

Zur Kenntnis des 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -thions-(5) aus Methyl-neopentylketon

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 51. Mitt.¹)

Von

F. Asinger und F. Gentz²

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen* und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 29. Juni 1965)

Bei der Einwirkung von Schwefel und gasförmigem NH_3 auf Methylneopentylketon setzt sich bei Verwendung eines Schwefelüberschusses und von bestimmten reaktionsbeschleunigenden Zusätzen bei Raumtemp. der größte Teil des in Reaktion getretenen Ketons zu 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -thion-(5) (II) um. II bildet sich mit ausgezeichneten Ausbeuten aus dem 4,4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäure-thionamid und Methylneopentylketon in Gegenwart von NH_3 und H_2S . Letztere Reaktion läßt sich mit Erfolg auch auf die Umsetzung anderer α -Oxothionamide mit Ketonen und NH_3 anwenden.

Bei der in der vorstehenden Arbeit¹ untersuchten Thiazolinbildungs-Reaktion durch gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Methyl-neopentylketon (I) erhielten wir eine gelbe krist. Verbindung der Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$, Schmp. 92—94° (II).

Ähnliche Verbindungen fanden wir früher bei der gleichen Umsetzung anderer Methylketone, wie z. B. Methylcyclohexylketon³, Pinakolin⁴, Acetophenon⁵ und Methylisopropylketon⁶.

* Korrespondenz nur an diese Adresse.

¹ Vgl. 50 Mitt.: Mh. Chem. **96**, 1461 (1965).

² Teil der Dissertation F. Gentz, Techn. Universität Dresden, 1963.

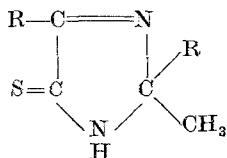
³ F. Asinger, M. Thiel, G. Peschel und K.-H. Meinicke, Ann. Chem. **619**, 145 (1958).

⁴ F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaf, Ann. Chem. **672**, 134 (1964).

⁵ F. Asinger, M. Thiel, P. Püchel, F. Haaf und W. Schäfer, Ann. Chem. **660**, 85 (1962); F. Asinger, W. Schäfer, G. Baumgarte und P. F. Müting, Ann. Chem. **661**, 95 (1963).

⁶ B. D. Reintges, Dissertat. Techn. Hochsch. Aachen, 1961.

Am Beispiel des Acetophenons konnten wir zeigen, daß es sich bei diesen gelben Verbindungen um substituierte Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) handelt, eine bisher unbekannte Verbindungsklasse.



In einer Reihe von Arbeiten konnten wir Synthesen dieser neuen Stoffklasse auf anderem Wege auffinden und den Reaktionsmechanismus klären^{4, 5, 7, 8}.

Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) bilden sich nur beim Einsatz von Methylketonen und können bei Anwendung bestimmter Reaktionsbedingungen mit guten Ausbeuten erhalten werden, insbesondere dann, wenn entweder nur die Methylgruppen in Reaktion treten können, wie im Acetophenon oder Pinakolin, oder wenn die andere mit der Ketogruppe verbundene Alkylgruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit gehemmt ist, wie z. B. im Methylcyclohexylketon oder Methyl-neopentylketon. Auf Grund der Tatsache, daß in letzterem die Thiolierung bevorzugt in der Methylgruppe abläuft¹, lassen sich Bedingungen finden, bei denen II fast ausschließlich entsteht.

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt werden konnte⁹, begünstigt ein Zusatz von Piperidin bei der Reaktion die Thiolierung in der Methylgruppe und beschleunigt die Gesamtreaktion. Wie sich diese Maßnahme beim I auswirkt, zeigt die Tab. 1.

Die Aufklärung der Konstitution von II wurde auf folgende Weise ausgeführt. Bei der Oxydation mit KMnO_4 (vgl. ⁴) in Aceton entsteht aus II eine farblose, gut kristallisierende Verbindung, in der der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt ist (III). Bei der Reduktion von II mit Mg-Pulver in methanol. Lösung werden, ähnlich wie bei den Azomethinen¹⁰, zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, und es entsteht eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}$ (IV). II verhält sich also analog wie das aus Methylcyclohexylketon entstehende Imidazolin- Δ^3 -thion-(5), das bei der Behandlung mit Na in fl. NH_3 ebenfalls 2 Wasserstoffatome aufnimmt³. II läßt sich durch

⁷ F. Asinger, F. Haaf, H. Meisel und G. Baumgarte, *Angew. Chem.* **73**, 706 (1961).

⁸ F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus (49. Mitt.), *Mh. Chem.* **96**, 1278 (1965).

⁹ Vgl. F. Asinger, W. Schäfer, B. D. Reintges, A. Wegerhoff und G. Scharein, *Ann. Chem.* **683**, 121 (1965).

¹⁰ Vgl. L. Zechmeister und J. Truka, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 2883 (1930).

Tabelle 1. Bildung von 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -thion-(5) (II) aus Methyl-neopentylketon (I), Schwefel und Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen

Methyl-neopentylketon [Mol]	Schwefel [gAt]	Zusätze	Temp., [°C]	Reakt.-dauer, [Stdn.]	Umsatz, [%]	Gew. % II im Reaktionsprodukt*
1	0,5	0,1 Mol Piperidin	20	13	10	100
0,2	0,8	0,2 Mol Piperidin	0	5	61	100
0,2	0,2	50 ml Methanol 2 ml Dimethyl- formamid	0	5	8	100
0,2	0,8	0,2 Mol Piperidin 10 ml Methanol	30	5	62	87
0,2	0,8	0,2 Mol Piperidin 10 ml Methanol	65	5	45	66
0,2	0,8	10 ml Methanol	—40 fl. NH ₃	5	31	65
1,0	3,2	50 ml Methanol 10 ml Dimethyl- formamid	35	5	58	43
1,34	0,67	1,34 Mol Pyridin	20	35	21	23

* Der Rest auf 100% besteht aus den beiden isomeren Thiazolinen- Δ^3 , vgl. 50. Mitt.¹

Kochen mit 50proz. H_2SO_4 mit 75proz. Ausbeute zu Methylneopentylketon aufspalten.

Auf Grund dieser Reaktionen konnte im Zusammenhang mit den Erkenntnissen, die wir auf dem Gebiet der Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) bereits erarbeitet hatten^{4, 5, 7, 8}, angenommen werden, daß II das 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -thion-(5) (II) darstellt, dessen Oxydationsprodukt als 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -on-(5) (III), dessen Reduktionsprodukt als 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolidin-thion-(5) (IV) angesprochen werden muß. IV konnten wir durch eine unabhängige Synthese, ausgehend vom 3,3-Dimethylbutanal aufbauen¹¹. 3,3-Dimethylbutanal wurde nach dem Verfahren von *Schmerling*¹² in schlechter Ausbeute erhalten. Durch Umsetzung des Natriumhydrogensulfid-Adduktes mit KCN wurde das bisher unbekannte Cyanhydrin hergestellt und dieses durch fl. NH_3 in das 2-Hydroxy-4,4-dimethyl-valeriansäurenitril übergeführt, welches dann sogleich in Gegenwart von Methylneopentylketon, NH_3 und H_2S zu IV umgesetzt wurde (vgl. 4), das bei 152—154° schmolz und mit dem Reduktionsprodukt (Schmp. 154°) von II keine Depression zeigte.

Schließlich gelang uns eine einfache und überzeugende Synthese von II durch Einwirkung von I auf Neopentylglyoxylsäure-thionamid in Gegenwart von NH_3 und H_2S . Bereits früher^{4, 5} hatten wir α -Oxothionamiden eine zentrale Stellung im Reaktionsgeschehen bei der Bildung der Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) eingeräumt, deren Darstellung in Substanz uns aber bisher nicht gelang. Unser Mißerfolg, solche Verbindungen durch Einwirkung von H_2S auf Acylycyanide in methanol. Lösung bei Gegenwart eines tert. Amins zu synthetisieren, schien in den Angaben von *Thesing*¹³ eine Bestätigung zu finden, daß nur solche Acylycyanide mit H_2S reagieren können, bei denen die Carbonylgruppen durch mesomeriefähige Gruppen desaktiviert sind, also bei Acylycyaniden vom Typ RNHCOCN oder CH_3OCOCN . Wir waren aber imstande, beim Einleiten von H_2S und NH_3 in ein Gemisch aus einem Acylycyanid und einem Keton Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) herzustellen⁴ und damit einen Beweis für das intermediäre Auftreten der α -Oxothionamide zu erbringen. Schließlich gelang uns auch die Darstellung und Isolierung reiner α -Oxo-thionamide mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von Acylycyaniden mit H_2S bei niedrigerer Temperatur in Gegenwart eines Trialkylamins in einem nichtpolaren Lösungsmittel, z. B. Heptan⁸ oder Äther¹⁴. α -Oxo-thionamide sind gelb bis orangerot gefärbte, gut kristallisierende und durchaus beständige Verbindungen, die z. T. 2,4-Dinitrophenylhydrazone geben. Nach folgendem

¹¹ Vgl. *H. Meisel*, Dissertat. Techn. Hochsch. Aachen, 1963.

¹² *L. Schmerling*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1650 (1946).

¹³ *J. Thesing*, *D. Witzel* und *A. Brehm*, *Angew. Chem.* **68**, 425 (1956).

¹⁴ *F. Asinger* und *F. Gentz*, *Angew. Chem.* **75**, 577 (1963).

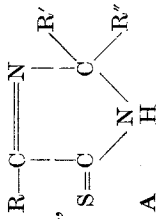
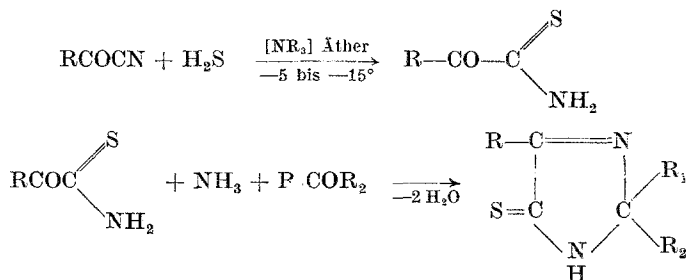


Tabelle 2. Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) der allgemeinen Formel A aus α -Oxo-thionamiden, Ketonen und Ammoniak bei Raumtemp. in Methanol (Variante a) oder in überschüssigem konz. wäfr. NH_3 (Variante b)

Nr.	-thionamid	Keton	Alkylgruppen	Umsetzung mit	Variante	Ausb. % d. Th.	Schm., [°C]
IX	4,3-Dimethyl-2-oxo-valeriansäure-	Cyclohexanon	R = Neopentyl R'R'' = Pentamethylen	NH_3	a	89	159,5—160,5
X	4,4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäure-	Aceton	R = Neopentyl R', R'' = Methyl	NH_3	a	72	137—139
XI	4,4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäure-	2,2-Dimethyl-pentanon-(4)	R, R' = Neopentyl R'' = Methyl	NH_3 (NH_4) ₂ S	a	2 84	90—93 92—93
XII	2-Oxo-phenyllessigsäure-	Cyclohexanon	R = Phenyl R'R'' = Pentamethylen	NH_3	b	74	206—207
XIII	2-Oxo-phenyllessigsäure-	Aceton	R = Phenyl R', R'' = Methyl	NH_3	b	77	187—191
XIV	2-Oxo-phenyllessigsäure-	Acetophenon	R, R' = Phenyl R'' = Methyl	NH_3 (NH_4) ₂ S	b	47 78	181 181
XV	2-Oxo-phenyllessigsäure-	2,2-Dimethyl-pentanon-(4)	R = Phenyl R' = Methyl R'' = Neopentyl	(NH_4) ₂ S	b	33	110—111,5
XVI	2-Oxo-4-methyl-valeriansäure-	Cyclohexanon	R = Isobutyl R'R'' = Pentamethylen	NH_3	b	78	131—133

Formelschema konnten wir nicht nur II, sondern eine Anzahl anderer Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) darstellen und somit die Struktur dieser Verbindungsklasse abermals eindeutig beweisen.



So lassen sich viele 2,4-substituierten Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) darstellen, indem man die verschiedensten α -Oxo-thionamide und Ketone in Gegenwart von NH_3 umsetzt. Über einfache Synthesen N-1-subst. Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) berichten wir in Kürze.

In Tab. 2 sind eine Anzahl Umsetzungen von α -Oxo-thionamiden mit verschiedenen Ketonen aufgeführt.

Je nach der Konstitution des Ketons erfolgt die Reaktion mit verschiedener Geschwindigkeit. Am raschesten setzt sich Cyclohexanon um. In manchen Fällen empfiehlt es sich, neben NH_3 noch H_2S in das Reaktionsgemisch einzuleiten. Man arbeitet mit Vorteil in methanol. Lösung bei Raumtemp. (vgl. Tab. 2, Variante a). Man kann auch in konz. wäßr. Lösungen von NH_3 arbeiten, in denen die α -Oxo-thionamide löslich sind. Bei Verwendung von nicht wasserlöslichen Ketonen als Reaktionspartner setzt man Methanol zu, bis Homogenität eingetreten ist (Variante b). Die Umsetzung verläuft so einfach, daß man sie im Reagenzglas ausführen kann.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-Methyl-2,4-dineopentylimidazolin- Δ^3 -thion-(5) (II) unter verschiedenen Bedingungen (Versuche zu Tab. 1, S. 1476).

In einem Dreihals-Kolben mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden Methylneopentylketon (I), Schwefel und verschiedene Zusätze unter bestimmten Bedingungen mit NH_3 begast. Nach beendeter Reaktion gießt man das Reaktionsgemisch in das gleiche Vol. Wasser und extrahiert mit Petroläther. Der Extrakt wird ggf. von ausgefallenem Schwefel befreit bzw. zur Entfernung restlichen Schwefels mehrmals mit farbl. wäßr. NH_4SH -Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Aus der über MgSO_4 getrockneten äther. Phase erhält man durch anschließende fraktionierte Destillation i. Vak. nicht umgesetztes I (Sdp.₅₀ 55°) sowie das Gemisch aus 2,4-Dimethyl-2-neopentyl-5-tert. butylthiazolin- Δ^3 und 2-Methyl-2,4-dineopentyl-thiazolin- Δ^3 vom Siedebereich_{0,1} 65—78° (vgl. ¹). Der Destil-

lationsrückstand wird mit wenig eiskaltem Petroläther versetzt und von ausgeschiedenem krist. gelbbraun gefärbtem 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -thion-(5) (II) abgesaugt. Schmp. 92—93° (n-Hexan).

$C_{14}H_{26}N_2S$ (254,4). Ber. C 66,09, H 10,31, N 11,01, S 12,60.
Gef. C 65,90, H 10,78, N 11,19, S 12,63.
Mol.-Gew. 277 (Benzol)

(Eingesetzte Mengen, Zusätze, Reaktionsbedingungen und II-Ausb. s. Tab. 1).

2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -on-(5) (III)

Die Lösung von 2,54 g (0,01 Mol) II in 20 ml Aceton wird portionsweise mit der Lösung von 4,75 g (0,03 Mol) $KMnO_4$ in 100 ml Aceton versetzt. Dabei tritt Erwärmung des Gemisches bis zum Sieden ein. Es wird auf Raumtemp. abgekühlt und überschüss. $KMnO_4$ mit wäbr. Oxalsäurelösung entfernt. Anschließend versetzt man mit 20 ml 2*n*- H_2SO_4 und destilliert das Aceton i. Vak. ab. Die dabei sich abscheidenden farbl. Kristalle werden abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 1,6 g (67% d. Th.) III; Schmp. 111—112° (Leichtbenzin, dann Methanol—Wasser 1:1 [Vol.]).

$C_{14}H_{26}N_2O$ (238,4). Ber. C 70,54, H 10,99, N 11,75.
Gef. C 70,43, H 11,10, N 11,70.
Mol.-Gew. 240 (Aceton)

Hydrolyse von 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolin- Δ^3 -thion-(5) (II)

2,54 g (0,01 Mol) II werden mit 20 ml 50proz. H_2SO_4 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und aus dem Gemisch durch Wasserdampfdestillation 50 ml Destillat abgetrennt. Aus diesem kristallisiert nach Zugabe von überschüss. schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin-Lösung 0,85 g (75% d. Th.) Methyl-neopentyl-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazon. Schmp. 99—101° (Methanol); Mischschmp. mit authent. Produkt¹⁵: 99—101°.

2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolidin-thion-(5) (IV) durch Reduktion von II

Zu 3 g (0,012 Mol) II, in möglichst wenig Methanol gelöst, werden 6 g (0,25 gAt.) Mg-Späne gegeben. Nach dem Anspringen der exothermen Reaktion fügt man weitere 150 ml Methanol zu. Das Gemisch erhitzt sich zum Sieden (Rückflußkühler!). Nachdem alles Mg gelöst ist (ca. 1 Stde.) destilliert man das Lösungsmittel bei Wasserbadtemp. i. Vak. ab und wäscht den Rückstand zuerst mit 2*n*- H_2SO_4 , dann mit konz. wäbr. NH_4Cl -Lösung bis zur quantitat. Entfernung der Mg-Salze. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Reduktionsproduktes muß saure Reaktion des Reaktionsgemisches vermieden werden. Aus diesem scheiden sich beim Abkühlen schwach grau gefärbte Kristalle ab, die abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 2,3 g (75% d. Th.) IV, durch 3maliges Umkristallisieren aus n-Heptan als farbl. Nadeln vom Schmp. 152—154°.

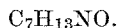
$C_{14}H_{28}N_2S$. Ber. C 65,57, H 11,01, N 10,93, S 12,50.
Gef. C 65,24, H 11,28, N 11,29, S 12,54.

¹⁵ F. C. Whitmore, C. D. Wilson, J. V. Capinjala, C. O. Tongberg, G. H. Fleming, R. V. McGraw und J. N. Cosby, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2035 (1941).

2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolidin-thion-(5) (IV) aus 2-Hydroxy-4,4-dimethylvaleriansäurenitril

a) 2-Hydroxy-4,4-dimethylvaleriansäurenitril

19,4 g (0,095 Mol) des durch Umsetzung von wäbr. Natriumhydrogensulfidlösung mit 3,3-Dimethylbutanal¹² erhaltenen Adduktes und 8 g (0,123 Mol) KCN werden in 100 ml Wasser gelöst. Nach 5 Min. stellt man den pH-Wert auf ca. 6 ein und beläßt das Gemisch noch 1,5 Stdn. bei Raumtemp. Anschließend extrahiert man mit Äther, wäscht neutral und destilliert den getrockn. Auszug i. Vak. unter Zusatz von 0,2 g Chloressigsäure. Ausb. 7,1 g (59% d. Th.), Sdp.₁₀ 103—106°; $n_D^{20} = 1,4291$.



Ber. C 66,10, H 10,30, N 11,01.
Gef. C 66,01, H 10,49, N 11,10.

b) 2-Methyl-2,4-dineopentyl-imidazolidin-thion-(5) (IV)

Zu 7 g (0,055 Mol) 2-Hydroxy-4,4-dimethylvaleriansäurenitril werden 5 ml fl. NH_3 gegeben. Nach anfänglicher Kühlung (Methanol—Trockeneis) läßt man das Gemisch nach 1 Stde. Raumtemp. annehmen; zuletzt erwärmt man 10 Min. auf 50°. Unter Eiskühlung wird in überschüss. *n*-HCl gelöst und Verunreinigungen mit Äther extrahiert. Die eisgekühlte HCl-saure Lösung wird mit wäbr. NH_4OH alkalisch gemacht und durch Ätherextraktion das entstandene 2-Amino-4,4-dimethylvaleriansäurenitril isoliert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 2,6 g (38% d. Th.) rohes Produkt. Es wird zusammen mit 11,4 g (0,1 Mol) Methylneopentylketon (I) und 0,5 g Morpholin in 10 ml Methanol gelöst und bei

Table 3. α -Oxothionamide (R—CO—CS—NH₂) aus Acylecyaniden (0,05 Mol) und H₂S (Allgemeine Vorschrift s. S. 1482)

Nr.	R	% Ausb. (g)	Mol.-Gew. Ber./Gef. (Lösungsmittel)	C		H		N		S Ber. Gef.	Schmp., °C (Lösungsmittel)	2,4-Dihitrophenylhydraton, Schmp., °C (Lösungsmittel)
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
V	CH ₃ (CH ₂) ₂ —	5,4 (0,35)	45,79 46,06	6,92 6,90	10,68 10,80						56—57 Sublimation	
VI	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —	84 (6,2)	49,64 49,27	7,64 7,64	22,04 21,95						35 (Petroläther)	
VII	(CH ₃) ₃ CCH ₂ —	94 (7,5)	52,79 52,90	8,23 8,36	8,80 9,00	20,13 20,11					76 (<i>n</i> -Heptan)	150—152 (Äthanol)
VIII	C ₆ H ₅ —	66 (5,4)	58,20 58,04	4,24 4,53	8,48 8,41	19,40 19,52					97,5—98 (Wasser)	209—210 (Äthanol—Wasser)

0° 3 Stdn. mit H₂S begast. Nach 48stdg. Stehen im Eisschrank scheiden sich aus der Lösung farbl. Kristallnadeln ab. Ausb. 2 g (38% d. Th.) IV, Schmp. 152—154° (n-Hexan); Mischschmp. mit dem aus II durch Reduktion erhaltenen IV: 153—154°.

α-Oxo-thionamide

Allgemeine Vorschrift (Versuche zu Tab. 3)

In die Lösung von 0,05 Mol Acyleyanid in 50 ml absol. Äther, der einige Tropfen Triäthylamin zugesetzt wurden, leitet man bei — 5 bis — 10° 30 Min. lang H₂S ein. Dann läßt man das Reaktionsgemisch im Verlaufe von 2 Stdn. Raumtemp. annehmen und destilliert den Äther ab. Aus dem Rückstand erhält man ggf. durch Kühlung auf ca. — 10° das gelb bis orange gefärbte krist. α-Oxo-thionamid, aus dem durch Umkristallisieren die reine Verbindung erhalten wird.

4,4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäurenitril

In Analogie zu einer Vorschrift von *Tschelinzeff*¹⁶ werden 26,8 g (0,15 Mol) frisch destilliertes 3,3-Dimethylbuttersäurebromid mit 53,8 g (0,30 Mol) Kupfer(I)-cyanid, das vorher 2 Tage bei 110° getrocknet wurde, und eine Spatelspitze P₂O₅ in 400 ml absol. Benzol 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt das Gemisch 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt von Kupfersalzen ab und wäscht den Filtrerrückstand 2mal mit je 50 ml heißem absol. Benzol nach. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausb. 9,5 g (51% d. Th.) einer farbl., übelriechenden Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 41—45°; $n_D^{20} = 1,4100$.

C₇H₁₁NO. Ber. C 67,17, H 8,86, N 11,20.

Gef. C 67,22, H 9,08, N 11,55.

2-Oxo-valeriansäurethionamid

In Abänderung der oben stehenden allgemeinen Vorschrift wird statt absol. Äther absol. Benzol verwendet. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird neutral gewaschen und Benzol i. Vak. abdestilliert. Es verbleiben 5,3 g gelbes Öl, das beim Abkühlen in Methanol—Trockeneis teilweise kristallisiert. Ausb. 3,3 g (59% d. Th.) farbl. Kristalle vom Schmp. 110—111° (CHCl₃). Das Produkt wurde nicht näher untersucht (vgl. dazu¹⁷).

C₁₀H₁₆O₂N₂S (228,3). Ber. C 52,62, H 7,07, S 14,02.

Gef. C 52,69, H 7,27, S 13,98.

Mol.-Gew. 232 (Aceton)

Der nicht kristallisierende Rückstand wird i. Vak. destilliert. Das bei 75—77° (1 Torr) übergehende Produkt verfestigt sich im Kühler zu orange-farbenen Nadeln. Durch Sublimation i. Vak. (12 Torr) erhält man daraus das reine 2-Oxo-valeriansäurethionamid (s. Tab. 3).

Imidazolin-Δ³-thione-(5) aus α-Oxothionamiden

Allgemeine Vorschriften (Versuche zu Tab. 4)

Variante a

In die ca. 20proz. Lösung von α-Oxothiosäureamid (s. Tab. 3, S. 1481) und Oxokomponente in Methanol leitet man bei Raumtemp. gasf. NH₃ ein.

¹⁶ W. *Tschelinzeff* und W. *Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2210 (1929).

¹⁷ F. *Haaf*, Dissertat. Techn. Hochsch. Aachen, 1962.

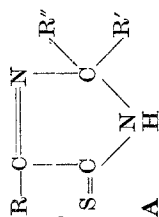


Tabelle 4. Imidazolin- Δ^3 -thione-(5) der allgemeinen Formel A aus α -Oxothionamiden, Ketonen und Ammoniak (Allgemeine Vorschriften s. S. 1482; Ausb. und Schmp. s. Tab. 2, S. 1478)

Nr.	-imidazolin- Δ^3 -thion-(5)	Mol.-Gew.		C	H	N	S	Stommenformel
		Ber.	Gef.					
IX	2,2-Pentamethylen-4-neopentyl-	238,4/229 (Aceton)		65,51 65,20	9,31 9,57	11,76 11,91	13,43 13,13	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ S
X	2,2-Dimethyl-4-neopentyl-	198,3/219 (Benzol)		60,58 60,60	9,15 9,27	14,13 13,98	16,14 15,78	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ S
XI	2-Methyl-2,4-dineopentyl-	254,4/277 (Benzol)		66,09 65,90	10,31 10,78	11,01 11,19	12,60 12,63	C ₁₄ H ₂₆ N ₂ S
XII	2,2-Pentamethylen-4-phenyl-*							
XIII	2,2-Dimethyl-4-phenyl-*							
XIV	2-Methyl-2,4-diphenyl-*							
XV	2-Methyl-2-neopentyl-4-phenyl-	260,4/256 (Aceton)		69,20 69,37	7,74 7,91	10,76 10,75	12,29 12,22	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ S
XVI	2,2-Pentamethylen-4-isobutyl-	224,4/228 (Aceton)		64,25 64,29	8,99 9,11		14,27 14,24	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ S

* Charakterisiert durch Schmp. bzw. Mischschmp. mit. authent. Produkt nach¹.

Die anfängliche Temperaturerhöhung klingt schnell wieder ab und die orange Farbe der Lösung schlägt um nach gelb. Man läßt 10 Min. stehen, gießt das Reaktionsgemisch in das 10fache Vol. Wasser und saugt die ausgefallenen Kristalle ab.

Für X genügt es, das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel zu befreien.

XI wird nach dem Versetzen mit Wasser durch Ätherextraktion isoliert, das Lösungsmittel abgedampft und das gelbbraune sirupöse Produkt chromatographisch über Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I nach Brockmann, neutral) mit absol. Äther als Eluierungsmittel gereinigt.

Bessere Ausb. an XI erhält man, wenn die methanol. Lösung der Reaktionskomponenten zunächst mit H_2S gesättigt und anschließend 2 Stdn. gleichzeitig mit NH_3 und H_2S begast wird (weitere Aufarbeitung wie für X).

Variante b

Das α -Oxothionamid und die Oxokomponente werden bei Raumtemp. in möglichst wenig Methanol gelöst und mit überschüss. konz. wäßr. NH_4OH -Lösung versetzt. Es tritt leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches ein. Man läßt ca. 1 Stde. bei Raumtemp. stehen und saugt die Kristalle ab.

Für XIV und XV empfiehlt sich die Verwendung von wäßr. konz. NH_4SH -Lösung an Stelle der wäßr. NH_4OH -Lösung.