

Die Stevens-Umlagerung von N^1 -Sulfoniumsalzen des Hydantoins

Elmar Vilsmaier*, Reinhard Bayer, Ingeborg Laengenfelder und Ursula Welz

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

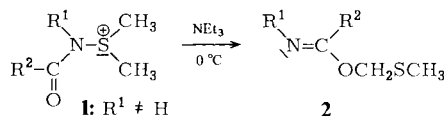
Eingegangen am 14. Juni 1977

N^1 -Chlorhydantoin 3 bzw. 4 und Methyl-alkyl-sulfide 5 reagieren in Chloroform bei -25°C zu N -Sulfoniumchloriden 6. Bei der Einwirkung von tertiären Aminen auf 6 erhält man erst oberhalb von 0°C eine Stevens-Umlagerung zu den instabilen Imidaten 16, die beim Erwärmen in die isomeren Verbindungen 19 übergehen. Die langsame Umlagerung von 6 wird auf die Bildung des Anions 8 zurückgeführt. Durch Alkylierung von 8 entstehen N -Sulfoniumsalze 10, die mit tertiären Aminen spezifisch in die Imidate 12 umgelagert werden können.

The Stevens Rearrangement of N^1 -Sulfonium Salts of Hydantoin

In chloroform at -25°C , N^1 -chlorohydantoin 3 or 4 react with methyl alkyl sulfides 5 to give N -sulfonium salts 6. With tertiary amines above 0°C the salts 6 undergo a rearrangement with formation of the instabile imidates 16, which are changed into the isomers 19 by heating. The slow rearrangement of 6 is supposed to be caused by the formation of the imide anion 8. Alkylation of 8 yields N -sulfonium salts 10 which are easily rearranged to the imidates 12 by tertiary amines.

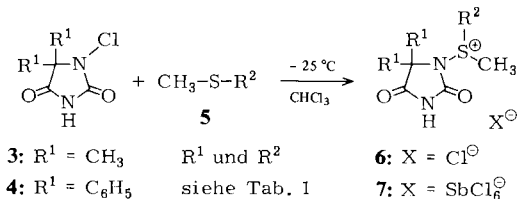
Die Reaktion von (Alkylacylamino)dimethylsulfonium-chloriden 1 mit Triethylamin stellt eine spezifische Methode zur Synthese von (Methylthiomethyl)-imidaten 2 dar¹⁾.



Für Hydantoin sollte sich über N^1 -Sulfoniumsalze hierdurch die Möglichkeit einer spezifischen O^2 -Alkylierung ergeben.

Hydantoin- N^1 -sulfoniumsalze

Aus 1-Chlor-hydantoinen 3 bzw. 4 und Methyl-alkyl-sulfiden 5 lassen sich spektroskopisch nachweisbare N^1 -Sulfoniumsalze des Hydantoins 6 herstellen.



¹⁾ E. Vilsmaier und R. Bayer, *Synthesis* 1976, 46.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die instabilen *N*-Sulfonium-chloride **6** (vgl. Lit. ^{1, 2}) mit Antimonpentachlorid in die stabileren Hexachloroantimonate **7** übergeführt (vgl. Lit. ^{3, 4}).

Tab. 1. *N*¹-Sulfoniumsalze **6**, **7** bzw. **8** aus 1-Chlorhydantoinen **3** bzw. **4**

Sulfoniumsalz	R ¹	R ²	Ausb. (%)	¹ H-NMR-Spektrum, δ-Werte (TMS innerer Standard) ^{a)}					IR ν _{C=O} (cm ⁻¹)
				SCH ₃ (s)	SCH ₂	(CH ₃) ₂ C (s)	NH	weitere Signale	
6a	CH ₃	CH ₃	b)	c)					—
7a	CH ₃	CH ₃	65	3.55	—	1.62	9.4–9.8	—	1805, 1750 ^{d)}
6b	CH ₃	C ₂ H ₅	b)	3.80	4.1–4.6 (m)	1.58		1.33 (t, 3H)	1792, 1753 ^{e)}
7b	CH ₃	C ₂ H ₅	71	3.56	AB-System, δ _A = 4.28, δ _B = 3.72 J _{AB} = 12.6 Hz ^{f)}	1.53 1.56 ^{g)}		1.5 (t, 3H)	1800, 1747 ^{d)} 1805, 1760 ^{h)}
8b	CH ₃	C ₂ H ₅	b)	3.65					1655, 1631 ⁱ⁾ 1657, 1633 ^{j)}
6c	CH ₃	n-C ₃ H ₇	b)	3.95	4.1–4.6 (m)	1.55		1.6–1.9 (m, 2H) 1.1 (t, 3H)	
7c	CH ₃	n-C ₃ H ₇	76	3.47	AB-System, δ _A = 4.33, δ _B = 3.64 J _{AB} = 12.6 Hz ^{k)}	1.55 1.60 ^{g)}	9.4–9.8	1.3–2.0 (m, 2H) 1.13 (t, 3H)	1800, 1725 ^{d)}
6d	C ₆ H ₅	CH ₃	b)	c)					
7d	C ₆ H ₅	CH ₃	54	3.26	—	—	9.9–10.2	7.2–7.8 (m, 10H)	1800, 1747 ^{d)}

^{a)} **6c**, **8b** in CDCl₃ bei –25°C, **7a**, **c**, **d** in CD₃CN bei –30°C, **6b** und **7b** in CD₃CN/CDCl₃ (2:1) bei –25°C.

^{b)} Substanz nicht isoliert; das Fehlen der Signale des Ausgangs-Sulfids im ¹H-NMR-Spektrum deutet auf eine quantitative Umsetzung hin.

^{c)} Substanz ist in allen gebräuchlichen ¹H-NMR-Lösungsmitteln unlöslich.

^{d)} In Nujol aufgenommen.

^{e)} In CH₂Cl₂ bei –30°C.

^{f)} Jede Linie ist in ein Quartett aufgespalten (*J* = 7.2 Hz; ABX₃-System).

^{g)} Die beiden Methylgruppen sind durch die Chiralität des Schwefelatoms diastereotop.

^{h)} In CH₃CN bei –30°C.

ⁱ⁾ **6b** und NEt₃ in CH₂Cl₂ bei –30°C; zusätzlich schwache Banden bei 1734 und 1717 cm⁻¹.

^{j)} **7b** und NEt₃ in CH₃CN bei –30°C; zusätzlich schwache Banden bei 1742 und 1719 cm⁻¹.

^{k)} Der A-Teil ist in ein Dublett von Dubletts aufgespalten (insgesamt 8 Linien, *J*₁ = 6 Hz, *J*₂ = 7.8 Hz), der B-Teil ist jeweils in ein Triplet aufgespalten (*J* = 7.8 Hz).

In Tab. 1 sind die ¹H-NMR- und IR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen **6** und **7** zusammengefaßt. Die Hexachloroantimonate **7a–c** zeigen gegenüber den Ausgangs-sulfiden eine deutliche Tieffeldverschiebung der *S*-Methyl- bzw. *S*-Methylengruppen-Signale. Infolge der Chiralität am Schwefelatom in **7b** und **c** sind sowohl die beiden Methylgruppen des Hydantoins als auch die α-ständigen Methylenwasserstoffe diastereotop. Dadurch erhält man

²⁾ E. Vilsmaier und W. Sprügel, Liebigs Ann. Chem. **747**, 151 (1971).

³⁾ M. Haake und H. Benack, Synthesis **1976**, 308.

⁴⁾ E. Vilsmaier, J. Schütz und R. Bayer, Publikation in Vorbereitung.

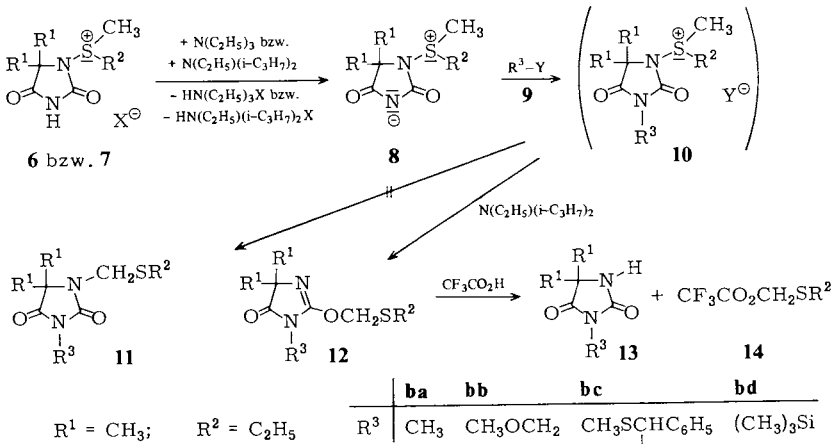
zwei Singulett für die Hydantoinmethylgruppen und komplexe AB-Systeme für die S-Methylen-Gruppe (vgl. Lit. ^{4, 5}).

Die ¹H-NMR-Spektren der Sulfoniumchloride **6b/c** unterscheiden sich in den Lagen der S-Methyl- und S-Methylengruppen deutlich von denen der Verbindungen **7b/c**. Neben dem Fehlen der Diastereotopie findet man eine Tieffeldverschiebung dieser Signale um 0.3–0.5 ppm. Beides führen wir auf eine Wechselwirkung des Sulfonium-Ions mit dem Chlorid-Anion zurück, die sich nach Untersuchungen an Succinimid-sulfonium-Salzen ⁴) besser durch ein enges Ionenpaar als durch eine tetravalente Schwefelstruktur beschreiben läßt.

Gibt man zu den Sulfoniumsalzen **6a–d** in Chloroform bei –20°C ein mol Triethylamin, so tritt die erwartete Stevens-Umlagerung nicht ein. Stattdessen bildet sich ein Imid-Anion **8**. Die Entstehung von **8** wird vor allem im IR-Spektrum durch eine längerwellige Carbonyl-Valenzschwingung aufgezeigt (s. Tab. 1).

N³-Alkyl-N¹-sulfoniumsalze des Hydantoins und ihre Umlagerung

Durch die Bildung des Imid-Anions aus **6** nimmt wegen des verschwindenden Akzeptoreffekts der Carbonylgruppe die Acidität der C–H-Bindungen in α-Stellung zum Schwefelatom ab. Dies vermindert in einem N-Sulfoniumsalz **1** die Tendenz zur Umlagerung. Mit starken Alkylierungsmitteln **9** bzw. Chlortrimethylsilan läßt sich das Imid-Anion **8** alkylieren. Die entstehenden Sulfoniumsalze **10** besitzen nun die strukturellen Voraussetzungen für eine leichte Umlagerung. Aus **10** und Ethyldiisopropylamin entstehen bereits bei –20°C sofort die Imidate **12**. Die isomeren Verbindungen **11** werden nicht gebildet.



Die ¹H-NMR- und IR-Daten sowie die Ausbeuten von **12** enthält Tab. 2.

⁵) D. Swern und Mitarbeiter führen das komplexe ¹H-NMR-Signal der S-Methylen-Gruppe in einem (Ethoxycarbonylamino)diethylsulfonium-chlorid irrtümlich auf eine gehinderte Rotation um die S–N-Bindung zurück (G. F. Whitfield, H. S. Beilan, D. Saika und D. Swern, Tetrahedron Lett. 1970, 3543). In Wirklichkeit handelt es sich hier ebenfalls um diastereotope Methylenwasserstoffatome (vgl. Lit. ⁴).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Imidate **12**

R^3	9	Y	Imidat 12 $R^1 = \text{CH}_3$ $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	Ausb. (%) ^{a)}	$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ -Werte, CDCl_3 , TMS innerer Standard)			IR-Spektrum (Film) $\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{C=N}}$ (cm^{-1})
					$(\text{CH}_3)_2\text{C}$ (s)	OCH_2S (s)	SCH_2CH_3 (qua, t)	
CH_3		$\text{FSO}_3^{\text{b)}$	ba	70	1.25	5.47	2.72 1.35	3.0 (s, 3H) 1710 1650
CH_3OCH_2		Cl	bb	62	1.33	5.44	2.77 1.30	3.3 (s, 3H) 4.77 (s, 2H) 1750 1650
$\text{CH}_3\text{SCHC}_6\text{H}_5$ 		$\text{Cl}^{\text{c)}$	bc	65	1.33	5.34	2.47 1.77	2.17 (s, 3H) 6.17 (s, 1H) 7.1 – 7.7 (s, 5H) 1715 1645
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$		Cl	bd	53	1.36	5.40	2.73 1.25	0.36 (s, 9H) 1740 1640

^{a)} Bezogen auf eingesetztes **3**.

^{b)} Da aus Fluorsulfonsäure-methylester und Cl^\ominus Methylchlorid gebildet wird ($^1\text{H-NMR}$), wird die doppelte Menge FSO_3CH_3 eingesetzt. Als Amin werden zur Anionerzeugung Ethyldiisopropylamin und nach der Zugabe von FSO_3CH_3 zur Umlagerung ein Überschuß an Triethylamin verwendet; dadurch wird noch vorhandener Fluorsulfonsäure-methylester beseitigt, der mit **12ba** Folgereaktionen eingeht.

^{c)} Weniger reaktive α -Chlordialkylsulfide wie z. B. Alkyl- SCH_2Cl geben unter diesen Bedingungen keine Alkylierung.

Charakteristisch für die Imidate **12ba–bd** sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die OCH_2S -Signale bei 5.3–5.5 ppm (vgl. Lit.^{6, 7)}. Für **11** wären die entsprechenden SCH_2N -Signale ca. 1 ppm bei höherem Feld zu erwarten. Die IR-Spektren zeigen das Vorliegen einer Carbonyl- und einer Imidogruppe an; Verbindungen der Struktur **11** ergeben nur Carbonylbanden über 1700 cm^{-1} ⁶⁾.

Weiter lassen sich die Imidate **12** in die Hydantoine **13** und Trifluoressigsäure-(alkylthio-methylester) (**14**) spalten, während unter gleichen Bedingungen die N -alkylierten Derivate **11** stabil sind^{1, 7)}. Das bei dieser Spaltung von **12bb** erhaltene **13bb** ist identisch mit einer aus 5,5-Dimethylhydantoin, Ethyldiisopropylamin und Chlormethyl-methyl-ether hergestellten Verbindung.

Imid-Anionen werden als ambifunktionelle Systeme hauptsächlich am N-Atom alkyliert^{8, 9)}, wie es auch für **8** gefunden wurde. Auch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Reaktion von Fluorsulfonsäure-methylester mit einem äquimolaren Gemisch von **6b** und $\text{NEt}(\text{iPr})_2$ gibt keinen Hinweis auf eine Alkylierung des Imid-Anions in **8** an einem der beiden Sauerstoffatome (vgl. Lit.⁶⁾).

Umlagerung der $N^3\text{-H-N}^1$ -Sulfoniumsalze des Hydantoins

Bei Raumtemperatur lagern auch die 1:1-Gemische aus **6** und NEt_3 bzw. $\text{NEt}(\text{iPr})_2$ innerhalb einer Stunde um. Als Reaktionsprodukte werden die Imidate **16** erhalten. Die aus einer [2,3]-Umlagerung von **6** zu erwartenden Imidate **15** gehen offenbar sofort in die tautomeren Imidate **16** über.

⁶⁾ E. Vilsmaier, R. Bayer, U. Welz und K.-H. Dittrich, Chem. Ber. **111**, 1147 (1978), nachstehend.

⁷⁾ E. Vilsmaier, K. H. Dittrich und W. Sprügel, Tetrahedron Lett. **1974**, 3601.

⁸⁾ R. Gompper und H. K. Wagner, Angew. Chem. **88**, 389 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 321 (1976).

⁹⁾ R. Gompper, Chem. Ber. **93**, 198 (1960), und hier zitierte Literatur.

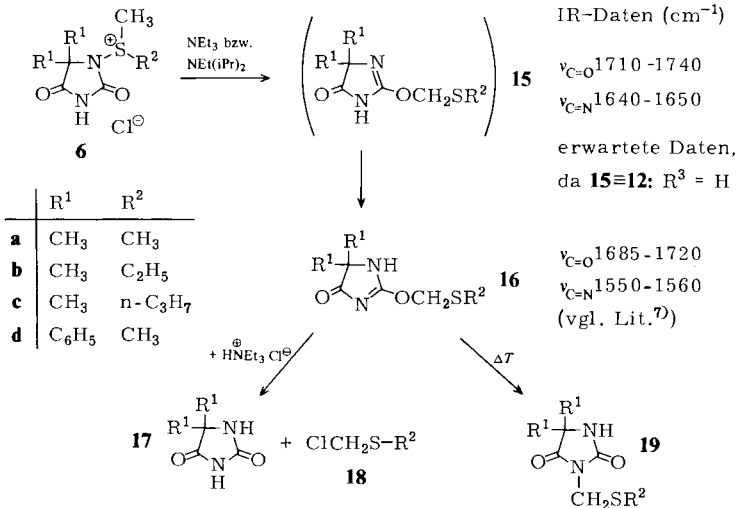
Tab. 3. 2-(Alkylthiomethyl)-imidate **16** durch Stevens-Umlagerung der Sulfoniumsalze **6**

16	Ausb. ^{a)} (%)	¹ H-NMR (δ -Werte, CDCl ₃ , TMS als innerer Standard)	IR $\nu_{C=O}$ $\nu_{C=N}$ (cm ⁻¹)
a	69	1.44 (s, 6H); 2.39 (s, 3H); 5.51 (s, 2H); 7.1 – 7.4 (1H)	1715 ^{b)} 1550
b	50	1.44 (s, 6H); 1.34 (t, 3H); 2.80 (qua, 2H) 5.55 (s, 2H); 7.0 – 7.4 (1H)	1720 ^{b)} 1560
c	65	1.02 (t, 3H); 1.41 (s, 6H); 1.75 (m, 2H) 2.75 (t, 2H); 5.55 (s, 2H); 7.0 – 7.3 (1H)	1685 ^{c)} 1560
d	54	2.30 (s, 3H); 5.57 (s, 2H); 7.3 – 7.7 (m, 10H) 7.8 – 8.0 (1H)	1705 ^{c)} 1560

a) Bezogen auf eingesetztes **3** mit dreifachem Überschuß an Triethylamin.

b) Film.

c) In Nujol.



Charakteristisch für die Imidatstruktur der Umlagerungsprodukte von **6** ist wieder die Lage des OCH₂S-Signals im ¹H-NMR-Spektrum. Wie aus den IR-Spektren folgt, werden die Verbindungen **16** und nicht die Primärprodukte **15** aus der Umlagerung von **6** isoliert.

Das bei der Umlagerung von **6** entstandene Triethylamin- bzw. Ethyldiisopropylamin-hydrochlorid spaltet die Imidate **16** bereits bei Raumtemperatur zum Hydantoin **17** und Chlormethyl-alkyl-sulfiden **18**, die durch ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Verbindungen^{10,11} identifiziert wurden (vgl. Lit.^{6,7}).

Wegen der langsamen Umlagerung von **6** macht sich diese Spaltungsreaktion bei der Herstellung von **16** stark bemerkbar. Um größere Ausbeuten an **16** zu erhalten, ist es zweckmäßig,

¹⁰⁾ H. Böhme, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 1610 (1936).

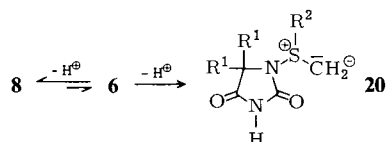
¹¹⁾ H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **563**, 54 (1949).

einen dreifachen Überschuß von NEt_3 oder das stärker basische 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en zu verwenden; in beiden Fällen wird die Geschwindigkeit der Spaltungsreaktion stark herabgesetzt.

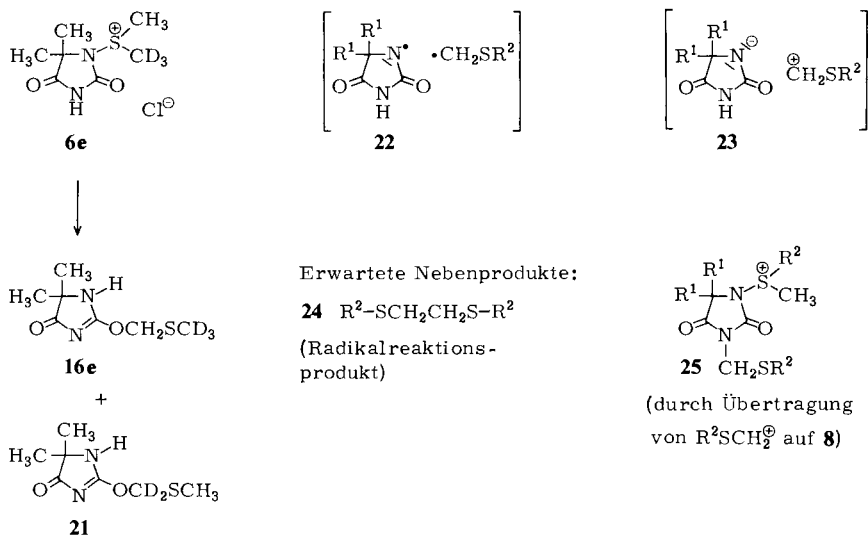
Während sich das mitenstandene **18** leicht im Hochvakuum entfernen läßt, ist die vollständige Abtrennung von **17** (ca. 5%) schwierig. Aus diesem Grunde wurden die Imidate **16** zur weiteren Charakterisierung durch Erwärmen in die N -Derivate **19** übergeführt, die mit authentischen Verbindungen⁶⁾ identisch waren. Diese Umwandlung von **16** in **19** erfolgt teilweise auch bereits bei mehrstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur.

Mechanismus der Umlagerung von **6**

Die Umlagerung von **6** zu **16** über **15** erfolgt durch Abspaltung eines Protons aus der Sulfoniummethylgruppe durch die vorhandene Base. Das entstehende Ylid **20** ist tautomer zum Imid-Anion **8**.



Die Bildung von **20** ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umlagerung. Dies zeigt der relativ hohe Isotopeneffekt beim Übergang des halbseitig deuterierten Sulfoniumsalzes **6e** zu den Verbindungen **16e** und **21**, die im Verhältnis 83 : 17 entstehen. Zusätzlich erfolgt bei den S -Methyl- S -alkyl-sulfoniumsalzen **6b/c** eine ausschließliche Umlagerung in die S -Methylgruppe. Damit bestimmt die Carbanionstabilisierung die Umlagerungsrichtung.



Für die Entstehung von **15** aus **20** sind eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung oder ein Zweistufenprozeß mit einem Radikalpaar **22** oder einem Ionenpaar **23** zu diskutieren.

Radikalpaare wurden aufgrund der Beobachtung von CIDNP-Effekten und größerer Mengen von Radikalrekombinations-Nebenprodukten als Zwischenstufe der 1,2-Stevens-Umlagerung nachgewiesen¹²⁾. Trotz zahlreich durchgeführter ¹H-NMR-Untersuchungen konnte bei der Entstehung von **15** bzw. **16** weder ein CIDNP-Effekt noch die Bildung eines Radikalrekombinationsprodukts wie **24** nachgewiesen werden.

Bei einem zwischenzeitlich auftretenden Ionenpaar ist die Übertragung eines Alkylthiomethylkations auf das Imid-Anion in **8** zu **25** zu erwarten. Auch hier konnten Folgeprodukte aus einer Stevens-Umlagerung von **25** (s. Tab. 2 und vgl. Lit.⁶⁾ bei ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht gefunden werden.

Aufgrund des bisher gesammelten experimentellen Tatsachenmaterials ist eine synchrone [2,3]-Verschiebung, wie sie für zahlreiche Sulfurane mit einem Allyl- oder allylähnlichen Substituenten postuliert oder nachgewiesen wurde¹³⁻¹⁸⁾, die plausibelste Beschreibung für die Umlagerung von **6** zu **16** über **15**.

Insgesamt bietet die Umlagerung an Sulfoniumsalzen **6** aus *N*¹-Chlorhydantoinen **3** bzw. **4** und Sulfiden **5** eine einfache Methode zur Darstellung von 2-(Alkylthiomethoxy)-imidazolinonen **12** und **16**.

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet. Beim Fonds der Chemischen Industrie bedanken wir uns für die Gewährung von Stipendien an I. L. und U. W.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Umlagerung der Sulfoniumsalze **6** wurden unter Feuchtigkeitsausschluss (Stickstoff als Schutzgas) in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-C-60H und JNM-PMX 60 der Firma JEOL (δ -Skala, Tetramethylsilan als innerer Standard). — IR-Spektren: Accu-Lab 3 (Fa. Beckman) bzw. für Tieftemperaturspektren IR 12 A (Fa. Beckman) mit der Tieftemperaturküvette RIIC (variable temperature cell). — Massenspektren: Atlas CH-4-Spektrometer (Varian). — Schmelzpunkte: unkorrigiert, Kupferblock. — Dimethylsulfid und Ethyl-methyl-sulfid waren Handelsprodukte.

Alkylmethyl(2,4-dioxo-1-imidazolidinyl)sulfonium-hexachloroantimonate 7a-d

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.62 g (10 mmol) 1-Chlor-5,5-dimethylhydantoin¹⁹⁾ (**3**; massen- und ¹H-NMR-spektroskopisch auf Abwesenheit von 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin geprüft) bzw. 2.86 g (10 mmol) 1-Chlor-5,5-diphenylhydantoin (**4**) werden mit 20 ml absol. Dichlormethan versetzt. Unter Rühren gibt man bei -25°C 10 mmol Methyl-alkyl-sulfid (**5**) zu. Nach 15 min sind die Sulfoniumchloride **6** vollständig gebildet. Die klare Lösung (**6b, c**) oder Suspension (**6a, d**) wird auf -50°C abgekühlt und mit 1.28 ml (10 mmol) Antimonpentachlorid versetzt.

¹²⁾ U. Schöllkopf, J. Schossig und G. Ostermann, Liebigs Ann. Chem. **737**, 158 (1970).

¹³⁾ J. E. Baldwin, R. E. Hackler und D. W. Kelly, Chem. Commun. **1968**, 537, 538.

¹⁴⁾ W. Kirmse und M. Kaps, Chem. Ber. **101**, 994, 1004 (1968).

¹⁵⁾ A. J. H. Labuschagne, C. J. Meyer, H. S. C. Spies und D. F. Schneider, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 2129.

¹⁶⁾ G. M. Blackburn, W. D. Ollis, J. D. Plackett, C. Smith und I. O. Sutherland, Chem. Commun. **1968**, 186.

¹⁷⁾ P. K. Claus, W. Rieder und F. W. Vierhapper, Tetrahedron Lett. **1976**, 1335.

¹⁸⁾ B. M. Trost und R. F. Hammer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 962 (1973).

¹⁹⁾ R. A. Corral und O. O. Orazi, J. Org. Chem. **28**, 1100 (1963).

Anschließend wird sofort auf 0°C erwärmt und der entstandene Niederschlag nach 10 min abgesaugt, mit 10 ml Dichlormethan gewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Zum Umkristallisieren wird 0.5 g Sulfoniumsalz in 5 ml absol. Acetonitril gelöst und durch Zugabe von 30 ml Chloroform und wenig Petrolether bis zur beginnenden Trübung und Abkühlen auf -20°C wieder ausgefällt. Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **7** sind in Tab. 1 aufgeführt.

(5,5-Dimethyl-2,4-dioxo-1-imidazolidinyl)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**7a**): Aus 0.62 g Dimethylsulfid (**5a**). Ausb. 3.4 g (65%), Schmp. 161°C (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SSb}$ (523.7) Ber. C 16.05 H 2.50 Gef. C 15.93 H 2.39

(5,5-Dimethyl-2,4-dioxo-1-imidazolidinyl)ethylmethylsulfonium-hexachloroantimonat (**7b**): Aus 0.76 g Ethyl-methyl-sulfid (**5b**). Ausb. 3.8 g (71%), Schmp. 158°C (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SSb}$ (537.6) Ber. C 17.87 H 2.81 N 5.21 Gef. C 17.92 H 2.92 N 4.94

(5,5-Dimethyl-2,4-dioxo-1-imidazolidinyl)methylpropylsulfonium-hexachloroantimonat (**7c**): Aus 0.90 g Methyl-propyl-sulfid (**5c**). Ausb. 4.2 g (76%), Schmp. 158°C (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SSb}$ (551.8) Ber. C 19.59 H 3.11 N 5.08 Gef. C 19.56 H 3.04 N 4.98

(2,4-Dioxo-5,5-diphenyl-1-imidazolidinyl)dimethylsulfonium-hexachloroantimonat (**7d**): Aus 0.62 g Dimethylsulfid (**5a**). Ausb. 3.5 g (54%), Schmp. 175°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SSb}$ (647.9) Ber. C 31.52 H 2.64 Gef. C 31.61 H 2.91

*Darstellung der 1-substituierten 2-(Ethylthiomethoxy)-4,4-dimethyl-2-imidazolin-5-one **12ba–bd***

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mmol einer Lösung des Sulfoniumsalzes **6b** (s. oben bei **7a–d**) in Dichlormethan wird bei -78°C mit 3.88 g (30 mmol) Ethyldiisopropylamin und anschließend mit 10 mmol **9** versetzt. Danach wird auf -25°C erwärmt und bei dieser Temp. 30 min belassen. Nach Zugabe von 50 ml Pentan wird vom ausgefallenen Ammoniumsalz abgesaugt, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Hochvak. destilliert. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tab. 2.

2-(Ethylthiomethoxy)-1,4,4-trimethyl-2-imidazolin-5-on (**12ba**): Zur Erzeugung des Anions in **8b** werden 1.7 ml (10 mmol) Ethyldiisopropylamin eingesetzt, und die Alkylierung wird mit 1.6 ml (20 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester durchgeführt. Zur Umlagerung gibt man 4.2 ml (30 mmol) Triethylamin hinzu. Ausb. 1.5 g (70%), Sdp. 110°C/0.01 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (216.3) Ber. C 49.98 H 7.46 N 12.95 Gef. C 49.67 H 7.39 N 12.32

2-(Ethylthiomethoxy)-1-(methoxymethyl)-4,4-dimethyl-2-imidazolin-5-on (**12bb**): Mit 0.80 g (10 mmol) Chlormethyl-methyl-ether. Ausb. 1.52 g (62%), Sdp. 110°C/0.01 Torr. – Massenspektrum, m/e (% des Basispeaks): 246 (31) M^+ , 215 (29), 185 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (246.3) Ber. C 48.76 H 7.37 N 11.37 Gef. C 48.87 H 7.14 N 11.46

2-(Ethylthiomethoxy)-1-[(methylthio)phenylmethyl]-4,4-dimethyl-2-imidazolin-5-on (**12bc**): Mit 1.7 g (10 mmol) α -Chlorbenzyl-methyl-sulfid²⁰⁾. Ausb. 1.8 g (53%), Sdp. 165°C/0.01 Torr.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (338.3) Ber. C 56.78 H 6.55 Gef. C 56.79 H 6.49

2-(Ethylthiomethoxy)-4,4-dimethyl-1-(trimethylsilyl)-2-imidazolin-5-on (**12bd**): Mit 1.08 g (10 mmol) Trimethylchlorsilan. Ausb. 1.78 g (65%), Sdp. 73°C/0.01 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}$ (274.5) Ber. C 48.14 H 8.08 N 10.21 Gef. C 48.01 H 8.03 N 10.28

²⁰⁾ F. G. Bordwell und B. M. Pitt, J. Am. Chem. Soc. **77**, 572 (1955).

Spaltung von 12bb mit Trifluoressigsäure: 1.23 g (5 mmol) **12bb** werden in 20 ml Pentan mit 0.4 ml (5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Trifluoressigsäure-(ethylthiomethylesters) (**14**, $R^2 = C_2H_5$) bei Raumtemp. i. Vak. wird der Rückstand im rotierenden Kugelrohr i. Ölpumpenvak. destilliert: 0.70 g (81%) 3-(Methoxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidin-2,4-dion (**13bb**), Sdp. 170–175°C/0.01 Torr, Schmp. 52°C. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.48$ (s, 6H), 3.40 (s, 3H), 4.92 (s, 2H), 6.9–7.2 (1H). – IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1730, 1760 cm^{-1} .

$C_7H_{11}N_2O_3$ (172.2) Ber. C 48.82 H 7.02 N 16.27 Gef. C 48.31 H 6.84 N 16.48

13bb durch Alkylierung von 5,5-Dimethylhydantoin: Zu 1.28 g (10 mmol) 5,5-Dimethylhydantoin in 150 ml Tetrahydrofuran werden 1.29 g (10 mmol) Ethyldiisopropylamin und 0.8 g Chlormethylmethyl-ether gegeben. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherauszüge verdampft man den Ether und destilliert den Rückstand im rotierenden Kugelrohr. Ausb. 1.2 g (71%), identisch mit der vorstehend erhaltenen Verbindung.

Umlagerung der Sulfonium-chloride 6a–d. Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Lösung bzw. Suspension des Sulfonium-chlorids **6** gibt man bei $-25^\circ C$ 4.2 ml (30 mmol) Triethylamin. Anschließend läßt man auf Raumtemp. erwärmen, gibt nach dem Entstehen einer klaren Lösung (45 min; **6d** 15 min) 50 ml absol. Ether zu, filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. ein. Zum Rückstand gibt man erneut 20 ml absol. Ether, filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trocknet den Rückstand 4 h i. Ölpumpenvak. 1H -NMR- und IR-Daten s. Tab. 3. Zur weiteren Charakterisierung werden die Imidate **16a–d** im rotierenden Kugelrohr i. Ölpumpenvak. destilliert. Dabei erfolgt eine Umlagerung zu **19a–d**.

5,5-Dimethyl-2-(methylthiomethoxy)-2-imidazolin-4-on (**16a**): 1.3 g (69%) farblose Flüssigkeit. Umlagerung ergibt 1.1 g (59%) 5,5-Dimethyl-3-(methylthiomethyl)imidazolidin-2,4-dion (**19a**), Schmp. und Misch-Schmp.⁶⁾ 76°C.

2-(Ethylthiomethoxy)-5,5-dimethyl-2-imidazolin-4-on (**16b**): 1.0 g (50%) farblose, stark viskose Flüssigkeit. Umlagerung ergibt 0.90 g (45%) 3-(Ethylthiomethyl)-5,5-dimethylimidazolidin-2,4-dion (**19b**), Sdp. 130–135°C/0.01 Torr (Lit.⁶⁾ 130–135°C/0.01 Torr).

5,5-Dimethyl-2-(propylthiomethoxy)-2-imidazolin-4-on (**16c**): 1.4 g (65%) farblose Kristalle. Umlagerung ergibt 1.2 g (56%) 5,5-Dimethyl-3-(propylthiomethyl)imidazolidin-2,4-dion (**19c**), Sdp. 135–140°C/0.01 Torr (Lit.⁶⁾ 135–140°C/0.01 Torr).

2-(Methylthiomethoxy)-5,5-diphenyl-2-imidazolin-4-on (**16d**): 1.7 g (54%) farblose Kristalle. Umlagerung ergibt 1.5 g (48%) 3-(Methylthiomethyl)-5,5-diphenylimidazolidin-2,4-dion (**19d**), Schmp. 125°C, Sdp. 210–215°C/0.01 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.20$ (s, 3H); 4.59 (s, 2H); 7.3–7.5 (m, 10H); 7.0–7.2 (1H). – IR (Nujol): $\nu_{C=O}$ 1710, 1770 cm^{-1} .

$C_{17}H_{16}N_2O_2S$ (312.4) Ber. C 65.36 H 5.16 N 8.97 Gef. C 65.18 H 5.12 N 8.88

1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzungen von **3** bzw. **4**: 41 mg (0.25 mmol) **3** in 0.3 ml $CDCl_3$ werden bei $-25^\circ C$ mit 0.25 mmol Methyl-alkyl-sulfid **5a–e** versetzt. Mit 0.25 mmol Amin wird aus **6b** das Imid-Anion **8b** erzeugt. Die Umlagerung erfolgt durch Zugabe von weiterem Amin (siehe Tab. 4).

Die Bestimmung des Isotopeneffekts erfolgt bei 30°C mit 0.25 mmol **6e** und 0.75 mmol $NEt(iPr)_2$ über das Verhältnis der 1H -NMR-Signale bei $\delta = 5.51$ (**16e**) und 2.39 (**21**). Zur Prüfung auf das mögliche Radikalrekombinationsprodukt **24** wird das Umlagerungsgemisch von **6a**

Tab. 4. Baseneinfluß auf die Reaktionsdauer und das Produktverhältnis von **16** und **18** bei der Umlagerung von **6b** in $CDCl_3$

Eingesetztes Base	Molare Menge ^{a)}	Reaktions-temp. (°C)	Reaktionsdauer (min) ^{b)}	Verhältnis 16b : 18b ^{c)}	
$N(C_2H_5)(i-C_3H_7)_2$	1	34	41	33	67
	2	34	29	64	36
	4	34	24	70	30
$N(C_2H_5)_3$	1	34	29	35	65
	1	20	75	46	54
	2	20	65	65	35
	3	20	45	83	17
1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-en	1	34	15	90	10

^{a)} Bezogen auf eingesetztes **3**.

^{b)} Reaktionszeit bis zum vollständigen Verschwinden der 1H -NMR-Signale von **6b**.

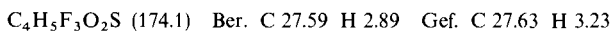
^{c)} Bestimmt durch Integration der 1H -NMR-Signale bei $\delta = 5.55$ (OCH_2S von **16b**) und 4.7 ($ClCH_2S$ von **18b**).

mit NEt_3 in $CDCl_3$ mit authentischem **24**²¹⁾ versetzt [**24**: $\delta = 2.14$ (s, 6H), 2.67 (s, 4H); Nachweisgrenze: 1% **24**, bezogen auf das eingesetzte Salz **6a**].

IR-Spektren von 6b, 7b und 8b: In 50 ml absol. CH_2Cl_2 stellt man aus 810 mg (5 mmol) 1-Chlor-5,5-dimethylhydantoin (**3**) und 0.47 ml (5 mmol) Ethyl-methyl-sulfid (**5b**) das Sulfonium-chlorid **6b** (Konzentration 0.1 mol/l) her. Die Lösung für **7b** wurde aus 269 mg (0.5 mmol) **7b** und 10 ml Acetonitril hergestellt (Konzentration 0.05 mol/l). Die Imid-Anionen **8b** wurden durch Zugabe von äquimolaren Mengen Triethylamin (bei **6b** 700 μ l, bei **7b** 70 μ l) bei $-30^\circ C$ erzeugt. Die Lösungen wurden aus einem auf $-30^\circ C$ gekühlten Schlenkrohr (Stickstoff als Schutzgas) durch einen dünnen PVC-Schlauch (Innendurchmesser 0.2 mm) mit einer 0.5 ml Spritze in die Tieftemperatur-Durchlaufkuvette des IR-Spektrometers gesaugt.

Spaltung von 16a mit Trifluoressigsäure: 0.90 g (5 mmol) **16a** in 30 ml Ether werden bei $0^\circ C$ mit 0.57 g (5 mmol) Trifluoressigsäure versetzt. Das angefallene Dimethylhydantoin wird abfiltriert, das Lösungsmittel vorsichtig bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand bei Normdruck destilliert.

Trifluoressigsäure-(methylthiomethylester) (14, $R^2 = CH_3$): 0.50 g (57%) farblose Flüssigkeit, Sdp. $115 - 120^\circ C$. — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.32$ (s, 3H); 5.43 (s, 2H). — (Lit.²²⁾: $\delta = 2.28, 5.35$. — IR (Film): $\nu_{C=O} 1780\text{ cm}^{-1}$.



*1-Chlor-5,5-diphenylhydantoin (4)*²³⁾ wurde nach einer Analogievorschrift²⁴⁾ aus 25.2 g (0.1 mol) 5,5-Diphenylhydantoin, 8.0 g (0.2 mol) NaOH in 600 ml Wasser bei $0^\circ C$ mit 7.1 g Chlor erhalten.

²¹⁾ G. T. Morgan und W. Ledbury, J. Chem. Soc. **121**, 2882 (1922).

²²⁾ A. K. Sharma, T. Ku, A. D. Dawson und D. Swern, J. Org. Chem. **40**, 2758 (1975).

²³⁾ M. P. Veselov, A. A. Krupenina und L. A. Blinova, Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol. **30**, 111 (1959) [Chem. Abstr. **53**, 15207i (1959)] (Hier finden sich keine Angaben über physikalische Konstanten und das Herstellungsverfahren.)

²⁴⁾ H. Biltz und O. Behrens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1984 (1910).

Ausb. 22.0 g (77%), Schmp. 138°C. — IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1730, 1775 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.3-7.6$ (m, 10H); 8.8–9.1 (1H). — Massenspektrum, m/e (% des Basispeaks): 288 (14), 286 (44) M^+ , 251 (31), 208 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (286.7) Ber. C 62.84 H 3.97 N 9.77 Gef. C 62.75 H 3.80 N 9.80

Methyl-trideuteriomethyl-sulfid (**5e**)²⁵⁾ wurde nach einer Analogvorschrift²⁶⁾ aus 39.6 g (0.3 mol) Hexadeuteriodimethylsulfat, 12.4 g (0.31 mol) NaOH und 14.4 g (0.3 mol) Methylmercaptan in 300 ml Wasser hergestellt. Aus der entstandenen Emulsion wird CH_3SCD_3 herausdestilliert und über Natriumsulfat getrocknet. 13.0 g (67%), Sdp. 35°C. — Massenspektrum, m/e (% des Basispeaks): 65 (100) M^+ , 64 (43), 63 (19), 50 (52), 47 (51).

²⁵⁾ J. P. Perchard, M. T. Forel und M. L. Josien, J. Chim. Phys. **61**, 645 (1964).

²⁶⁾ Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 9, Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen, S. 114, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

[196/77]