: 16 Stdn. Fraktion A: 1.02 g (56%) 4,4(5,5)-Bis(p-chlorphenyl)-2-methylthio-2-imidazolinthion-[**5(4)**], verunreinigt durch Spuren der Ausgangsverbindung. Die halb-feste, klebrige Fraktion B bestand nach der dünn-schichtchromatographischen Analyse in der Hauptsache aus obigem Methylierungsprodukt, daneben aus nicht umgesetzter Ausgangsverbindung und Spuren des Umlagerungsproduktes 2-Methylthio-4,5-bis(p-chlorphenyl)-imidazol (= p,p'-Dichlor-**6**). Schmp.: 237–239°. <sup>12</sup> Fraktion C: Spuren vorstehenden Umlagerungsproduktes.

*Beispiel 8.* Ausgangsverbindung: 4-Methylthio-5,5-diphenyl-3-imidazolin-2-on (**2a**,  $R = Me$ ,  $R' = H$ ). Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat/ $BF_3$ . Lösungsmittel: Toluol. Rückflussdauer: 24 Stdn. Fraktion A: 1.2 (100%) **5a** ( $R' = R'' = H$ ).<sup>11</sup> nach einmaligen Umkristallisieren (wässr. Methanol) dünn-schichtchromatographisch einheitlich.

*Beispiel 9.* Ausgangsverbindung: 5,5-Diphenyl-2-thiohydantoin (**7a**). Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat. Lösungsmittel: Nitrobenzol. Rückflussdauer: 3 Stdn. Die erhaltene klare Lösung wurde mit Wasser gründlich gewaschen und die organische Phase über  $MgSO_4$  getrocknet. Es kristallisierten daraus im Eisschrank 0.67 g (47%) 2-Methylthio-4,4(5,5)-diphenyl-2-imidazolion-[**5(4)**].<sup>6</sup> Nach der dünn-schichtchromatographischen Analyse hatten sich keine weiteren Reaktionsprodukte gebildet.

*Beispiel 10.* Ausgangsverbindung: 1-Methyl-5,5-diphenyl-2-thiohydantoin (**7b**). Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat. Lösungsmittel: Chlorbenzol. Rückflussdauer: 6 Stdn. Die sehr geringe Fraktion A wurde in wenig Chloroform gelöst und mit der Chlorbenzollösung vereinigt. Nach dem Trocknen über  $MgSO_4$  wurde das Produkt, 1.2 g (77%) **8a**<sup>6</sup> durch Versetzen mit Petroläther gefällt.

*Beispiel 11.* Ausgangsverbindung: **7c**. Reagens:  $BF_3$ -Dimethylätherat. Lösungsmittel: Nitrobenzol. Reaktionsdauer: 3 Stdn. bei 130–140°. Aufarbeitung wie vorstehend. Das Produkt, 0.92 g (62%) 1-Methyl-2-methylthio-4,4-diphenyl-2-imidazolion-[**5**]<sup>6</sup> wurde mit Petroläther gefällt.

#### 2-Äthylthio-4,4(5,5)-diphenyl-2-imidazolinthion-[**5(4)**]

Ein Gemisch von **1b** ( $R' = R'' = H$ ) (1.42 g; 5 mMol),  $BF_3$ -Diäthylätherat (2.5 ml; 20 mMol) und trockenem Toluol wurde 12 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1. Fraktion B: 1.36 g (87%). Schmp. 174°. ( $C_{17}H_{16}N_2S_2$  (312.45). Ber: C. 65.37; H. 5.16; N. 8.97; S. 20.49. Gef: C. 65.39; H. 5.16; N. 8.91; S. 20.35%).

#### Hydrolyse

Ein Gemisch vorstehender Verbindung (0.31 g; 1 mMol), Äthanol (4 ml) und konz. Salzsäure (2 ml)

wurde 9 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten kristallisierten 0.20 g (75%) **1a** ( $R' = R'' = H$ ) aus der Lösung. Schmp. 272–273°. identisch nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Material.<sup>6</sup>

**1-Äthyl-4-methylthio-5.5-diphenyl-3-imidazolinon-(2) (2a, R = Me, R' = Et)**

Man löste Natriummethall (0.57 g; 25 mg-Atom) und anschließend **2a** ( $R = Me, R' = H$ )<sup>6</sup> (7.1 g; 25 mMol) in wasserfreiem Äthanol (50 ml), versetzte mit Äthyljodid (4.9 ml; 60 mMol), kochte 2 Stdn. unter Rückfluss und versetzte das heisse Gemisch mit Wasser (50 ml). Beim Erkalten kristallisierten 1.55 g (22%) nicht umgesetzte Ausgangsverbindung, Schmp. 265°, aus der Lösung. Der Trockenrückstand des Filtrates wurde mit kochendem Tetrachlormethan (100 ml) ausgezogen, die Lösung auf 20 ml eingedampft und das Produkt mit Petroläther gefällt; 4.30 g (56%) **2a** ( $R = Me, R' = Et$ ). Schmp.: 176° (wässr. Methanol). ( $C_{18}H_{18}N_2OS$  (310.41) Ber: N, 9.03; S, 10.10. Gef: N, 9.07; S, 10.61%).

Die Hydrolyse dieses Produktes durch Kochen mit wässr.-äthanol. Salzsäure lieferte 89% 1-Äthyl-5,5-diphenyl-hydantoin,<sup>13</sup> Schmp. 186°.

**1-Äthyl-5.5-diphenylthiohydantoin (1b, R' = Et, R'' = H)**

Ein Gemisch von 1-Äthyl-5.5-diphenylhydantoin<sup>13</sup> (1.4 g; 5 mMol),  $P_2S_5$  (2.2 g; 10 mMol) und Tetralin (15 ml) wurde unter dauerndem Rühren 1 Stde. auf 180–200° erwärmt. Das beim Erkalten aus der Lösung kristallisierende Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Petroläther gewaschen, nach dem Trocknen in 50 ml 10proz. Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert (pH = 5). 1.45 g (93%), hellgelbes Produkt, Schmp.: 210° (wässr. Methanol). ( $C_{17}H_{16}N_2S_2$  (312.45) Ber: C, 65.37; H, 5.16; N, 8.71; S, 20.49. Gef: C, 65.57; H, 4.94; N, 8.97; S, 20.47%).

**3-Äthyl-5.5-diphenyl-2-thiohydantoin**

In 92proz. Ausbeute nach dem für das 3-Methylanaloge beschriebenen Verfahren<sup>14</sup> aus Benzil und N-Äthylthioharnstoff, Schmp.: 186° (Methanol). ( $C_{17}H_{16}N_2OS$  (296.40) Ber: N, 9.45; S, 10.79. Gef: N, 9.36; S, 11.08%).

**3-Äthyl-5.5-diphenylthiohydantoin (1b, R' = H, R'' = Et)**

Aus vorstehender Verbindung analog der Darstellung des 1-Äthylanalogens. Die Isolierung des Rohproduktes erfolgte durch Eindampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum zur Trockene. Ausb. 72%. Schmp. 143–143.5° (wässr. Methanol). ( $C_{17}H_{16}N_2S_2$  (312.45) Ber: N, 8.97; S, 20.49. Gef: N, 8.91; S, 20.26%).

**Reaktion des 5.5-Diphenylthiohydantoin (1b, R' = R'' = H) mit Galliumbromid**

Ein Gemisch von **1b** ( $R' = R'' = H$ ) (0.22 g; 0.78 mMol), trockenem Toluol (3 ml) und  $GaBr_3$  (0.97 g; 3.1 mMol) wurde bis zum Aufhören der  $H_2S$ -Entwicklung (10 Stdn.) unter Rückfluss gekocht und nach dem Erkalten mit 5 ml 5proz. Natronlauge gründlich durchgeschüttelt. Man saugte vom Ungelöstem ab, dampfte die organische Phase des Filtrats im Vakuum zur Trockene ein und kristallisierte den Rückstand aus wässr. Methanol um. 0.14 g (71%) **5b** ( $R' = R'' = H$ ), Schmp.: 318–320°, Lit.<sup>3b</sup>: 321°.

**Reaktion des 1-Methyl-2-methylthio-5.5-diphenyl-2-imidazolinthions-(4) (8b) mit Galliumbromid**

Ein Gemisch von **8b** (0.24 g; 0.77 mMol), trockenem Toluol (6 ml) und  $GaBr_3$  (2.0 g; 6.4 mMol) wurde bis zum Aufhören der  $H_2S$ -Entwicklung (3 Stdn.) unter Rückfluss gekocht und wie vorstehend aufgearbeitet. 0.18 g (83%) N-Methyl-**6**, Schmp.: 114–115°, Lit.<sup>3b</sup>: 121–122°.

**Danksagung**—Für die Aufnahme der IR-Spektren danken die Autoren Frl. Zs. Faragó, für die Ausführung der Mikroanalysen Frau Dr. I. Balogh-Batta und Mitarbeitern.

LITERATUR

- <sup>1</sup> K. Lempert, K. Zauer, J. Möller und G. Schroll, in Vorbereitung
- <sup>2</sup> R. Markovits-Kornis, J. Nyitrai und K. Lempert, *Chem. Ber.* **104** (1971), im Druck
- <sup>3</sup> E. Koltai, J. Nyitrai, K. Lempert und L. Bursics, *Chem. Ber.* **104**, 290 (1971)
- <sup>3</sup> K. Lempert und J. Nyitrai, *Tetrahedron Letters* Nr. 33, 2927 (1965);
- <sup>4</sup> K. Lempert und J. Nyitrai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **51**, 95 (1967)
- <sup>4</sup> J. Nyitrai, K. Lempert und S. Békássy, *Ibid.* **54**, 209 (1967)

- <sup>5</sup> J. Nyitrai, R. Markovits-Kornis und K. Lempert. *Ibid.* **60**, 141 (1969)
- <sup>6</sup> H. C. Carrington und W. S. Waring. *J. Chem. Soc.* 354 (1950)
- <sup>7</sup> K. Zauer, I. Zauer-Csüllög, A. Hevér und K. Lempert, *Magyar Kém. F.* [Ung. Z. Chem.] **76**, 365 (1970)
- <sup>8</sup> R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier und K. Smarzewska. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 228 (1949)
- <sup>9</sup> K. Zauer und K. Lempert: unveröffentlicht
- <sup>10</sup> H. Biltz und P. Krebs. *Liebigs Ann.* **391**, 196 (1912)
- <sup>11</sup> B. B. Corson und E. Freeborn. *Organic Syntheses*. Coll. Vol. II. S. 231. Wiley, New York (1943)
- <sup>12</sup> Eigene unveröffentlichte Versuche
- <sup>13</sup> L. M. Long, G. A. Miller, H. D. Troutman: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 902 (1948)
- <sup>14</sup> H. Biltz: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 1792 (1909)