

Umlagerung von α -Isocyanato- N^2 -(arylsulfonyl)amidinen in 1-Arylsulfonyl-3-imidazolin-2-one

Ernst Schaumann* und Susanne Grabley

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. Mai 1979

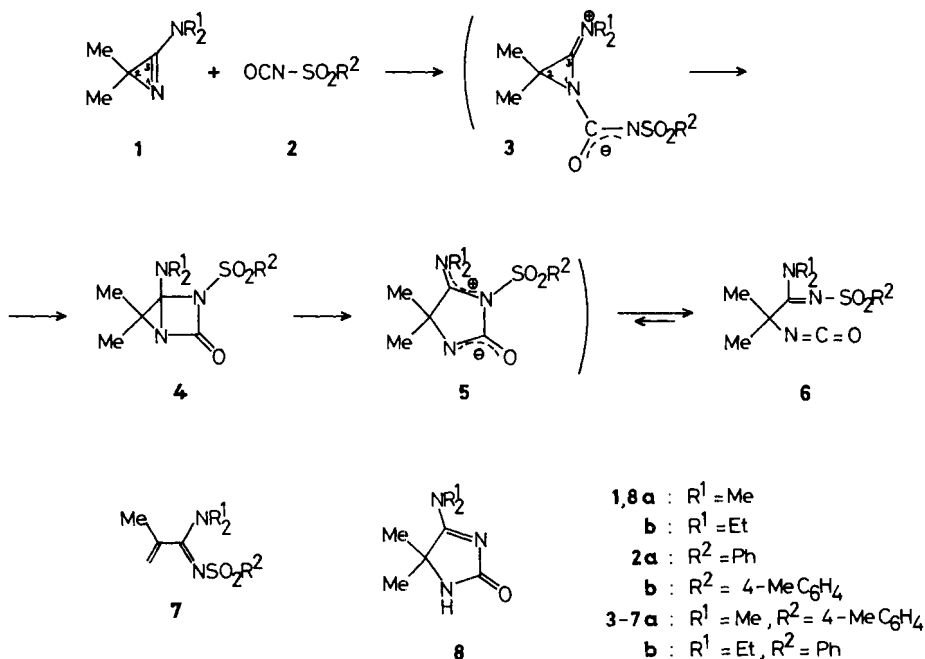
Die Reaktion der Azirine **1** mit den Isocyanaten **2** führt zu den α -Isocyanato- N^2 -(arylsulfonyl)amidinen **6**. Ausgehend von **1b** werden auch beträchtliche Mengen **7b** und **8b** als Folge einer Retro-En-Reaktion von **6b** gebildet. Die Heterocumulene **6** lagern sich unter Wanderung der Sulfonyl-Gruppe leicht in die Heterocyclen **10** um. Die Beweglichkeit des Sulfonyl-Rests wird auch in der Reaktion von **6a** mit Chlorwasserstoff zu Tosylchlorid und **8a** sowie in der Umsetzung mit Aminen deutlich, die neben Tosylamiden **15** allerdings auch Harnstoffe **13** und deren Folgeprodukte **14** liefert.

Rearrangement of α -Isocyanato- N^2 -(arylsulfonyl)amidines to 1-Arylsulfonyl-3-imidazolin-2-ones

The reaction of the azirines **1** with the isocyanates **2** leads to the α -isocyanato- N^2 -(arylsulfonyl)amidines **6**. Starting from **1b**, also considerable amounts of **7b** and **8b** are formed as a result of a retro-ene reaction of **6b**. The heterocumulenes **6** readily rearrange with a shift of the sulfonyl group to give the heterocycles **10**. The mobility of the sulfonyl residue is also obvious from the reaction of **6a** with hydrogen chloride to afford tosyl chloride and **8a** as well as from the reaction with amines, which, however, does not only yield the tosylamides **15**, but also the ureas **13** and their secondary products **14**.

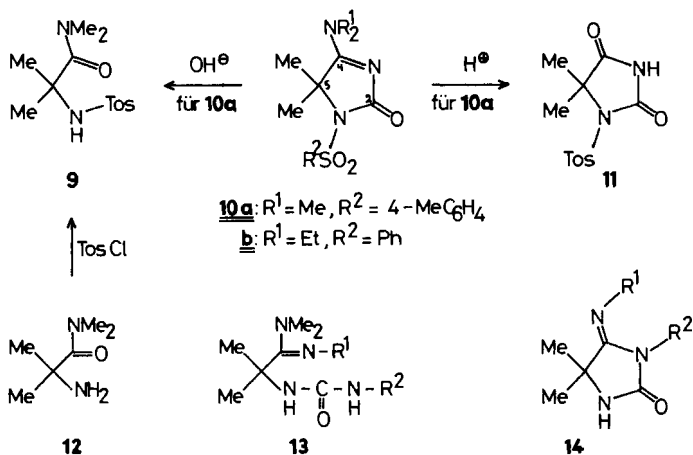
Die Umsetzung der 3-Dialkylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine **1** mit Heterocumulenen führt in der Regel zur Spaltung der C=N-Bindung des Dreirings¹⁾. Die so resultierenden Heterocumulene mit einer α -Carbonsäurefunktion sind vielfach nicht stabil, sondern isomerisieren sich unter Verschiebung einer Dimethylamino-Gruppe auf den Heterocumulenteil^{3–5)} oder unter Dimroth-Umlagerung⁵⁾. Über eine weitere Möglichkeit zur Isomerisierung berichten wir jetzt für die α -Isocyanatoamidine **6**.

Das Isocyanat **6a** ist aus **1a** und Tosylisocyanat (**2b**) in glatter Reaktion zugänglich⁶⁾. Das als Folge einer Retro-En-Reaktion^{3,4,7)} von **6a** mögliche Methacrylamidin **7a** läßt sich im Produkt spektroskopisch nicht nachweisen. Dagegen liefert die Umsetzung des 3-(Diethylamino)azirins **1b** mit dem Isocyanat **2a** das Produkt **6b** im Gemisch mit **7b** und **8b**. Danach läuft hier die Retro-En-Reaktion von **6b** in situ im merklichen Ausmaß ab, und die neben **7b** freigesetzte Cyansäure tritt in der Iso-Form mit unumgesetztem **1b** zum Cycloaddukt **8b** zusammen. Zur Bildung von **8b** läßt sich – wie bei der entsprechenden Reaktion von **1** mit Isothiocyansäure⁷⁾ – ohne Isotopenmarkierung nicht zwischen der 1,2-Ringöffnung von **1** und der 1,3-Bindungsspaltung mit anschließender Protonenwanderung in einem zu **5** analogen Dipol unterscheiden. Die Neigung des vom Azirin **1b** abgeleiteten Isocyanats **6b** zur Retro-En-Reaktion findet eine Parallele im Produkt der Reaktion von **1b** mit Kohlenstoffdisulfid⁴⁾.



Die α -Isocyanatoamidine **6** erweisen sich als thermisch wenig stabil. Bereits bei mehrtägigem Stehenlassen in Dichlormethan-Lösung lagern sie sich in die 3-Imidazolin-2-one **10** um. Für **6a** tritt die Isomerisierung auch beim Behandeln mit Wasser ein; der hier früher⁶⁾ vermutete, von **6a** abgeleitete symmetrische Harnstoff ließ sich nicht eindeutig nachweisen. Die Konstitution **10** der Umlagerungsprodukte wird durch die weitgehende Übereinstimmung der IR- und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 2) mit einem früher von uns erhaltenen 5-Phenyl-1-tosyl-3-imidazolin-2-on²⁾ nahegelegt. Einen chemischen Konstitutionsbeweis bringt die unabhängige Synthese des bei der basischen Hydrolyse von **10** resultierenden Amids **9** aus **12**⁸⁾ und Tosylchlorid. Während die Bildung von **9** aus **10a** auf einen Angriff des Hydroxid-Ions an C-2 schließen läßt, greift die sauer-katalysierte Hydrolyse an C-4 an und führt zum Imidazolidindion **11**.

Die Bildung der Heterocyclen **10** aus **6** ist insofern bemerkenswert, als **6** aus der 1,3-Bindungsspaltung des Azirins **1** resultiert, das Isomerisierungsprodukt **10** aber formal aus der Öffnung der 1,2-Bindung in **1**. Damit muß für den Mechanismus der Umlagerung des Isocyanats **6** in **10** in Betracht gezogen werden, daß **6** zunächst in den bei seiner Darstellung aus **1** und **2** primär anzunehmenden⁶⁾ Dipol **3** übergeht, in dem jetzt nicht die 1,3-, sondern die 1,2-Bindung geöffnet wird. Cyclisierung über den Stickstoff des Anionteils würde dann **10** ergeben. Dieser Ablauf ist jedoch mit der Hypothek ringgespannter Zwischenstufen wie **3** und vor allem **4** belastet. Wir bevorzugen daher eine Wanderung des Sulfonyl-Kations in **5** zum anderen Ringstickstoffatom – möglicherweise in einer intermolekularen Reaktion. Dieser Ablauf wird gestützt durch den Nachweis von zu $5 \rightleftharpoons 6$ analogen Gleichgewichten in ähnlichen Beispielen^{3-5, 9)} und aufgrund der bekannten Lockerung der N-Sulfonyl-Bindung, wenn der Stickstoff eine positive Ladung trägt¹⁰⁾.



TosNHR

15 a: R = Ph**b**: R = 4-MeC₆H₄**c**: R = PhCH₂

13, 14	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	Tos	Tos	Tos	Tos	Me	Me	Me
R ²	Ph	4-MeC ₆ H ₄	PhCH ₂	Me	Me	Ph	PhCH ₂

Die Beweglichkeit des Sulfonyl-Restes wird auch in weiteren chemischen Reaktionen von **6** deutlich, in denen die Verbindungen als Sulfonylierungsreagens wirken. So führt die Behandlung von **6a** mit Chlorwasserstoff zum Imidazolinon **8a** und zu Tosylchlorid. Danach kann bereits das schwach nucleophile Chlorid-Ion die N–S-Bindung im Gleichgewichtspartner **5a** spalten, während in der sauren Hydrolyse von **10a** die N-Tosyl-Bindung unangetastet bleibt. Zur Absicherung der Konstitution **8** wurde **8a** mit Natriumhydrid ins Anion übergeführt und tosyliert. Nach dünnschichtchromatographischem Befund wird so erwartungsgemäß **10a** gebildet.

Amine sollten als starke Nucleophile besonders leicht zum Lösen der N–S-Bindung in **5** führen. Nach dem Ergebnis der Umsetzungen von **6a** mit Anilin, *p*-Toluidin und Benzylamin konkurriert mit dem Angriff des Amins an der Sulfonyl-Gruppe, die neben **8a** zum Tosylamid **15** führt, die Addition an den Isocyanat-Teil von **6**. Dabei entstehen Harnstoffe **13**, die bei längerem Stehenlassen in Lösung oder beim Erwärmen Dimethylamin abspalten und so die 5-(Tosylimino)imidazolidin-2-one **14a–c** ergeben.

In der Reaktion von **6a** mit dem besonders reaktiven Methylamin macht sich eine weitere Folgereaktion bemerkbar. Hier wird neben Tosylamid das Imidazolidinon **14e** mit einer Methylimino- statt einer Tosylimino-Gruppe in 4-Stellung isoliert. Dabei ist offen, ob die als Umamidierung aufzufassende Einführung des Methylimino-Restes auf der Stufe des Harnstoffs **13d** oder des Heterocyclus **14d** erfolgt. Denn in unabhängigen Experimenten ließ sich zeigen, daß Einwirkung von Methylamin nicht nur beim Harnstoff **13c** zum Imidazolidinon **14g** führt, sondern auch aus den Heterocyclen **14a, c** die Methylimino-Verbindungen **14f, g** entstehen läßt.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 und NV 14, Varian, Tetramethylsilan als innerer Standard. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WP 60, Bruker, Tetramethylsilan als innerer Standard. — IR-Spektren: Spektrometer 297, Perkin-Elmer. — Massenspektren: CH 7, Varian MAT. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. — Präparative Schichtchromatographie (PSC): Kieselgel 60 PF₂₅₄ der Fa. Merck auf Aluminiumplatten 20 × 90 cm, Schichtdicke ca. 2 mm.

Spektroskopische und physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 1. Physikalische Daten und Analysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	S
7b	N^1, N^1 -Diethyl- N^2 -(phenylsulfonyl)methacrylamidin	90–90.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (280.4)	Ber. 59.97 Gef. 60.12	7.19 7.41	9.99 9.95	11.44 11.52
8a	4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-on	259–260	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (155.2)	Ber. 54.17 Gef. 54.23	8.44 8.40	27.07 27.04	
8b	4-Diethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-on	186–188	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (183.3)	Ber. 58.99 Gef. 58.90	9.35 9.59	22.93 23.54	
9	N, N -Dimethyl-2-(p -tolylsulfonylamino)isobutyramid	167–168	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (284.4)	Ber. 54.91 Gef. 55.09	7.09 7.07	9.85 9.88	11.28 11.23
10a	4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-1-(p -tolylsulfonyl)-3-imidazolin-2-on	182–183	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (309.4)	Ber. 54.35 Gef. 53.97	6.19 6.47	13.58 13.56	10.36 10.58
10b	4-Diethylamino-5,5-dimethyl-1-(phenylsulfonyl)-3-imidazolin-2-on	173.5 bis 174.5	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (323.4)	Ber. 55.71 Gef. 55.60	6.54 6.79	12.99 12.93	9.91 9.89
11	5,5-Dimethyl-1-(p -tolylsulfonyl)-2,4-imidazolidindion	175–182	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (282.3)	Ber. 51.05 Gef. 51.05	5.00 5.05	9.92 9.91	11.36 11.33
13a	1-[1-(N^1, N^1 -Dimethyl- N^2 - p -tolylsulfonylamidino)-1-methylethyl]-3-phenylharnstoff	— ^{a)}	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (402.5)	Ber. 59.68 Gef. 59.47	6.51 6.68	13.92 13.34	7.97 8.13
13c	1-Benzyl-3-[1-(N^1, N^1 -dimethyl- N^2 - p -tolylsulfonylamidino)-1-methylethyl]harnstoff	— ^{a)}	$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (416.6)	Ber. 60.55 Gef. 60.41	6.78 7.08	13.45 13.58	7.70 7.88
14a	5,5-Dimethyl-3-phenyl-4-(p -tolylsulfonylimino)-2-imidazolidinon	224 bis 225.5	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (357.4)	Ber. 60.49 Gef. 60.40	5.36 5.43	11.76 11.67	8.97 8.99
14b	5,5-Dimethyl-3-(p -tolyl)-4-(p -tolylsulfonylimino)-2-imidazolidinon	193–198	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (371.5)	Ber. 61.44 Gef. 61.36	5.70 5.80	11.31 11.27	8.63 8.72
14c	3-Benzyl-5,5-dimethyl-4-(p -tolylsulfonylimino)-2-imidazolidinon	174–175	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (371.5)	Ber. 61.44 Gef. 61.24	5.70 5.66	11.31 11.15	8.63 8.69
14e	3,5,5-Trimethyl-4-(methylimino)-2-imidazolidinon	177–178	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (155.2)	Ber. 54.17 Gef. 54.13	8.44 8.52	27.07 26.84	
14f	5,5-Dimethyl-4-(methylimino)-3-phenyl-2-imidazolidinon	196–198	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (217.3)	Ber. 66.34 Gef. 66.40	6.96 6.99	19.34 19.11	
14g	3-Benzyl-5,5-dimethyl-4-(methylimino)-2-imidazolidinon	142–147	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (231.3)	Ber. 67.51 Gef. 67.48	7.41 7.54	18.17 17.98	

^{a)} Für 13a schon bei Raumtemp., für 13c ab ca. 80°C Abspaltung von Dimethylamin. Dann Schmp. des entsprechenden Imidazolidins 14.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der neu dargestellten Verbindungen. IR: Charakteristische Banden [cm^{-1}], wenn nicht anders angegeben KBr-Preßlinge. $^1\text{H-NMR}$: δ , Kopplungskonstanten [Hz], nicht näher bezeichnete Signale sind Singulets, Lösungsmittel CDCl_3 , Signalaufspaltung $\Delta\nu$ [Hz], Koaleszenztemperatur T_c [$^\circ\text{C}$], freie Aktivierungsenthalpien der behinderten Rotation bzw. Inversion ΔG^\ddagger [kJ/mol]. $^{13}\text{C-NMR}$: δ , Lösungsmittel CDCl_3 . MS: 70 eV, m/e (%), Zuordnung)

- 6b** IR (Film): 2260 (N=C=O), 1565 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.37 (CMe₂)
- 7b** IR: 1550–1530 (C=C, C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.13 (t, $J = 7$: 6H, Ethyl-CH₃), 2.05 (m: 3H, =CCH₃), 2.33 (q, $J = 7$: 4H, NCH₂), 4.87 und 5.25 (m; je 1H, H₂C=), 7.4–8.0 (m; 5H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 166.8 (C=N), 144.3 (=C–Me), 137.9, 131.2, 128.2, 126.3 (Ar-C), 118.1 (H₂C=), 43.6 und 41.8 (NCH₂), 21.7 (=C–CH₃), 14.2 und 12.0 (NCH₂–CH₃)
- 8a** IR: 3200–2800 (NH), 1695 (C=O), 1595 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.57 (6H, CCH₃), 3.17 (6H, NCH₃), 6.8 (breit: 1H, NH); $\Delta\nu = 2$, $T_c = -31$, $\Delta G^\ddagger = 55.9$. – MS: 155 (79, M⁺), 154 (89, M–H), 140 (58, M–Me)
- 8b** IR: 3200 (NH), 1700 (C=O), 1590–1560 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.23 (breites t: 6H, Ethyl-CH₃), 1.57 (6H, CCH₃), 3.6 (breites q: 4H, NCH₂), 7.5 (breit: 1H, NH)
- 9** IR: 3130 (NH), 1620 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.43 (6H, CCH₃), 2.43 (3H, Ar-CH₃), 3.07 (6H, NCH₃), 6.1 (breit: 1H, NH), 7.53 (mc: 4H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 172.0 (C=O), 143.1, 140.0, 129.5, 126.9 (Ar-C), 59.9 (CMe₂), 38.6 (NCH₃), 26.5 (C–CH₃), 21.5 (Ar-CH₃)
- 10a** IR: 1725 (C=O), 1595 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.90 (6H, 5-CH₃), 2.40 (3H, Ar-CH₃), 3.18 (verbreitert: 6H, NCH₃), 7.60 (mc: 4H, Ar-H); $\Delta\nu = 6$, $T_c = 11$, $\Delta G^\ddagger = 63.2$. – $^{13}\text{C-NMR}$: 180.0 (C=N), 161.0 (C=O), 144.3, 137.3, 129.3 und 128.2 (Ar-C), 68.3 (CMe₂), 40.8 und 38.9 (NCH₃), 23.4 (5-CH₃), 21.5 (Ar-CH₃). – MS: kein M⁺, 245 (64, M–SO₂)
- 10b** IR: 1730 (C=O), 1590–1560 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.3 (breites t: 6H, Ethyl-CH₃), 1.97 (CCH₃), 3.6 (breites q: 4H, NCH₂), 7.87 (mc: 5H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 179.2 (C=N), 161.1 (C=O), 140.3, 133.3, 128.6 und 128.2 (Ar-C), 68.5 (C-5), 44.4 und 43.1 (NCH₃), 24.1 (5-CH₃), 14.2 und 11.9 (Ethyl-CH₃)
- 11** IR: 3220 (NH), 1795 und 1735 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.80 (6H, 5-CH₃), 2.48 (3H, Ar-CH₃), 7.7 (mc: 4H, Ar-H), 8.8 (breit: 1H, NH)
- 13a** IR: 3350 (NH), 1680 (C=O), 1570 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.38 (6H, CCH₃), 2.40 (3H, Ar-CH₃), 3.30 (6H, NCH₃), 6.3 (breit: 1H, NH), 6.9–7.9 (m: 10H, Ar-H und NH). – MS: kein M⁺, 357 (68, M–HNMe₂), 202 (100, 357–Tos)
- 13c** IR: 3350 und 3300 (NH), 1620, 1570 (C=O, C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (alle Signale verbreitert): 1.21 (6H, CCH₃), 2.28 (3H, Ar-CH₃), 3.05 (6H, NCH₃), 4.10 (bei 60 $^\circ\text{C}$ d, $J = 6$: 2H, NCH₂), 5.9 (d, $J = 6$: 1H, NH), 6.1 (breit: NH), 7.08 (5H, Ph), 7.30 (mc: 4H, Tos). – $^{13}\text{C-NMR}$: 170.4 (C=N), 157.2 (C=O), 143.1, 141.2, 139.9, 129.0, 128.4, 126.9 und 125.3 (Ar-C), 58.0 (CMe₂), 43.6 (NCH₃ und NCH₂), 27.6 (CCH₃), 21.4 (Ar-CH₃). – MS: kein M⁺, 371 (1, M–HNMe₂) 216 (100, 371–Tos)
- 14a** IR: 3200 und 3120 (NH), 1755 (C=O), 1610 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.80 (6H, 5-CH₃), 2.37 (3H, Ar-CH₃), 7.2–7.8 (m; ca. 10H, Ar-H und NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: 168.5 (C=N), 154.3 (C=O), 142.9, 139.4, 132.0, 129.1, 128.9, 127.5 und 126.4 (Ar-C), 60.9 (C-5), 25.8 (5-CH₃), 21.5 (Ar-CH₃). – MS 357 (53, M⁺), 202 (99, M–Tos)
- 14b** IR: 3200 und 3130 (NH), 1760 (C=O), 1610 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.97 (6H, 5-CH₃), 2.37 (6H, Ar-CH₃), 7.1–7.8 (m; ca. 9H, Ar-H und NH)
- 14c** IR: 3220 und 3120 (NH), 1750 (C=O), 1610 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.85 (6H, 5-CH₃), 2.50 (3H, Ar-CH₃), 4.87 (2H, CH₂), 6.2 (breit: 1H, NH), 7.47 (5H, Ph), 7.73 (mc; Tos)
- 14e** IR: 3250 (NH), 1750, 1710, 1685 (C=O, C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.60 (6H, 5-CH₃), 2.97 (3H, 3-CH₃), 3.35 (3H, =NCH₃), 6.8 (breit: 1H, NH); das Signal der N-Methylimino-Protonen zeigt in $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1) bis –100 $^\circ\text{C}$ keine Aufspaltung
- 14f** IR: 3210, 3140 und 3090 (NH), 1740 (C=O), 1690 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.48 und 1.67 (insgesamt 6H im Verhältnis 45:55, 5-CH₃), 2.67 und 3.33 (insgesamt 3H im Verhältnis 45:55, NCH₃), 6.5 und 6.7 (1H, NH), 7.47 (5H, Ar-H); in 1,2-Dichlorbenzol: $\Delta\nu = 30$, $T_c = 107$, $\Delta G^\ddagger = 80.6$. – $^{13}\text{C-NMR}$: 159.4, 158.1, 157.0 und 155.5 (C=O, C=N), 136.3, 133.8, 128.9, 128.6, 128.0 und 127.6 (Ar-C), 58.2 und 57.3 (C-5), 36.5 und 35.6 (NCH₃), 27.7 und 25.6 (CCH₃)
- 14g** IR: 3210, 3130 und 3080 (NH), 1730 (C=O), 1680 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.54 (6H, CCH₃), 3.30 (3H, NCH₃), 4.67 (2H, CH₂), 6.7 (1H, NH), 7.32 (5H, Ar-H); in $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ bis –100 $^\circ\text{C}$ keine Signalaufspaltung. – $^{13}\text{C-NMR}$: 158.6 und 157.9 (C=O, C=N), 137.7, 128.2, 127.5 und 126.9 (Ar-C), 57.6 (C-5), 41.8 (NCH₂), 35.3 (NCH₃), 25.5 (CCH₃)

Umsetzung der Azirine 1 mit den Isocyanaten 2: Zu 4.1 mmol **1** in 60 ml Ether wurden unter Rühren bei Raumtemp. 4.0 mmol **2** in 60 ml Ether getropft. Nach Einengen wurde **6a** in spektroskopisch reiner Form erhalten (Ausb. 80%, Lit.⁶⁾ 98%).

*N^1, N^1 -Diethyl-2-isocyanato- N^2 -(phenylsulfonyl)isobutyramidin (**6b**, spektroskopische Daten in Tab. 2) fiel im Gemisch mit **7b** und **8b** an (Verhältnis nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ca. 1:1:1). Dieses Gemisch wurde erst nach Isomerisierung von **6b** zu **10b** chromatographisch aufgetrennt.*

Umlagerung von 6 in 10: Die Lösung von 800 mg (2.6 mmol) **6a** in 15 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. 3 d stehengelassen. PSC (Laufmittel Aceton/Ether 1:1) ergab 480 mg (60%) **10a**.

Der eingeengte Rohansatz aus **1b** und **2a** führte nach gleicher Behandlung und anschließender PSC (Laufmittel Aceton/Ether 1:7) zu 27% **7b**, 34% **8b** und 22% **10b**.

Umsetzung von 6a zu 8a und Tosylchlorid: 0.15 g (0.50 mmol) **6a** wurden in 5 ml 2.5 N HCl 1 d stehengelassen. Dann wurde vom ausgefallenen Tosylchlorid (30 mg, 32%) abfiltriert, die Lösung mit NaOH alkalisch gemacht, NaCl zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Man isolierte 35 mg (45%) **8a**.

Hydrolyse von 10a zu 9: Die Lösung von 190 mg (0.60 mmol) **10a** in 5 ml Dioxan wurde mit 5 ml 35proz. Kalilauge versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Aussalzen mit NaCl, Extrahieren mit Dichlormethan und Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 führte zu **9**, das aus Ethanol/Ether/Hexan umkristallisiert wurde. Ausb. 140 mg (82%).

Unabhängige Synthese von 9: Nach der allgemeinen Vorschrift in Lit.¹¹⁾ wurde **12⁸⁾** im System Tosylchlorid/Pyridin tosyliert. Aufarbeitung durch PSC (Laufmittel Essigester) lieferte 30% **9**, das in allen Eigenschaften mit aus **10a** erhaltenem **9** übereinstimmte.

Hydrolyse von 10a zu 11: Die Lösung von 309 mg (1.0 mmol) **10a** in 10 ml konz. Salzsäure/Dioxan (1:1) wurde 2.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde mit NaCl ausgesalzen und in Dichlormethan aufgenommen. Trocknen über Natriumsulfat, Einengen und Umkristallisieren aus Ethanol/Ether/Hexan führten zu 250 mg (89%) **11**.

Umsetzung von 6a mit Aminen zu 13–15: Die Lösung von 0.93 g (3.0 mmol) **6a** in wenig Dichlormethan wurde mit 4.0 mmol Anilin, *p*-Toluidin oder Benzylamin versetzt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. PSC (Laufmittel Aceton/Ether 1:5 ausgehend von den aromatischen Aminen, 1:1 ausgehend von Benzylamin) gab, geordnet nach steigendem R_f -Wert, für die Umsetzung mit Anilin 34% **8a**, 49% **13a** und 29% **15a**, das durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. Die Reaktion mit *p*-Toluidin führte zu 34% **8a**, 52% **14b**, 24% **15b** und 4% **7a** mit Daten, die mit den Angaben der Lit.¹²⁾ übereinstimmten. Einwirkung von Benzylamin auf **6a** führte zu 15% **8a**, 75% **13c** und 7% **15c**.

Die isolierten Harnstoffe **13a**, **c** gingen quantitativ in **14a**, **c** über, wenn sie einige min auf mehr als 80°C erhitzt wurden.

Bei der Umsetzung mit Methylamin wurde in die Lösung von 1.02 g (3.3 mmol) **6a** in 20 ml Dichlormethan 15 min das Amin eingeleitet und der Ansatz dann verschlossen über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Durch PSC (Laufmittel Aceton/Ether 1:3) ließen sich 0.38 g (67%) Tosylamid von einem Produktgemisch abtrennen, aus dem durch erneute PSC (Laufmittel Aceton) 50 mg (10%) **14e** isoliert werden konnten.

Umsetzung von 13c, 14a bzw. c mit Methylamin: In die Lösung von 0.5 mmol **13c**, **14a** oder **c** in 10 ml Dichlormethan wurde 15 min Methylamin eingeleitet. Anschließend wurde 2 h verschlossen bei Raumtemp. stehengelassen. PSC (Aceton/Ether 1:4) ergab aus **14a** 82% **14f** und 86% Tosylamid, aus **13c** oder **14c** je ca. 75% **14g** und 75% Tosylamid.

Literatur

- ¹⁾ Literaturzusammenstellung in Lit.²⁾
- ²⁾ E. Schaumann und S. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1568.
- ³⁾ S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2566 (1976).
- ⁴⁾ E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley und H. Behr, *Chem. Ber.* **111**, 1486 (1978).
- ⁵⁾ E. Schaumann, H. Behr und G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1322.
- ⁶⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3574 (1974).
- ⁷⁾ E. Schaumann, S. Grabley, K.-D. Seidel und E. Kausch, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1351.
- ⁸⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, *Chem. Ber.* **110**, 820 (1977).
- ⁹⁾ E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska und R. Klaska, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 466.
- ¹⁰⁾ D. Klamann und G. Hofbauer, *Liebigs Ann. Chem.* **581**, 182 (1953).
- ¹¹⁾ *Autorenkollektiv, Organikum*, 10. Aufl., S. 608, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- ¹²⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, *Chem. Ber.* **108**, 2500 (1975).

[190/79]