

Synthesis of 1,3-Bisaryl-4,5-dimethyl-1,3-dihydro-2H- imidazole-2-thione

Xiaolin Yu, Lifan Lai, Yu Jiang, Chengfu Pi*

Qianjiang College, Hangzhou Normal University, Hangzhou Zhejiang
Email: cfpi@hznu.edu.cn

Received: Feb. 17th, 2015; accepted: Feb. 28th, 2015; published: Mar. 5th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

This paper mainly described the synthesis of 1,3-bisaryl-4,5-dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazole-2-thione from the condensation reaction of 1,3-diarylthiourea and acetoin under solvent-free conditions by refluxing in moderate yields. All compounds were confirmed by ¹HNMR, ¹³CNMR, and IR spectrography. The results showed that this method has advantages of simple operation, and is economical and environment-friendly.

Keywords

Imidazole, Thione, Solvent-Free Reaction, Synthesis

1,3-二芳基-4,5-二甲基咪唑硫酮的合成

余小灵, 赖力凡, 江 禹, 皮承富*

杭州师范大学钱江学院, 浙江 杭州
Email: cfpi@hznu.edu.cn

收稿日期: 2015年2月17日; 录用日期: 2015年2月28日; 发布日期: 2015年3月5日

摘 要

本文以N,N-二芳基取代硫脲和乙偶姻为原料在氮气保护和无溶剂的条件下, 加热回流缩合合成了目标物

*通讯作者。

1,3-二芳基取代-4,5-二甲基咪唑硫酮**1**和**2**。这些化合物已得到¹HNMR、¹³CNMR和IR光谱确证。该方法具有操作简便，经济和环保等优点。

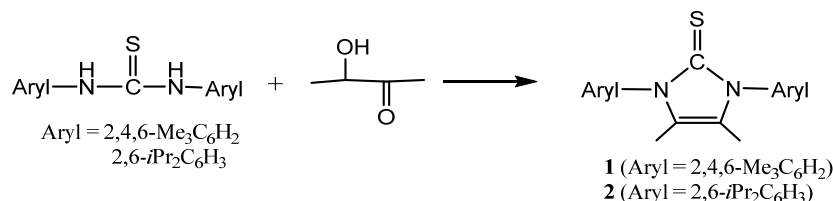
关键词

咪唑，硫酮，无溶剂反应，合成

1. 引言

咪唑硫酮不但是合成 N-杂卡宾的重要中间体 [1]，而且也是一种有趣的优良配体。这主要是咪唑硫酮上的硫属于典型的软碱，具有良好的配位能力，尤其是与过渡金属有很强的配位能力，能够与大多数金属和非金属形成稳定的配位化合物 [2] [3]，因此中性的硫酮配体的合成研究得到广泛关注，进一步丰富了有机硫化学。

文献报导的咪唑硫酮的合成方法主要有以下三种：1) 以二胺为原料制备咪唑硫酮 [4]；2) 以 N-杂环卡宾为原料制备咪唑硫酮 [2]；3) 以硫脲为原料制备咪唑硫酮 [5]。其中第三种方法被多次用来制备相应的 N,N-二烷基取代咪唑硫酮配体和 N-杂环卡宾，后者已被广泛应用于配位化学和有机化学反应的催化剂 [6]-[8]。最初化学家 Kuhn 等 [5]利用第三种方法以正己醇为溶剂利用 N,N-二烷基硫脲和 3-羟基-2-丁酮为原料，通过脱水缩合反应高收率地获得相应的 N,N-二烷基取代咪唑硫酮。后来 Lyapkalo 等 [9]将该法进行了改进和拓展，将溶剂换为正戊醇，以 N,N-二烷基取代硫脲和 3-羟基-2-丁酮为原料，也高收率地获得的相应的 N,N-二烷基取代咪唑硫酮。本文利用无溶剂反应合成了 1,3-二芳基取代咪唑硫酮，本文合成方法没有使用催化剂和有毒有害的有机溶剂，操作和后处理简单，经济对环境友好等优点。合成路线如下：



2. 实验方法

2.1. 主要仪器与试剂

熔点测定仪，温度计未校正；Brucker DRX-500 核磁共振仪；Thermo Nicolet IS5 红外光谱仪。N,N-二(2,4,6-三甲基苯基)硫脲和 N,N-二(2,6-二异丙基苯基)硫脲自制；2,4,6-三甲基苯胺(99%)、2,6-二异丙基苯胺(90%)、乙偶姻(97%)和二硫化碳(99.9%) (阿拉丁公司)。

2.2. N,N-二芳基咪唑硫酮[1(R = 2,4,6-三甲基苯基)和 2(R = 2,6-二异丙基苯基)]的合成

在氮气保护下，在 250 mL 圆底烧瓶中，0.12 mol 加入 N,N-二(2,4,6-三甲基苯基)硫脲，1.83 10.76 (0.12 mol)乙偶姻，装上分水器和球形冷凝管，回流分水 4 h。冷却，升华得产物 N,N-二芳基咪唑硫酮。依次获得产物 1 和 2。

N,N-二(2,4,6-三甲基苯基)咪唑硫酮(**1**)，白色固体，产率为 83.5%。熔点：287°。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.03 (s, 4 H), 4 H, 2.36 (s, 6H), 2.13 (s, 12 H), 1.89 (s, 6 H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): 161.39, 138.89, 135.93, 132.16, 129.32, 121.07, 21.22, 17.74, 9.49. IR (石蜡油): 2924 (w), 2856 (w), 1665 (w), 1604 (w), 1487 (s), 1360 (s), 1301 (m), 1126 (w), 1121 (w), 1036 (w), 1121 (w), 893 (w), 856 (s), 819

(m), 724 (w), 569 (m), 486 (m)。

N,N-二(2,6-二异丙基苯基)咪唑硫酮(**2**)，白色固体，产率为 30.5%。熔点：293°。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.49 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.33 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H), 2.71 (hept, *J* = 6.9 Hz, 4 H), 1.93 (s, 6 H), 1.36 (d, *J* = 7.0 Hz, 12 H), 1.36 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H), 1.26 (d, *J* = 6.8 Hz, 12 H)。¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): 165.19, 146.75, 132.09, 129.88, 124.19, 121.75, 28.98, 24.22, 23.69, 10.01。IR (石蜡油): 3071 (w), 2925 (s), 1692 (w), 1658 (w), 1592 (w), 1261 (m), 1178 (w), 1099 (w), 1056 (w), 1012 (w), 938 (w), 798 (s), 747 (m), 635 (w), 593 (w), 537 (w), 483 (w), 435 (w)。

3. 结果与讨论

据我们所知，目前 1,3-N,N-二芳基取代咪唑硫酮的合成是利用对空气敏感的 N-杂环卡宾(或者咪唑盐)与单质硫直接反应或者在微波和催化剂存在的条件下反应得到 [2] [10]，这些方法对操作要求较高，后处理较烦，还使用了有机溶剂，成本较高。本文以 1,3-二芳基取代硫脲为原料，分别与乙偶姻直接加热脱水 6 h，合成了 N,N-二(2,4,6-三甲基苯基)咪唑硫酮(**1**)，N,N-二(2,6-二异丙基苯基)咪唑硫酮(**2**)，产率分别为 83.5%和 30.5%。结果表明了苯环 2,6 位空间位阻大小对目标化合物的产率影响较大。这些重要产物均通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 IR 谱确证。

4. 结论

以 N,N-二芳基取代硫脲，在无溶剂的条件下采用加热回流脱水的方法直接合成了目标物 1,3-N, N-二芳基取代咪唑硫酮 **1** 和 **2**。初步探索了空间位阻对环化产物收率的影响。该方法操作简便，经济环保。符合绿色合成化学的要求。

基金项目

浙江省自然科学基金(Y4110570); 国家自然科学基金(No. 21271057)和杭州市市属高校中青年学术带头人扶持计划资助项目。

参考文献 (References)

- [1] 姜岚, 李争宁, 赵德峰 (2009) N-杂环卡宾及其金属络合物的合成. *化学进展*, **21**, 1229-1240.
- [2] Tretiakov, M., Shermolovich, Y.G., Singh, A.P., Samuel, P.P., Roesky, H.W., Niepötter, B., Visscher, A. and Stalke, D. (2013) Lewis-base stabilized diiodine adducts with N-heterocyclic chalcogenamides. *Dalton Transactions*, **42**, 12940-12946.
- [3] Owen, G.R., Gould, P.H., Moore, A., Dyson, G., Haddow, M.F. and Hamilton, A. (2013) Copper and silver complexes bearing flexible hybrid scorpionate ligand mpBm. *Dalton Transactions*, **31**, 11074-11081.
- [4] Saravanakumar, S., Oprea, A.I., Kindermann, M.K., Jones, P.G. and Heinicke, J. (2006) Annelated N-heterocyclic carbenes: 1,3-dineopentyl-naphtho[2,3-d]imidazol-2-ylidene: Synthesis, KOH addition product, transition-metal complexes, and annelation effects. *Chemistry—A European Journal*, **12**, 3143-3154.
- [5] Kuhn, N. and Thomas, K. (1993) Synthesis of imidazol-2-ylidenes by reduction of imidazole-2(3H)-thiones. *Synthesis*, **6**, 561-562.
- [6] 孙小宇, 吴劼 (2006) N-杂环卡宾: 一种多用途有机小分子催化剂. *有机化学*, **6**, 745-756.
- [7] 刘波, 张娜, 陈万芝 (2010) 过渡金属 N-杂环卡宾配合物合成. *化学进展*, **11**, 2134-2146.
- [8] 柳清湘, 李正名 (2004) N-杂环卡宾的反应及应用. *化学通报*, **10**, 715-722.
- [9] Kunetskiy, R.A., Císařová, I., Šaman, D. and Lyapkalo, I.M. (2009) New lipophilic 2-amino-N,N'-dialkyl-4,5-dimethylimidazolium cations: Synthesis, structure, properties, and outstanding thermal stability in alkaline media. *Chemistry—A European Journal*, **15**, 9477-9485.
- [10] Kindwai M., Kakreja, S., Rastogi, S. and Singhal, K. (2007) Environmentally benign approach to imidazole 2-thiones, *Indian Journal of Chemistry (Section B)*, **46B**, 1549-1553.