

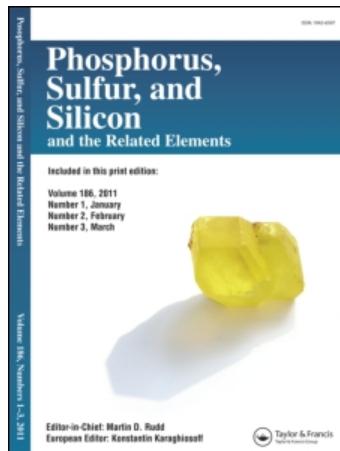
This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

REAKTIONEN VON 6-SUBSTITUIERTEN N-AKZEBTORMETHYL-BENZOTHAZOLIN-2-ONEN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF UND PHENYLISOTHIOCYANAT

Wolfgang Dölling^a, Konrad Kischkies^a, Dieter Ströhl^b, Frank Heinemann^c, Helmut Hartung^c

^a Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg D-4050 Halle/Saale, Weinbergweg 16 ^b Institut für Analytische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Weinbergweg 16 ^c Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Mühlpforte 1

To cite this Article Dölling, Wolfgang , Kischkies, Konrad , Ströhl, Dieter , Heinemann, Frank and Hartung, Helmut(1992) 'REAKTIONEN VON 6-SUBSTITUIERTEN N-AKZEBTORMETHYL-BENZOTHAZOLIN-2-ONEN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF UND PHENYLISOTHIOCYANAT', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 69: 3, 267 — 275

To link to this Article: DOI: [10.1080/10426509208040646](https://doi.org/10.1080/10426509208040646)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208040646>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REAKTIONEN VON 6-SUBSTITUIERTEN N-AKZEPTORMETHYL-BENZOTHIAZOLIN-2-ONEN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF UND PHENYLISOTHIOCYANAT

WOLFGANG DÖLLING,^a KONRAD KISCHKIES,^a DIETER STRÖHL,^b
FRANK HEINEMANN^c und HELMUT HARTUNG^c

*Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,^a
O-4050 Halle/Saale, Weinbergweg 16; Institut für Analytische Chemie der Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg,^b O-4050 Halle/Saale, Weinbergweg 16;
Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,^c
O-4020 Halle/Saale, Mühlpforte 1*

(Received January 27, 1992)

The new substituted alkyl 3-hydroxy propene dithioates **2a-e**, ketene dithioacetals **3a-e**, and 1,3-thiazoline-2-ones **4a-c** are prepared by dithiocarboxylation of the 6-substituted N-acceptormethyl benzothiazoline-2-ones **1a-f**.

The crystal structure of **4b** derived from **1c** by ring opening via nucleophilic attack of the intermediate enedithiolate on the ring C=O group has been determined by X-ray analysis. Compounds **1c** and **5** give the ring transformed substituted imidazoline-2-ones **7a,b** by reaction with phenyl isothiocyanate under basic conditions, too.

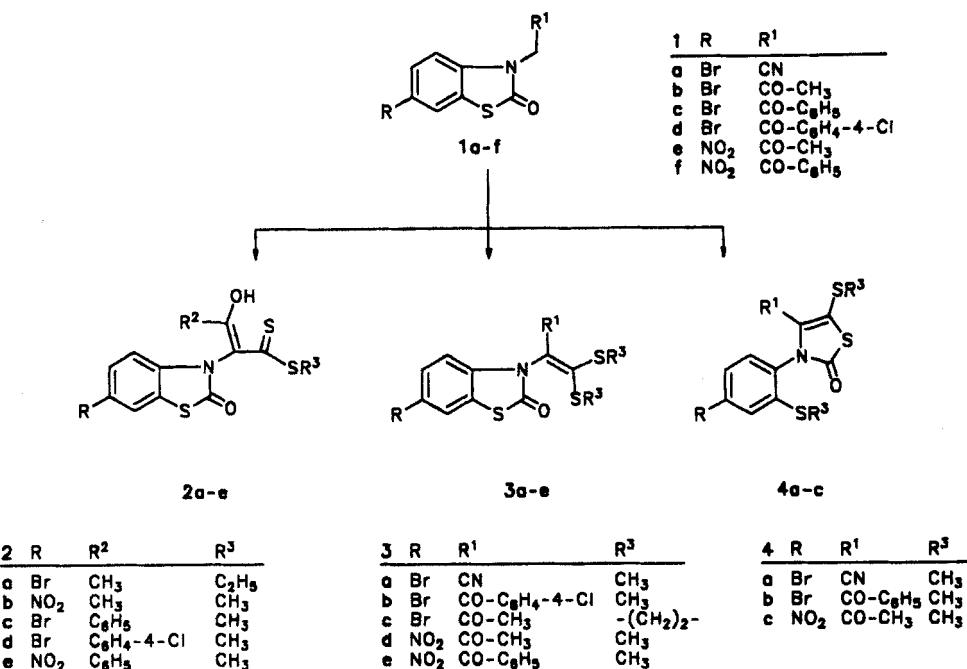
Key words: Carbon disulfide, dithiocarboxylation; ketene dithioacetal; alkyl 3-hydroxy α , β -unsaturated alkene dithioates; 1,3-thiazoline-2-ones, imidazoline-2-ones.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Dithiocarboxylierung methylenaktiver Thio- und Dithiokohlsäure-Derivate¹ interessierten wir uns für derartige Umsetzungen von substituierten Benzazolin-2-on-Derivaten.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die reversible Umsetzung von 6-Nitro-benzothiazol mit Natriummethylat in DMSO zu ringgeöffnetem 2-Methoxymethylen-amino-5-nitro-phenylthiolat führen kann.^{2,3} Außerdem sind weitere ringöffnende Reaktionen des Thiazol-Systems mit OH⁻⁴ oder sekundären Aminen⁵ bekannt.

Es sollte nun der Frage nachgegangen werden, ob 6-substituierte Benzazolin-2-on-Derivate **1a-f** einen ähnlichen Reaktionsverlauf bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff unter basischen Bedingungen ergeben. Durch den nucleophilen Angriff des Thiolat-Schwefels des intermediär entstehenden En-thiolates an das elektrophile Kohlenstoffatom der CO-Gruppe kommt es zur Spaltung der CS-Bindung des Heterocyclus. Dieser Prozeß wird durch einen Akzeptor in 6-Position begünstigt. Durch C-S-Bindungsknüpfung entsteht ein neues 1,3-Thiazolin-2-on-System, das wie gewohnt alkyliert wird. Somit wäre auch hier die Möglichkeit der Synthese neuer heterocyclischer Verbindungen gegeben.

Die Ergebnisse der Dithiocarboxylierung der 6-subst. Benzazolin-2-one **1a-f**, die über den Weg der Bromierung bzw. Nitrierung des Benzothiazolin-2-ons⁶ und anschließende Umsetzung mit Chloracetonitril,⁷ Phenacylhalogeniden oder Chloraceton^{8,9} im basischen Medium erhalten wurden, werden im Schema I und in der Tabelle I zusammengefaßt.



SCHEMA I

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen und-winkel von 4b (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen (Å)

C1 - C2	1.341(7)	C4 - O2	1.211(7)
C1 - S2	1.751(6)	C4 - S2	1.766(6)
C1 - S3	1.743(6)	C5 - S1	1.769(5)
C2 - C3	1.498(8)	C6 - N1	1.442(7)
C2 - N1	1.400(7)	C9 - Br	1.908(6)
C3 - C11	1.469(8)	C17 - S1	1.794(7)
C3 - O1	1.212(8)	C18 - S3	1.804(7)
C4 - N1	1.397(7)		

Bindungswinkel (°)

C2 - C1 - S2	111.2(4)	O2 - C4 - S2	127.1(4)
C2 - C1 - S3	127.2(4)	N1 - C4 - S2	108.0(4)
S2 - C1 - S3	121.1(3)	N1 - C4 - O2	124.8(4)
C1 - C2 - C3	126.5(4)	C2 - N1 - C4	114.7(4)
C1 - C2 - N1	114.0(4)	C2 - N1 - C6	124.6(4)
C3 - C2 - N1	119.0(4)	C4 - N1 - C6	120.7(4)
C2 - C3 - O1	117.4(5)	C5 - S1 - C17	103.4(3)
C2 - C3 - C11	120.2(4)	C1 - S2 - C4	92.0(3)
C11 - C3 - O1	122.4(5)	C1 - S3 - C18	102.9(3)

Im Ergebnis der Reaktion konnten neben den neuen Dithiocarbonsäureestern **2** und den zu erwartenden gleichfalls bisher unbekannten Keten-S,S-acetalen **3** 1,3-Thiazolin-2-one **4** erhalten werden. Bevorzugt treten die letzteren ebenfalls bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen auf, wenn man das Reaktionsgemisch ca. 1 Stunde auf 50°C erhitzt. Dabei kommt es jedoch vorrangig zur Ausbildung von Keten-S,S-acetal/1,3-Thiazolin-2-on-Gemischen, wie mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Beide Komponenten kommen ungefähr in gleichen Anteilen vor.

Während es nicht gelang, die Gemische **3a/4a** und **3d/4c** zu trennen, liefert die Dithiocarboxylierung der Verbindung **1c** neben wenig **2c** das 1,3-Thiazolin-2-on-Derivat **4b**. Durch geeignete Umkristallisation konnte **4b** analysenrein erhalten werden.

NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen auf das Vorliegen der Ringöffnungsprodukte **4** hin. Vergleicht man ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **1c** (Ausgangsprodukt), **2c** (Dithiocarbonsäureester) und **4b** (1,3-Thiazolin-2-on) so fällt eine deutliche Verschiebung des Signals für das C-Atom 4 des Ausgangsheterocylus mit den Signalen bei 111,1 (**1c**), 112,9 (**2c**) und 131,2 ppm (**4b**) auf. Auch für die Verbindungen **1a**, **3a**, **4a** und **1e**, **3d**, **4c** gelten diese Beobachtungen sinngemäß. Die entsprechenden Daten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen. Die deutliche Tieffeldverschiebung weist darauf hin, daß das ursprüngliche Benzothiazol-System nicht mehr intakt ist und wir es mit zwei getrennten aromatischen Systemen zu tun haben.

Einen Beweis für diesen Sachverhalt liefert die vorliegende Röntgenkristall-

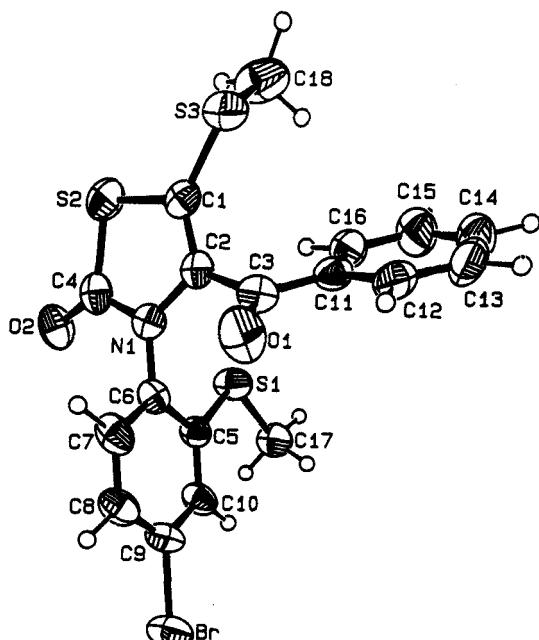


Abbildung 1 Molekülstruktur von **4b** (Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlicher Größe).

strukturanalyse von **4b**, die die Verbindung zweifelsfrei als 4-Benzoyl-3-(4-brom-2-methylthio-phenyl)-5-methylthio-1,3-thiazolin-2-on ausweist.

Molekülstruktur von **4b.** Hauptanliegen der Röntgenstrukturanalyse war die eindeutige Identifizierung der untersuchten Substanz als 4-Benzoyl-3-(4-brom-2-methylthio-phenyl)-5-methylthio-1,3-thiazolin-2-on (**4b**) und damit die Bestätigung des postulierten Reaktionsweges.

Die Molekülstruktur von **4b** ist in Abbildung 1 dargestellt, für ihre Beschreibung relevante Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle I zusammengefaßt. Der Thiazolinring zeigt im Rahmen der erzielten Genauigkeit keine Abweichungen von der Planarität. Von den exocyclisch an ihn gebundenen Atomen weichen S3 (um 0.202(2) Å) und C3 (um 0.142(6) Å) stärker und O2 geringfügig (um 0.082(4) Å) von der Ringausgleichsebene ab. Diese schließt mit den beiden Phenylringen I (C5 . . . C10) und II (C11 . . . C16) Interplanarwinkel von 83.3 bzw. 65.8° ein, I und II sind um 79.6° gegeneinander geneigt. Die Thiazolinringabmessungen (Bindungslängen und exocyclische Bindungswinkel) stimmen im Rahmen des 3σ-Signifikanzkriteriums mit den für den 4-Methylthio-2-oxo-3-phenyl-1,3-thiazolin-5-carbonsäuremethylester kürzlich von uns bestimmten und näher diskutierten Werten¹⁰ überein. Dies gilt auch für die exocyclische Bindung C4-O2 (1.211(7) Å), die dem entsprechenden Erfahrungswert in Ketonen¹¹ entspricht. Ebenso sind für das gesamte Molekül keine signifikanten Unterschiede zu den Standardwerten von Allen *et al.*¹¹ zu verzeichnen.

Abbildung 2 zeigt die Molekülpackung im Kristall. Als einziger intermolekularer Atomabstand liegt S1 . . . O2($x, 1/2 - y, 1/2 + z$) mit 3.272(5) Å signifikant unter der Summe der beiden entsprechenden van der Waals-Radien (3.32 Å nach Bondi¹²).

Ein Teil dieser Arbeit (Röntgenstrukturanalyse) wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert und am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart durchgeführt.

Eine eindrucksvolle Bestätigung der Ringöffnung des Benzazolsystems in **1c** und **5** erbrachte die Umsetzung beider Verbindungen mit dem Heterokumulen Phenylisothiocyanat im Basensystem Natriumhydrid/Dimethylformamid. Während bei

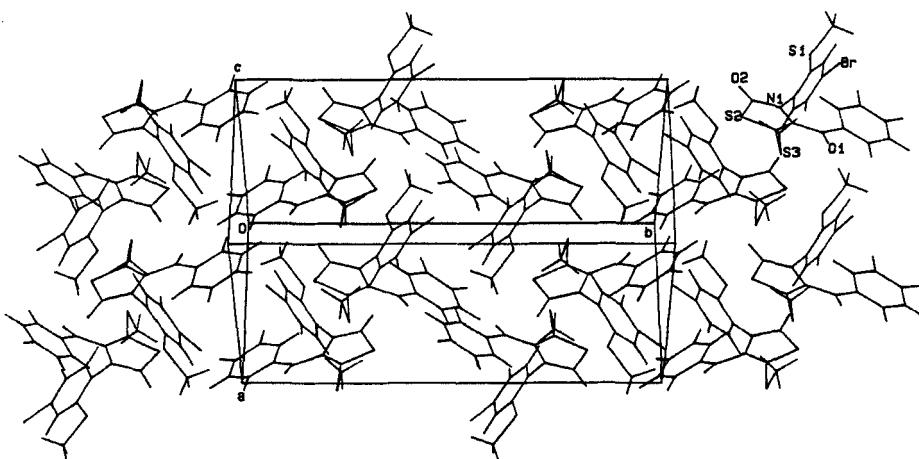
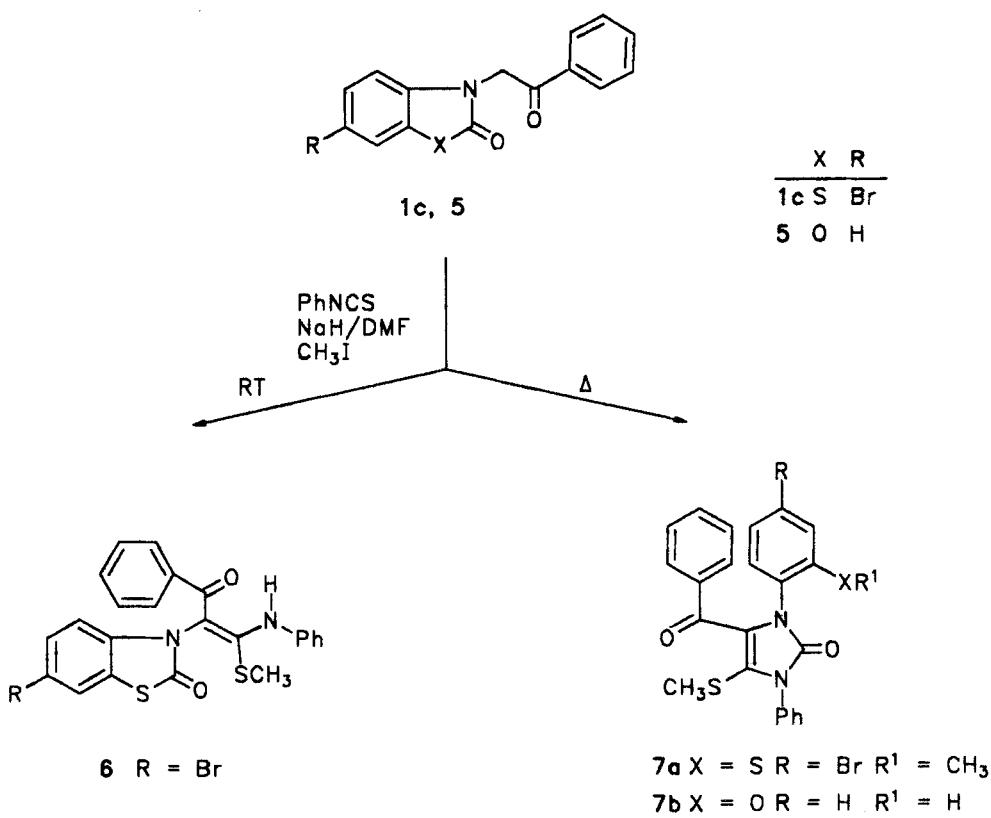


Abbildung 2 Molekülpackung von **4b** im Kristall.



SCHEMA II

RT die Bildung von **6** erfolgt, kommt es bei Temperaturerhöhung zur Ausbildung der ringgeöffneten substituierten Imidazolin-2-one **7a, b**.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heiztischmikroskop nach BOETIUS bestimmt und sind nicht korrigiert. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an Spektrometern AC 80 und WP 200 der Firma Bruker durchgeführt.

Umsetzungen von Verbindungen **1a–f** mit Schwefelkohlenstoff

Allgemeine Vorschrift:

10 mmol der betreffenden Benzazolin-2-on-Verbindung **1a–f** werden unter Rühren und N₂-Atmosphäre in ca. 50 ml abs. DMF gelöst. Diese Lösung wird auf -10°C bis -5°C gekühlt, und unter Rühren werden 1 ml (ca. 16 mmol) Schwefelkohlenstoff und 1 g Natriumhydrid (80 %ig in Paraffinöl) oder 2 g Na-tert-butylat dazugegeben. Die gewöhnlich dunkelrote Lösung wird 2 h gerührt, wobei die Temperatur gegen Ende der RT entsprechen kann. Nach erneuter Kühlung auf -10°C werden 21 mmol Alkylhalogenid bzw. 10,5 mmol Dihalogenalkan, gelöst in 10 ml abs. DMF, unter Rühren dazugegeben. Es wird ca. 30 min in der Kälte gerührt, wobei die Suspension dick werden kann, dann lässt man auf RT erwärmen. Der weitere Verlauf der Nachreaktion bestimmt in entscheidendem Maße die Art und die Ausbeute der gebildeten Produkte und wird deshalb bei den Substanzen angegeben. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis/Wasser gegossen, angesäuert und abgesaugt bzw. mit Ether extrahiert.

Dithiocarbonsäureester **2a–e**

Keten-S,S-acetale **3a–e**

1,3-Thiazoline-2-one **4a–c**

Die experimentellen und physikalischen Daten für diese Verbindungen können den Tabellen II und III entnommen werden.

TABELLE II
Experimentelle und analytische Daten der synthetisierten Verbindungen 2, 3 und 4

Nr.	Ausb. [%]	Schmp. (°C) (umkrist.)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C ber. H N S gef.
2a	62	103-105 (Ac/EtOH)	$C_{13}H_{12}BrNO_2S_3$ (390.35)	40.00 3.10 3.56 24.64 40.27 3.10 3.57 24.50
2b	66	123-128 (n-BuOH)	$C_{12}H_{10}N_2O_4S_3$ (310.36)	42.09 2.94 8.18 28.08 42.26 3.32 7.92 17.78
2c	89	158-161 (Ac/EtOH)	$C_{17}H_{12}BrNO_2S_3$ (438.39)	46.58 2.76 3.20 21.83 46.78 2.92 3.27 22.06
2d	58	76-78 (EtOH)	$C_{17}H_{11}BrClNO_2S_3$ (472.81)	43.18 2.35 2.98 20.34 43.09 2.44 3.00 20.56
2e	73	171-174.5 (Ac/EtOH)	$C_{17}H_{12}N_2O_4S_3$ (404.49)	50.48 2.99 6.93 23.78 50.44 3.01 6.89 23.57
3a	ca. 80	Gemisch mit 4a		
3b	83	172-173 (Ac/EtOH)	$C_{18}H_{13}BrClNO_2S_3$ (486.86)	44.41 2.69 2.88 19.76 44.61 2.74 2.91 19.55
3c	59	158-164 (n-BuOH)	$C_{13}H_{10}BrNO_2S_3$ (388.33)	40.21 2.60 3.61 24.77 40.25 2.70 3.58 24.94
3d	ca. 70	Gemisch mit 4c		
3e	62	180-181.5 (EtOH)	$C_{18}H_{14}N_2O_4S_3$ (418.52)	51.66 3.37 6.69 22.98 52.03 3.37 6.24 23.10
4a	ca. 80	Gemisch mit 3a		
4b	40	173-174.5 (Ac/EtOH)	$C_{18}H_{14}BrNO_2S_3$ (452.42)	47.79 3.12 3.09 21.26 47.58 3.24 2.67 21.55
4c	ca. 70	Gemisch mit 3d		

Umsetzung von 1c, 5 mit Phenylisothiocyanat

Allgemeine Vorschrift:

10 mmol der betreffenden Benzazolin-2-on-Verbindung **1c** oder **5** wird unter Röhren und Stickstoff-Atmosphäre in 50 ml abs. DMF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 10 mmol Phenylisothiocyanat, kühlt auf -10°C und trägt 11 mmol Natriumhydrid ein. Nach ca. 2 h Röhren bei RT und erneuter Kühlung gibt man 11 mmol Methyljodid zu. Die Nachrührzeit beträgt 2 h. Zur Aufarbeitung wird in ca 500 ml Eis/Wasser ausgefällt, angesäuert und der entstandene Niederschlag abgetrennt.

TABELLE III
¹H- und ¹³C-NMR-Daten

Nr.	¹ H-NMR (δ in ppm, CDCl_3)	¹³ C-NMR (δ in ppm, CDCl_3)
2a	1.24 (t, 3H, CH_3), 1.82 (s, 3H, CH_3), 3.09 (q, 2H, SCH_2), 6.71 (d, H, Arom.), 7.38 (d, H, Arom.), 7.60 (s, H, Arom.), 15.81 (s, H, OH)	215.0 (C=S), 177.0, 168.4 (C=O), 135.2, 128.8, 125.5, 124.1, 118.5, 118.2, 112.5, 28.3, 19.8, 11.8
2b	1.96 (s, 3H, CH_3), 2.48 (s, 3H, SCH_3), 6.98 (d, H, H-4), 8.20 (dd, H, H-5), 8.42 (d, H, H-7), 15.59 (s, H, OH)	215.7 (C=S), 176.9, 168.8 144.5, 141.2, 123.4, 123.2, 119.2, 118.2, 111.2, 19.9, 17.3
2c	2.51 (s, 3H, SCH_3), 6.74 (d, H, H-4), 7.24-7.47 (m, 7H, Aromat), 15.94 (s, H, OH)	217.3 (C=S), 174.0, 169.5 (C=O), 136.0, 133.0, 131.3, 129.8, 128.5, 128.9, 123.9, 118.1, 116.4, 112.9, 17.6
2d	2.52 (s, 3H, SCH_3), 6.72 (d, H, H-4), 7.25-7.32 (m, 6H, Aromat), 7.50 (d, H, H-7), 15.81 (s, H, OH)	
2e	2.55 (s, 3H, SCH_3), 6.91 (d, H, H-4), 7.02-7.46 (m, 5H, Aromat), 8.06-8.03 (m, 2H, H-5, H-7)	
3b	2.27 (s, 6H, 2* SCH_3), 6.84-7.89 (m, 8H, Aromat)	168.7, 113.5, 128.7, 116.4, 125.3, 124.1, 136.1, 127.6, 180.1, 134.8, 128.8, 130.4, 139.3, 155.3, 17.4, 18.3
3c		168.2, 112.8, 128.9, 116.6, 125.5, 124.4, 134.6, 117.0, 191.1, 25.6, 170.6, 36.3, 40.8
3e	2.27 (s, 3H, SCH_3), 2.32 (s, 3H, SCH_3), 7.10-8.33 (m, 8H, Aromat)	
4b	2.32 (s, 3H, SCH_3), 2.34 (s, 3H, SCH_3), 7.03-7.52 (m, 6H, Aromat)	169.3, 131.2, 128.9, 124.1, 129.8, 132.5, 140.3, 120.4, 185.3, 138.9, 128.8, 128.6, 134.0, 135.0, 19.8, 15.7
4c	2.52 (s, 3H, SCH_3), 6.72-7.50 (m, 8H, Aromat), 15.81 (s, H, OH)	

N-[2-Anilino-(methylthio)-1-benzoyl-vinyl]-6-brom-benzothiazolin-2-on 6

Schmp.: 181–184°C (Ac)

Ausb.: 28%, gelbe Kristalle

 $C_{23}H_{17}BrN_2O_2S_2$ Ber. C 55,54 H 3,44 N 5,63 S 12,89

(497,44) Gef. C 54,95 H 3,42 N 4,86 S 12,69

Die Verbindung 6 ist schwerer in EtOH löslich als Verbindung 7a und kann somit aus dem entstandenen Gemisch isoliert werden.

 ^{13}C -NMR (CDCl₃, δ in ppm): 170,4; 113,1; 129,5; 116,0; 126,4; 123,7; 137,5; 107,5; 191,3; 138,7; 128,1; 129,6; 130,5; 166,1; 16,5; 139,2; 126,3; 123,9; 125,2 1H -NMR (CDCl₃, δ in ppm): 1,83 (s, 3H, SCH₃) 6,82–7,47 (m, 13H, Aromaten) 13,56 (s, H NH)

Die hohe Tieffeldverschiebung des NH-Signals tritt infolge einer starken Wasserstoffbrückenbindung auf, die Z-Konfiguration von 6 ist somit festgelegt.

5-Benzoyl-1-(4-brom-2-methylthio-phenyl)-4-methylthio-3-phenyl-imidazolin-2-on 7a

Nachreaktion: statt 1,5 h bei RT 1 h bei 50–60°C gerührt.

Schmp.: 174–178°C (EtOH)

Ausb.: 30% gelbliche Kristalle

 $C_{24}H_{19}BrN_2O_2S_2$ Ber. C 56,36 H 3,74 N 5,48 S 12,54

(511,47) Gef. C 56,01 H 3,77 N 5,12 S 12,75

 1H -NMR (CDCl₃, δ in ppm): 1,76 (s, 3H, SCH₃, Het.) 2,35 (s, 3H, SCH₃, Arom.) 7,27–7,89 (m, 13H, Arom.) ^{13}C -NMR (CDCl₃, δ in ppm): 185,0; 139,8; 151,6; 18,6; 15,8; 122–138.

TABELLE IV

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å) für die Nichtwasserstoffatome von 4b $U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
Br	0.25803(8)	0.45824(4)	0.33303(6)	0.0681(3)
S1	0.6301(2)	0.35026(8)	0.7730(1)	0.0521(5)
S2	0.9433(2)	0.18493(7)	0.6814(2)	0.0541(6)
S3	1.2331(2)	0.26801(8)	0.7412(2)	0.0538(6)
N1	0.7886(5)	0.2858(2)	0.5864(4)	0.039(1)
O1	0.9438(6)	0.3978(2)	0.5018(5)	0.075(2)
O2	0.6443(5)	0.1908(2)	0.5746(4)	0.057(2)
C1	1.0349(6)	0.2612(3)	0.6891(5)	0.041(2)
C2	0.9375(6)	0.3082(3)	0.6358(5)	0.037(2)
C3	0.9777(6)	0.3778(3)	0.6116(5)	0.046(2)
C4	0.7663(7)	0.2189(3)	0.6039(5)	0.044(2)
C5	0.5791(6)	0.3614(3)	0.6040(5)	0.041(2)
C6	0.6626(6)	0.3269(3)	0.5271(5)	0.039(2)
C7	0.6266(7)	0.3306(3)	0.3946(5)	0.048(2)
C8	0.5060(7)	0.3698(3)	0.3347(5)	0.049(2)
C9	0.4268(6)	0.4047(3)	0.4116(6)	0.046(2)
C10	0.4592(6)	0.4009(3)	0.5441(5)	0.043(2)
C11	1.0535(6)	0.4192(3)	0.7189(6)	0.042(2)
C12	1.1230(7)	0.4775(3)	0.6906(7)	0.054(2)
C13	1.1922(8)	0.5181(4)	0.7905(10)	0.073(3)
C14	1.1908(8)	0.5019(4)	0.9125(9)	0.078(3)
C15	1.1205(9)	0.4437(4)	0.9453(8)	0.073(3)
C16	1.0512(7)	0.4031(3)	0.8492(6)	0.049(2)
C17	0.5048(7)	0.4056(3)	0.8350(6)	0.055(2)
C18	1.2575(9)	0.2539(4)	0.9126(6)	0.074(3)

5-Benzoyl-1-(2-hydroxy-phenyl)-4-methylthio-3-phenyl-imidazolin-2-on 7b

Schmp.: 203–204°C (n-BuOH)

Ausb.: 61%, gelbliche Kristalle

 $C_{23}H_{18}N_2O_3S$ Ber. C 68,64 H 4,51 N 6,96 S 7,97

(402,47) Gef. C 68,64 H 4,59 N 6,86 S 8,14

¹H-NMR (DMSO-D₆, δ in ppm): 1,78 (s, 3H, SCH₃) 3,45 (s, H, OH) 6,81–7,91 (m, 14H, Aromaten)¹³C-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 185,0; 150,8; 152,0; 19,2; 122–139.

MS (m/e, %): 402(91), 387(3), 297(3), 135(7), 119(10), 105(100).

Röntgenkristallstrukturanalyse von 4-Benzoyl-3-(4-brom-2-methylthio-phenyl)-5-methylthio-1,3-thiazolin-2-on (4b): Kristalldaten: C₁₈H₁₄BrNO₂S₃; M_r = 452,4; monoklin, P2₁/c; a = 8.868(3), b = 20.42(6), c = 10.557(3) Å, β = 101.11(2)°, V = 1876(1) Å³, Z = 4; D_x = 1.602 g cm⁻³; F(000) = 912; λ (MoK α) = 0.71073 Å; μ = 2.45 mm⁻¹; T = 293 K. Datensammlung: Ein blättchenförmiger Kristall (ca. 0.7 × 0.6 × 0.2 mm) wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer Stoe STADI 4 unter Verwendung von MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) untersucht. Bis $2\Theta_{\max}$ = 53.0° wurden 8017 Intensitäten gemessen, von denen 3705 symmetrieeunabhängige waren ($R_{\text{int}} = 0.058$) und 2698 mit $I > 3.92 \sigma(I)$ für alle Berechnungen verwendet wurden (Programme SHELXS-86¹³), SHELX-76,¹⁴ EDIT.¹⁵ Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel von 100 Reflexen im 2 Θ -Bereich 27.0–39.0° verfeinert. Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, und alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; R = 0.076, R_w = 0.076, S = 2.82; Wichtungsschema w = 3.95/ $\sigma^2(F_0)$ + 0.0025F₀². Sämtliche Wasserstoffatome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Positionen. Es standen 11.6 Reflexe pro zu verfeinerndem Parameter (232 Parameter) zur Verfügung.; max. und min. $\Delta\rho$ = 1.31 bzw. -1.38 e Å⁻³, wobei alle Differenzelektronendichthemaxima bis herab zu einem Wert von 0.5 e Å⁻³ in der Nähe des Br-Atoms liegen. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55799, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. M. Augustin and W. Dölling, *Z. Chem.*, **30**, 395 (1990).
2. G. Bartolini, F. Ciminale and P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1472 (1975).
3. G. Bartolini, F. Ciminale, M. Fiorento and P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 732.
4. P. Haake and J. M. Duclos, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 461.
5. A. V. Ilespaa, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1723 (1968).
6. J. J. D'Amico, F. G. Bollinger and J. J. Freeman, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1503 (1988).
7. J. D. D'Amico, J. T. Marvel and F. G. Bollinger, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1375 (1988).
8. V. Kalcheva, A. Antonov, N. Simov and N. Mincheva, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, **39**, 59 (1986); *C. A.*, **107** 175924j (1987).
9. A. Lacova and E. Sidoova, *Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae, Chim.*, **35**, 125 (1987); *C. A.*, **110**, 231 500u (1989).
10. F. Heinemann, W. Dölling and H. Hartung, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, **C48**, 305 (1992).
11. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1–S19.
12. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441–451 (1964).
13. G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986.
14. G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976.
15. M. Jaskólski, *EDIT*, Program for Edit Atomic Information from Atom Data Files, University of Poznań, 1982.