

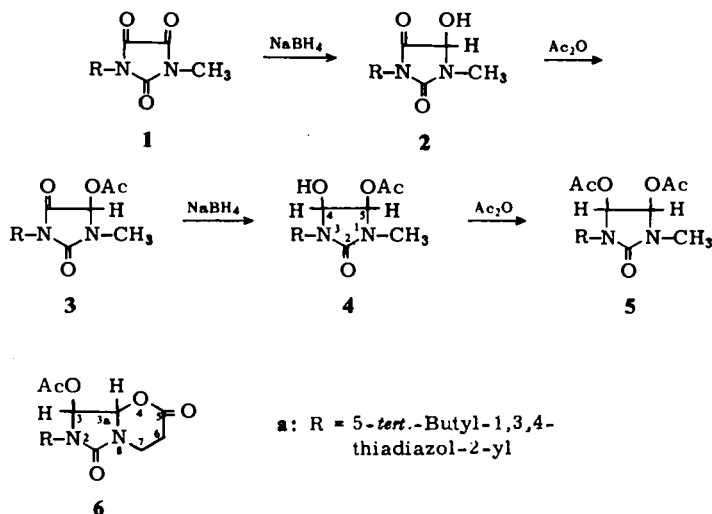
Notiz zur Konstitution von 1-Alkyl-5-hydroxy-3-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2,4-imidazolidindionen

Carl Metzger¹⁾ und Jürgen Kurz*

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

Eingegangen am 3. Juli 1974

Die aus Harnstoffen durch Umsetzung mit Oxalylchlorid leicht zugänglichen 2,4,5-Imidazolidintrione (Parabansäuren) **1** liefern durch Reduktion²⁾, beispielsweise mit Zink und Mineralsäuren, Hydroxy-2,4-imidazolidindione **2**^{3,4)}. Nur wenn von symmetrisch substituierten Parabansäuren (z. B. **1**, R = CH₃) ausgegangen wird, sind deren Konstitutionen eindeutig.



Am Beispiel der 3-(5-*tert.*-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-methylparabansäure (**1a**) wurde die Reduktion aliphatisch-heteroaromatisch-substituierter Parabansäuren untersucht, die mittels Natriumborhydrid in Methanol zum 5-Hydroxy-2,4-imidazolidindion **2a** führte⁵⁾. Der Konstitutionsbeweis gelang auf NMR-spektroskopischem Wege.

- 1) Geänderte Adresse: C. Metzger, Bayer AG, Pflanzenschutz-Produktion, D-4047 Dormagen.
- 2) G. Dryhurst, B. H. Hansen und E. B. Harkins, J. Electroanal. Chem. Interfacial [Electrochem. **27**, 375 (1970) [C. A. **73**, 126435 (1970)]].
- 3) R. Andreasch, Monatsh. Chem. **3**, 436 (1882).
- 4) H. Biltz und D. Heidrich, Ber. Deut. Chem. Ges. **54**, 1829 (1921).
- 5) Nach All-Union Scientific-Research Institute of Chemicals for Plant Protection (Erf. J. A. Baskakow, M. J. Fadejewa, L. A. Bukomenko, V. G. Kazekowa, L. S. Astenfewa und L. V. Winogradowa), D. O. S. 2053211 (9. Sept. 1971) [C. A. **75**, 140853 (1971)], ergibt die Reduktion von 1-Methyl-3-phenylparabansäure mit Zink und Schwefelsäure 4-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-2,5-imidazolidindion.

Die Acetylierung der durch weitere Reduktion mit Natriumborhydrid aus dem Acetat **3a** erhältlichen Verbindung zum Bis-acetat **5a** verursacht die Signalverschiebung nur eines Protons (Tab.). Die chemische Verschiebung dieses Protons ist vergleichbar mit dem des Protons 3 im Lacton **6**, dessen Konstitution durch Synthese eindeutig gesichert ist⁶⁾. Daraus ergibt sich, daß der erste Reduktionsschritt in 5-Position von **1a** stattgefunden hat.

Chemische Verschiebungen einiger 4,5-Bis(acyloxy)-2,4-imidazolidindione (in τ) ⁷⁾

Verb.	4-H	5-H	Verb.	3-H	3a-H
4	4.02	3.87			
5	3.16	3.83	6	3.03	4.24

Die 5-Hydroxy-2,4-imidazolidindione **2a** besitzen bemerkenswerte herbizide Eigenschaften⁸⁾.

Experimenteller Teil

1) 3-(5-*tert*-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-5-hydroxy-1-methyl-2,4-imidazolidindion (**2a**): Zu einer Suspension von 53.6 g (0.2 mol) 3-(5-*tert*-Butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-methyl-2,4,5-imidazolidintrion in 200 ml Methanol werden bei 0°C innerhalb von 30 min portionsweise 2.2 g (0.058 mol) NaBH₄ gegeben. (Nach Zugabe der Hälfte an Reduktionsmittel tritt Lösung ein; am Ende beginnt Kristallisation.) Nach 1 h Rühren bei 20°C wird abgekühlt und abgeseigt. Schmp. 163–164°C (Methanol); Ausb. 37.3 g (69%).

C₁₀H₁₄N₄O₃S (270.3) Ber. C 44.4 H 5.2 N 20.7 S 11.9
Gef. C 43.6 H 5.6 N 19.7 S 11.7

2) 5-Acetoxy-3-(5-*tert*-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-methyl-2,4-imidazolidindion (**3a**): 13.5 g (0.05 mol) **2a** werden mit Acetanhydrid acetyliert. Schmp. 168°C (Methanol); Ausb. 12.5 g (80%).

C₁₂H₁₆N₄O₄S (312.4) Ber. N 18.0 S 10.2 Gef. N 17.9 S 9.9

3) 5-Acetoxy-3-(5-*tert*-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon (**4a**): Zur Lösung von 15.5 g (0.05 mol) **3a** in 100 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Methanol werden bei 0°C innerhalb von 30 min portionsweise 0.57 g NaBH₄ gegeben. Nach 1 h Rühren bei 25°C wird i. Vak. vollständig eingedampft, der Rückstand in 200 ml Äther gelöst, 2 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Schmp. 123–124°C (Äther); Ausb. 8.7 g (56%).

C₁₂H₁₈N₄O₄S (314.4) Ber. C 45.8 H 5.7 N 17.8 S 10.2
Gef. C 45.7 H 5.7 N 18.0 S 10.3

4) 4,5-Diacetoxy-3-(5-*tert*-butyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-1-methyl-2-imidazolidinon (**5a**): Das Hydroxy-acetat **4a** wird wie üblich mit Acetanhydrid acetyliert. Schmp. 157–158°C (Äthanol); Ausb. 3.5 g (77%). Misch-Schmp. mit authent. Material ohne Depression. Die Spektren stimmten überein.

C₁₄H₂₀N₄O₅S (356.4) Ber. C 47.2 H 5.6 N 15.7 S 9.0
Gef. C 47.3 H 5.8 N 15.4 S 9.1

⁶⁾ C. Metzger und J. Kurz, Chem. Ber. **108**, 372 (1975), vorstehend.

⁷⁾ Lösungsmittel: CDCl₃; innerer Standard: 3-Trimethylsilylpropansulfonsaures Natrium; Gerät: Varian A 60.

⁸⁾ Ciba-Geigy AG (Erf. H. Moser und C. Vogel), D. O. S. 2247266 (5. April 1973) [C. A. **78**, 159609n (1973)].