

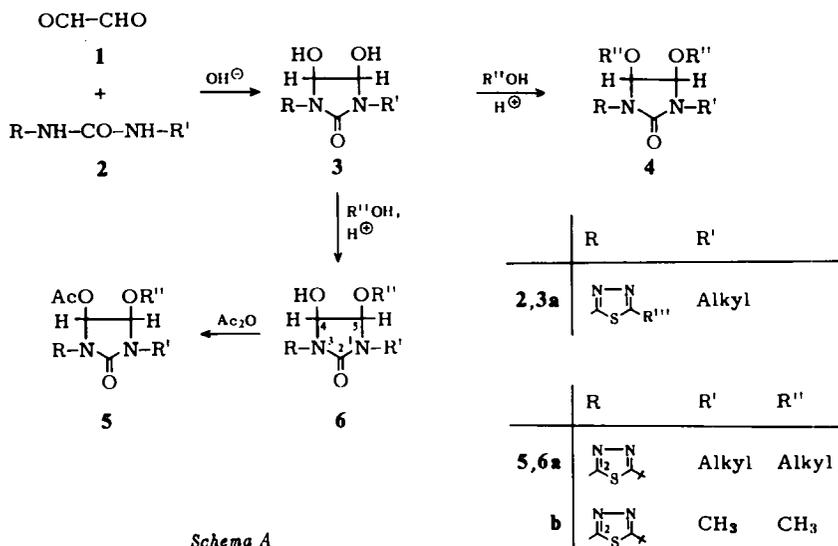
Notiz zur Konstitution von 5-Alkoxy-1-alkyl-4-hydroxy-3-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2-imidazolidinonen

Carl Metzger¹⁾ und Jürgen Kurz*

Wissenschaftliche Laboratorien der Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld,
D-5600 Wuppertal-1, Postfach 130105

Eingegangen am 3. Juli 1974

Alkylsubstituierte Harnstoffe **2** und Glyoxal **1** bilden unter Basenkatalyse 4,5-Dihydroxy-2-imidazolidinone **3**²⁾, aus denen durch Umsetzung mit Alkoholen in Gegenwart von Mineralsäuren die 4,5-Dialkoxy-2-imidazolidinone **4** erhältlich sind^{3a-3e)} (Schema A).



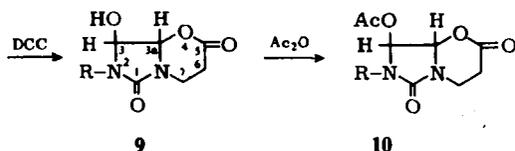
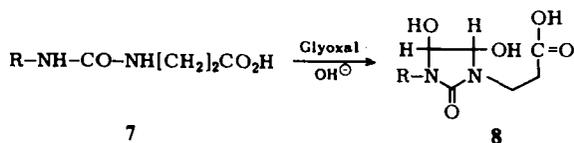
Geht man von 1-Alkyl-3-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)harnstoffen **2a** aus, so werden analog die entsprechend substituierten 4,5-Dihydroxy-2-imidazolidinone **3a** erhalten. Unterschiedlich zu **3** führen aber die Umsetzungen von **3a** mit Alkoholen zu 5-Alkoxy-4-hydroxy-2-imidazolidinonen **6a**⁴⁾. Der Konstitutionsbeweis wurde mit dem 3-(5-*tert*-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-hydroxy-5-methoxy-1-methyl-2-imidazolidinon (**6b**) anhand der ¹H-NMR-Signale (Singulets) der Protonen in 4- und 5-Stellung (**5b** und **6b**) geführt.

1) Geänderte Adresse: C. Metzger, Bayer AG, Pflanzenschutz-Produktion, D-4047 Dormagen.

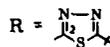
2) H. Pauly und H. Sauter, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 2063 (1930).

3) 3a) BASF (Erf. H. Scheuermann, B. von Reibnitz und A. Woerner), D. B. P. 910475 (18. Aug. 1951) [C. 1955, 702]. — 3b) S. L. Vail, P. J. Murphy jr., J. G. Frick jr. und J. D. Reid, Amer. Dyest. Rep. 50, 27 (1961). — 3c) S. L. Vail, R. H. Barker und P. G. Mennit, J. Org. Chem. 30, 2179 (1965). — 3d) H. Petersen, Textilveredlung 3, 51, 629 (1968). — 3e) H. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 726, 89 (1969).

4) Bayer AG (Erf. C. Metzger, D. Rücker und L. Eue), D. O. S. 2013406 (7. Okt. 1970) [C. A. 76, 25300e (1972)].



Schema B



Als Vergleichsmaterial dienen die Spektren der Lactone **9** und **10**, deren Konstitution durch ihre Herstellung gesichert ist (Schema B). Die Lage des Protons in 3-Stellung von **9** ergab sich aus der Signalverschiebung nur eines Protons nach der Acetylierung zu **10** (Tab.). Eine entsprechende Lageveränderung wiederum nur eines Protons wurde nach der Acetylierung der Methoxy-Verbindung **6b** zum Acetat **5b** erhalten (Tab.). Die chemischen Verschiebungen beider Protonen sind vergleichbar, so daß sich daraus die für **6a** angegebene Konstitution ableiten läßt.

Die Signale der Protonen sowohl in **5b** und **6b** als auch in **10** lassen keine Multiplizität erkennen, was auf eine geringe Spin-Spin-Kopplung hindeutet und damit einen Hinweis auf eine *trans*-Konfiguration gibt. Zu gleichen Ergebnissen kamen *Vail et al.*^{3c)} bei der ¹H-NMR-Untersuchung am 4,5-Dihydroxy-1,3-dimethyl-2-imidazolidinon.

Chemische Verschiebungen einiger 4-Hydroxy-3-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2-imidazolidinone⁵⁾ (in τ)

	3-H	3a-H		4-H	5-H
9	3.86	4.21	6b	5.20	5.22
10	3.03	4.24	5b	3.20	5.27

Die 5-Alkoxy-4-hydroxy-2-imidazolidinone **6a** besitzen bemerkenswerte herbizide Eigenschaften⁴⁾.

Experimenteller Teil

3-(5-*tert*-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-hydroxy-5-methoxy-1-methyl-2-imidazolidinon (**6b**): Zu einer Suspension von 214.3 g (1 mol) 1-(5-*tert*-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-methylharnstoff und 91.2 g (1.2 mol) Glyoxal-Monohydrat in 600 ml Methanol wird bis pH 8–9 methanol. Kalilauge getropft. Bei leicht exothermer Reaktion tritt innerhalb von 2 h Lösung ein. Anschließend wird 3 h bei 40°C gerührt und danach langsam 70 ml konz. Schwefelsäure eingetropft. Nach 6stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird auf die Hälfte eingedampft und stark abgekühlt. Schmp. 129°C (Methanol); Ausb. 243.0 g (85%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (286.3) Ber. N 19.6 S 11.2 Gef. N 19.6 S 11.3

⁵⁾ Lösungsmittel: CDCl_3 ; Innerer Standard: 3-Trimethylsilylpropansulfonsaures Natrium; Gerät: Varian A 60.

4-Acetoxy-3-(5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-5-methoxy-1-methyl-2-imidazolidinon (5b): 28.6 g (0.1 mol) **6b** werden wie üblich mit Acetanhydrid umgesetzt. Schmp. 108°C (Methanol); Ausb. 30.1 g (92%).

$C_{13}H_{20}N_4O_4S$ (328.4) Ber. N 17.1 S 9.8 Gef. N 17.1 S 9.6

1-(2-Carboxyäthyl)-3-(5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon (8): Zur Lösung von 54.4 g (0.2 mol) 3-[3-(5-tert-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ureido]propionsäure (**7**)⁶⁾ und 11.2 g (0.2 mol) gepulv. Kaliumhydroxid in 300 ml Methanol werden 15.2 g (0.2 mol) Glyoxal-Monohydrat gegeben und 1 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 50 ml Wasser gelöst, bei guter Kühlung mit 25 ml 20proz. Schwefelsäure versetzt und abgesaugt. Schmp. 107–108°C (Ligroin); Ausb. 53.0 g (80%).

$C_{12}H_{18}N_4O_5S$ (330.4) Ber. N 17.0 S 9.7 Gef. N 17.1 S 9.3

2-(5-tert-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-hydroxy-perhydroimidazo[4,3-b][1,3]oxazin-1,5-dion (9): Zur Lösung von 16.5 g (0.05 mol) **8** in 500 ml trockenem Essigester wird unter Rückfluß eine Lösung von 10.4 g (0.05 mol) Dicyclohexylcarbodiimid in 100 ml trockenem Essigester getropft. Nach 3stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird abgekühlt, vom ausgeschiedenen Dicyclohexylharnstoff abgesaugt und eingedampft. Schmp. 182–184°C (Aceton); Ausb. 9.1 g (58%).

$C_{12}H_{16}N_4O_4S$ (312.5) Ber. C 46.2 H 5.1 N 18.0 S 10.3
Gef. C 46.4 H 5.4 N 17.4 S 10.0

3-Acetoxy-2-(5-tert-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-perhydroimidazo[4,3-b][1,3]oxazin-1,5-dion (10): 4.0 g (0.013 mol) **9** werden wie üblich mit Acetanhydrid umgesetzt. Schmp. 162°C (Äther); Ausb. 3.7 g (82%).

$C_{14}H_{18}N_4O_5S$ (354.4) Ber. C 47.5 H 5.1 N 15.8 S 9.0
Gef. C 47.8 H 5.3 N 15.6 S 8.7

⁶⁾ Schmp. 205–206°C (Methanol).