

Carben-Reaktionen, III<sup>1)</sup>**Addition von Dimethoxycarben an Isocyanate und Isothiocyanate***Reinhard W. Hoffmann \*., \*), Klaus Steinbach und Brigitte Dittrich*

Institute für Organische Chemie der Universität Marburg und der Technischen Hochschule Darmstadt

Eingegangen am 15. März 1973

Dimethoxycarben (**1**) addiert sich an Arylisocyanate zu 5,5-Dimethoxyhydantoinen (**6**) und an Arylsenföle zu 5,5-Dimethoxydithiohydantoinen (**11**). Konkurrenzversuche im System *p*-Tolylisocyanat/Phenylsenföl zeigten, daß **1** 11 mal rascher mit *p*-Tolylisocyanat reagiert, unabhängig davon, ob es durch Thermolyse von **2** oder durch Methanol-Abspaltung aus Orthoameisensäureester **12** freigesetzt wurde.

**Carbene Reactions, III<sup>1)</sup>****Addition of Dimethoxycarbene to Isocyanates and Isothiocyanates**

Dimethoxycarbene (**1**) adds to aryl isocyanates to form 5,5-dimethoxyhydantoins (**6**) and to aryl isothiocyanates to form 5,5-dimethoxydithiohydantoins (**11**). Competition experiments using *p*-tolyl isocyanate/phenyl isothiocyanate showed that **1** reacted 11 times faster with the former irrespective of its mode of generation from either **2** or from trimethyl orthoformate (**12**).

Das in einer thermischen Cycloeliminierung aus Derivaten des 7,7-Dimethoxynorbornadiens freigesetzte Dimethoxycarben (**1**)<sup>2)</sup> dimerisiert zum Tetramethoxyäthylen. Dabei ließ sich **1** nicht durch Addition an Cyclohexen oder Ketendiäthylacetal abfangen<sup>3)</sup>, da die Reaktivität<sup>4)</sup> des Carben-Kohlenstoffs wie auch dessen Elektrophilie<sup>5)</sup> durch die Delokalisation der p-Elektronen des Sauerstoffs herabgesetzt sind. Ebenso wenig gelang eine Addition an Acrylester<sup>3)</sup>, so daß auch die Nucleophilie von **1** nur schwach ausgeprägt sein dürfte. Immerhin legt die glatte Addition von **1** an Methanol<sup>6)</sup> einen nucleophilen Charakter von **1** nahe.

Es ist das Ziel dieser und weiterer Arbeiten, quantitative Angaben über die Nucleophilie<sup>7)</sup> von **1** und anderen „nucleophilen“ Carbennen<sup>8)</sup> zu erlangen. Dazu eignen sich nur solche Carben-Reaktionen, durch die sich **1** bzw. andere nucleophile Carbene in

\*<sup>1)</sup> Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahntalstrasse.

<sup>1)</sup> Als II. Mitteilung soll gelten: R. W. Hoffmann, R. Hirsch, R. Fleming und M. T. Reetz, Chem. Ber. **105**, 3532 (1972); I. Mitteil.: R. W. Hoffmann und C. Wünsche, ebenda **100**, 943 (1967).

<sup>2)</sup> R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **83**, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 529 (1971).

<sup>3)</sup> D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor, J. Am. Chem. Soc. **88**, 582 (1966).

<sup>4)</sup> R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5457 (1968).

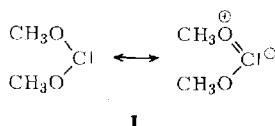
<sup>5)</sup> J. F. Harrison in W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 188, Academic Press, New York 1971.

<sup>6)</sup> R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron **21**, 891 (1965).

<sup>7)</sup> Vgl. L. W. Christensen, E. E. Waali und W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2118 (1972).

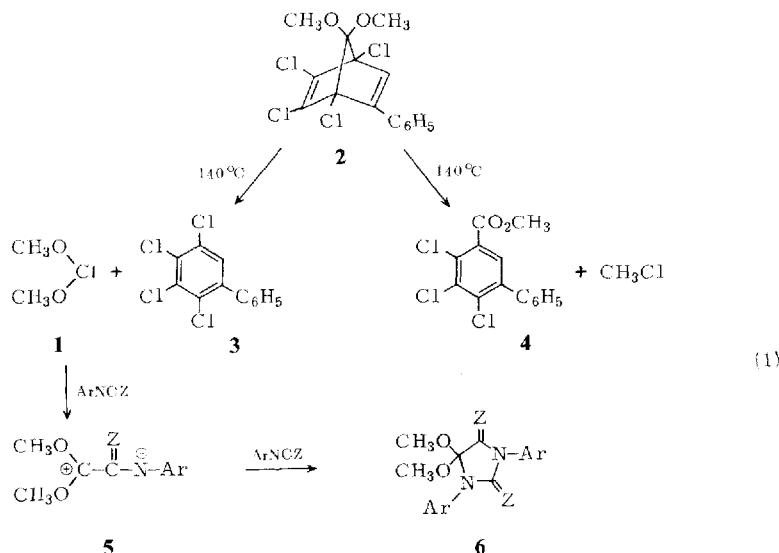
<sup>8)</sup> Vgl. die Serie von H. W. Wanzlick, 20. Mitteil., Chem. Ber. **103**, 1037 (1970).

hohen Ausbeuten abfangen lassen. Die Untersuchungen von *Winberg*<sup>9)</sup>, *Wanzlick*<sup>10)</sup> und *Regitz*<sup>11)</sup> an elektronenreichen Olefinen machen wahrscheinlich, daß sich nucleophile Carbene bereitwillig an Isocyanate und Senföle addieren. Deswegen untersuchten wir die Reaktion von **1** mit diesen Heterocumulen.



### Gewinnung der 5,5-Dimethoxyhydantoin-Derivate

Um die Dimerisierung von **1** zu unterdrücken, zersetzte man **2** durch Eintropfen seiner Lösung in auf 140°C erhitze Phenylisocyanat. Dabei wurde das Carben **1** stets in Gegenwart eines hohen Überschusses an Isocyanat freigesetzt, so daß man dessen 1 : 2-Addukt **6a** an Phenylisocyanat erhielt.



Die Struktur des Adduktes wurde durch Hydrolyse zur Parabansäure, sowie durch Synthese eines Vergleichspräparates<sup>12)</sup> aus Orthoameisensäure-trimethylester und Phenylisocyanat gesichert.

Die vorausgegangenen Untersuchungen an elektronenreichen Olefinen<sup>9-11)</sup> legen nahe, daß sich **1** dabei zunächst an ein Molekül Isocyanat zum 1,3-Dipol **5**<sup>13)</sup> addiert, der dann mit dem überschüssigen Isocyanat zum Addukt **6** führt. In gleicher Weise

9) *H. E. Winberg und D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2776 (1965).

10) *H. J. Schönher und H. W. Wanzlick, Chem. Ber.* **103**, 1037 (1970); *Liebigs Ann. Chem.* **731**, 176 (1970).

11) *M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber und A. Liedhegener, Liebigs Ann. Chem.* **748**, 1 (1971).

12) *C. W. Whitehead und J. Traverso, J. Am. Chem. Soc.* **80**, 962 (1958).

13) Versuche, **5** durch zugesetzten Benzaldehyd oder Chloral abzufangen, blieben ohne Erfolg.

ließ sich **1** mit anderen Isocyanaten und auch mit Isothiocyanaten (zu Dithiohydantoinen **11**) in präparativ nicht allzu befriedigenden Ausbeuten abfangen; vgl. Tabelle.

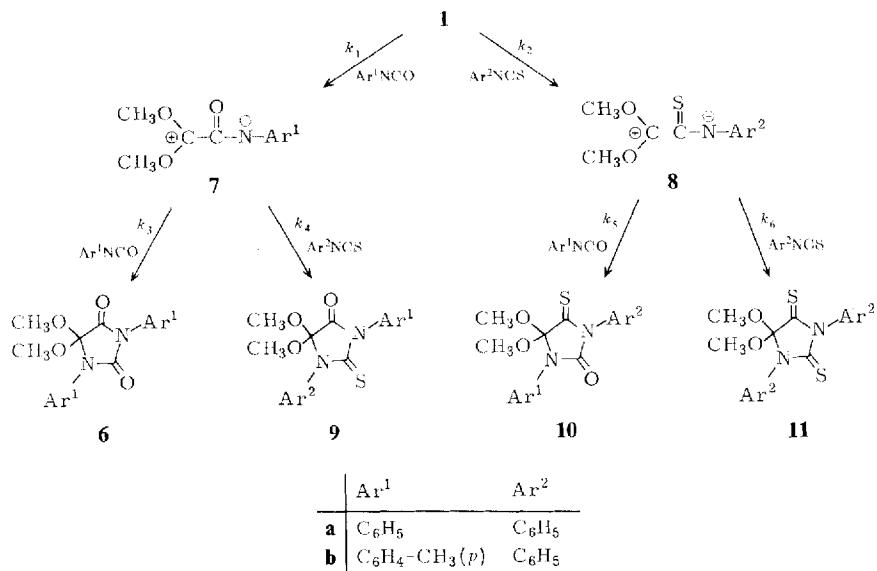
Dargestellte 5,5-Dimethoxyhydantoine **6**

	Ar	Z	% d. Th. bez. auf <b>2</b>	% d. Th. bez. auf <b>3</b>
<b>6a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	34	70
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	O	41	81
c	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	O	30	65
<b>11a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	31	50
d	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl( <i>p</i> )	S	47	—

Man muß jedoch bedenken, daß **2** in dem polaren Medium in erheblichem Umfang in **4** zerfällt<sup>2)</sup>, was das Ausmaß der Cycloeliminierung zu **1** begrenzt. Insofern ist die mechanistisch signifikante Ausbeute an **6** auf die Menge des entstandenen Carbens, d. h. auf die dazu äquivalente Menge an **3** zu beziehen. Die letzte Spalte der Tabelle zeigt in dieser Weise, daß sich **1** mit Heterocumulen in guten Ausbeuten abfangen läßt. Nachdem die erhaltenen Hydantoine (auch als Gemisch) unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, können die wesentlichen Voraussetzungen für Konkurrenzversuche als erfüllt gelten.

### Konkurrenzversuche

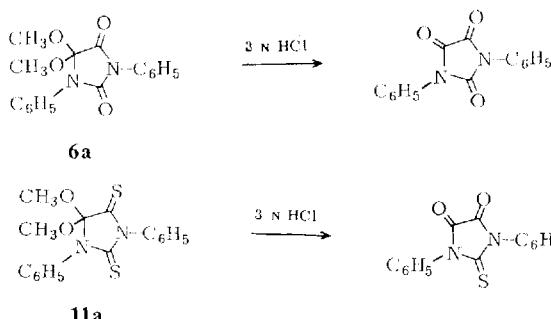
Bei dem Versuch, die Selektivität des Carbens **1** zwischen Phenylisocyanat und -senföl zu bestimmen, indem man das Carben in einem Gemisch dieser Abfänger erzeugt, muß man mit einem komplizierten Produktspektrum rechnen, da neben **3** und **4** nunmehr vier Hydantoine **6**, **9**–**11** entstehen können, deren Produktverhältnisse zu bestimmen sind.



Nach der Thermolyse von **2** in einem 1 : 10-Gemisch aus Phenylisocyanat und Phenylsenföl erhielt man 44% (bezogen auf **3**) eines Hydantoin-Gemisches, dessen sorgfältige Chromatographie an Kieselgel **6a** und ein Monothiohydantoin ergab. Eine Bildung des Dithiohydantoins **11a** ließ sich nicht nachweisen.

Für die weitere Argumentation ist die Strukturzuordnung des erhaltenen Monothiohydantoins **9** oder **10** entscheidend. Sofern **10** erhalten wurde, spiegelt das Produktverhältnis **6/10** die Selektivität  $k_1/k_2$  des Carbens wider, während die 1,3-Dipole **7** und **8** möglicherweise stabiler und damit so selektiv sind, daß sie nur mit dem Isocyanat abreagieren. Sofern **9** erhalten wurde, reagierte das Carben ausschließlich mit dem Isocyanat, während das Produktverhältnis **6/9** dann ein Maß für die Selektivität des 1,3-Dipols **7** darstellt.

Hinweise auf die Struktur des Monothiohydantoins erhoffte man sich aus Hydrolyse-Versuchen: Während sich **6a** durch 3 N HCl bei 100°C zur Parabansäure hydrolysierten ließ, lieferte **11a** unter den gleichen Bedingungen 61% an 2-Thioparabansäure.



Dies zeigt, daß hydrolytisch der Schwefel aus der 4-Stellung leichter als der aus der 2-Stellung abgespalten wird. Das unbekannte Monothiohydantoin ergab bei der gleichartigen Hydrolyse 58% an Parabansäure, was nahelegt, daß es sich um das 4-Thiohydantoin **10** handelt.

Die Kohlenstoffatome einer Thioamid- und einer Thioharnstoff-Gruppe unterscheiden sich beträchtlich in ihrer chemischen Verschiebung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>14)</sup>. Das gleiche gilt für die Kohlenstoffatome der Amid- bzw. Harnstoff-

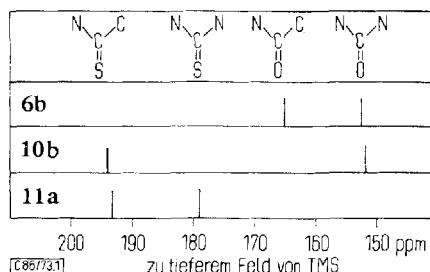


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von Hydantoinen

<sup>14)</sup> A. J. Jones, D. M. Grant, M. W. Winkley und R. K. Robins, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4079 (1970).

Gruppierung<sup>14)</sup>. Insofern ließ die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie eine eindeutige Entscheidung zwischen den Strukturen **9** und **10** erhoffen. Zum Vergleich wurden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6b** und **11a** aufgenommen. Vorstehendes Diagramm, in dem die Signale des Carbonyl- bzw. Thiocarbonyl-Bereichs zusammengefaßt sind, macht deutlich, daß es sich bei dem erhaltenen Monothiohydantoin nur um ein 4-Thiohydantoin **10** handeln kann.

Damit ist das Produktverhältnis **6/10** ein Maß für die Selektivität des Carbens. Aus den Ausbeuten der säulenchromatographisch getrennten Produkte **6a** und **10a** und dem Mischungsverhältnis Phenylisocyanat/Senföl läßt sich für dieses Reaktandenpaar die Konkurrenzkonstante  $k_1/k_2$  zu ungefähr 40 abschätzen. Um eine genauere Bestimmung der Konkurrenzkonstante zu ermöglichen, sollte ein anderes Isocyanat eingesetzt werden, das eine unmittelbare  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Bestimmung des Produktverhältnisses aus dem rohen Hydantoin-Gemisch erlaubt. Hierzu wurde *p*-Tolylisocyanat gewählt, da damit das Verhältnis von **6b** zu **10b** anhand der Integrale der Methyl- und Methoxyl-Signale zugänglich ist. Vorteilhafterweise ergab es sich, daß die Methoxyl-Signale von **6b** und **10b** im 100 MHz-NMR-Spektrum des Rohgemisches getrennt erscheinen, so daß eine direkte und genaue Auswertung möglich war.

**2** wurde in einer Reihe von Isocyanat/Senföl-Mischungen zersetzt. Das Verhältnis **10b/6b** ist in Abb. 2 gegen das Mischungsverhältnis der Abfänger aufgetragen. Aus der resultierenden linearen Abhängigkeit kann man die Konkurrenzkonstante  $k_1/k_2$  zu 11 entnehmen. Damit ergibt sich die Selektivität der reaktiven Zwischenstufe gegenüber  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCS}$ ,  $p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCO}$  zu  $1:11:\approx 40$ .

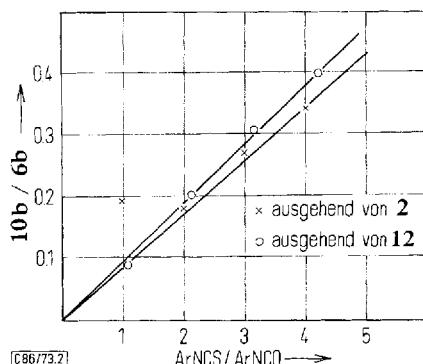


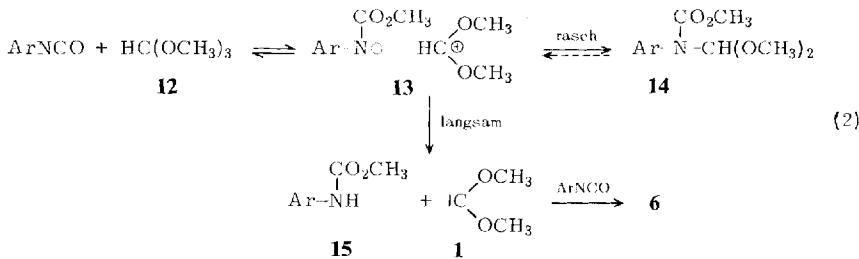
Abb. 2. Produktverhältnis **10b/6b** der Zersetzung von **2** in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Abfänger

Der Einbau einer  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}$ -Einheit in die Produkte legt nahe, daß **1** nicht nur eine, sondern auch die produktbestimmende Zwischenstufe bei der untersuchten Reaktion ist. Jedoch ist die Zuordnung der Konkurrenzkonstanten zu einer bestimmten Zwischenstufe auf Grund einer einzigen Reaktionsserie nicht zwingend. Ein weiteres kinetisches Argument könnte z. B. die Bestimmung der Invarianz der Zerfallsgeschwindigkeit von **2** in Gegenwart und Abwesenheit des Abfängers erbringen. Eine klare Aussage ge-

winnt man jedoch dadurch, daß man die fragliche Zwischenstufe auf einem anderen Wege unabhängig erzeugt. Dazu bietet die oben benutzte Darstellung von **6a** aus Orthoameisensäureester und Isocyanat eine Chance.

### Dimethoxycarben aus Orthoameisensäureester

Orthoester spalten bei der Einwirkung von Elektrophilen eine Alkoxy-Gruppe unter Bildung von Dialkoxy-carbonium-Ionen ab<sup>15)</sup>. Daß dazu auch schwache Elektrophile, wie z. B. Acetanhydrid in der Lage sind, zeigt die vielseitige Anwendung des Systems Orthoester/Acetanhydrid<sup>16a)</sup> bzw. des damit im Gleichgewicht<sup>17)</sup> befindlichen Dimethoxymethylacetats. Ähnliche Gleichgewichte dürften im System Orthoester/Isocyanat vorliegen:



Das Isocyanat vereinigt sich mit **12** zunächst — rascher unter Lewis-Säure-Katalyse<sup>18)</sup> — zum Addukt **14**, das beim Erhitzen wieder in die Ausgangskomponenten zerfällt. Dabei dürfte das Ionenpaar **13**<sup>19)</sup> eine entscheidende Zwischenstufe sein.

Das Dimethoxycarbonium-Ion läßt sich bereits von schwachen Basen, wie Aminen<sup>20)</sup> oder Hydrogensulfat<sup>21)</sup>, zum Dimethoxycarben (**1**) deprotonieren<sup>22)</sup>. Insofern sollte auch in **13** das stark basische Carbanilsäureester-Anion zur Erzeugung des Carbens **1** in der Lage sein.

Aus dieser Sicht stellt sich die Bildung von **6** bei der Umsetzung von **12** mit Isocyanat<sup>12)</sup> wie im Schema (2) gezeigt dar. Und zwar vereinigen sich die Komponenten

<sup>15)</sup> H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, S. 39, Verlag Chemie, Weinheim 1971.

<sup>16)</sup> R. H. DeWolfe, Carboxylic Ortho-Acid Derivatives, Academic Press, New York 1970. — 16a) S. 235. — 16b) S. 200.

<sup>17)</sup> J. W. Scheeren, A. P. M. van der Veen und W. Stevens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 195 (1969).

<sup>18)</sup> H. v. Brachel und R. Merten, Angew. Chem. **74**, 872 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 592 (1962).

<sup>19)</sup> Die von H. Biener, Liebigs Ann. Chem. **686**, 102 (1965), beschriebene Reaktion stellt wohl eine andere Stabilisierungsmöglichkeit eines **13** entsprechenden Ionenpaares dar.

<sup>20)</sup> S. Kabuß, Vortrag Dozententagung, Würzburg 1966; R. A. Olofson, S. W. Walinsky, J. P. Marino und J. L. Jernow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6554 (1968); S. Kabuß und W. Tritschler, Synthesis **1971**, 312.

<sup>21)</sup> G. Simchen, S. Rebsdat und W. Kantlehner, Angew. Chem. **79**, 869 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 875 (1967); Vgl. aber auch J. M. Brown und B. D. Place, Chem. Commun. **1971**, 533.

<sup>22)</sup> Der thermische Zerfall der 2-Acetoxy-1,3-dioxolane in Olefine<sup>23)</sup> dürfte ebenfalls auf einer Deprotonierung des Dioxolenium-Ions durch Acetat im Ionenpaar zum 2-Carbena-1,3-dioxolan beruhen.

<sup>23)</sup> A. P. M. van der Veen und F. H. van Putten, Tetrahedron Lett. **1970**, 3951; dort weitere Literatur.

erst zur „Lagerform“ **14<sup>24)</sup>“, die mit geringen Mengen **13** im Gleichgewicht steht. Nur wenn man beim Erhitzen auf 150°C die Rückspaltung, d. h. das Absieden des Orthoesters, durch Arbeiten im geschlossenen System — Bombenrohr<sup>12)</sup> — verhindert, kommt die langsame Freisetzung des Carbens **1** aus dem Ionenpaar **13** zum Zuge, wobei die weitere Bildung des Hydantoins **6** dem Schema (1) folgt.**

Die These, daß auch bei der Umsetzung von **12** mit Phenylisocyanat das Carben **1** auftritt, ließ sich in folgender Weise erhärten: Erhitzte man **12** (im Unterschub) in Tolylisocyanat/Phenylsenföl-Gemischen im Bombenrohr, so entstanden neben **15** die bereits bekannten Hydantoine **6b** und **10b**, wie die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigte. Ein Kontrollversuch ergab, daß Phenylsenföl nicht zur Abspaltung von Methanol aus **12** in der Lage ist; insofern geht die Abspaltung des Methanols ganz zu Lasten des Isocyanats, von dem somit während der Reaktion stets ein Äquivalent entweder als **14** oder als **15** gebunden ist. Dies wurde bei der quantitativen Auswertung berücksichtigt. Weiterhin war der angewandte Überschuß an Isocyanat in Bezug auf **12** (10 : 1) nicht so groß, daß die Isocyanat-Konzentration während der gesamten Reaktion als konstant zu betrachten wäre. Zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten wurde deswegen eine gemittelte Isocyanat-Konzentration eingesetzt, d. h. die bei 50% Umsatz vorhandene<sup>25)</sup>.

Die so gewonnenen Daten sind in Abb. 2 aufgetragen, aus denen sich eine Konkurrenzkonstante ( $k_1/k_2$ ) von 10.5 entnehmen läßt.

### Folgerungen

Die Übereinstimmung der gefundenen Konkurrenzkonstanten bei der Umsetzung von einerseits **2**, andererseits **12** mit dem System Tolylisocyanat/Phenylsenföl zeigt, daß in beiden Reaktionen ein und dieselbe produktbestimmende Zwischenstufe auftritt. Das größte gemeinsame Strukturelement von **2** und **12** ist  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}$ . Dies ist auch die Einheit, die sich in den Produkten wiederfindet. Die nachgewiesene selektive Zwischenstufe kann damit keine kleinere, andere oder größere<sup>26)</sup> Struktur als Dimethoxycarben (**1**) besitzen.

Eine Dimerisierung des Carbens zu Tetramethoxyäthylen unter diesen Bedingungen ist ausgeschlossen, da Tetramethoxyäthylen mit Arylisocyanaten Azetidinone ergibt<sup>28)</sup>, die weder erhalten wurden, noch thermisch zu **6** abreagieren<sup>28)</sup>.

Deswegen beweisen die oben erhaltenen Daten die Bildung von Dimethoxycarben (**1**) beim thermischen Zerfall von 7,7-Dimethoxynorbornadienen. Gleichzeitig beweisen sie zweitens das Auftreten von **1** bei der Umsetzung von **12** mit Isocyanat zu **6** nach Schema (2). Damit werden frühere<sup>12, 16b)</sup> unbefriedigende Formulierungen dieser Reaktion gegenstandslos.

<sup>24)</sup> Nach Erhitzen von **12** mit Phenylisocyanat unter Rückfluß erkannte man im NMR-Spektrum nur minimale Mengen von **6**, während sich die Hauptsignale **14** zuordnen lassen.

<sup>25)</sup> Vgl. W. Mack und R. Huisgen, Chem. Ber. **93**, 608 (1960).

<sup>26)</sup> Die Zuordnung, daß **1** und nicht **7** die selektive Zwischenstufe ist, basiert ausschließlich auf der Strukturzuordnung des Monothiohydantoins als **10** und nicht als **9**. Insofern ist es beruhigend, daß einfache Konkurrenzversuche mit dem Abfängersystem  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{COR}$  die Bildung von **1** aus **2** wie aus **12** bestätigen<sup>27)</sup>.

<sup>27)</sup> K. Steinbach, geplante Dissertation, Univ. Marburg 1973.

<sup>28)</sup> R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, Chem. Ber. **104**, 873 (1971).

Das Schema (2) könnte auch für analoge Reaktionen Gültigkeit haben. So wurde kürzlich für die Reaktion eines Orthoamids mit Isocyanat ein Carben-Mechanismus wahrscheinlich gemacht<sup>29)</sup>. Ebenso wurde bereits früher für die entsprechenden Umsetzungen von Amidacetalen mit Isocyanaten bzw. Senfölen<sup>30-32)</sup> obige und andere Varianten eines Carben-Mechanismus diskutiert. Sie wurden seinerzeit auf Grund einer, allerdings nicht schlüssigen, andersartigen Interpretation der **15** entsprechenden Thiourethan-Bildung verworfen. Doch lassen die hier gewonnenen Resultate vermuten, daß auch bei diesen Reaktionen ein Carben-Mechanismus beteiligt ist. Allerdings steht dieser Vermutung der experimentelle Befund<sup>33)</sup> entgegen, demzufolge sich das Aminomethoxycarbonium-Ion im Gegensatz zum Dimethoxycarbonium-Ion<sup>20)</sup>, einem Amidinium-Ion<sup>34)</sup> und einer Reihe heterocyclischer Onium-Strukturen<sup>35)</sup> nicht von Aminen zum Carben deprotonieren lassen soll.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchung. Herrn Dr. *H. Bestian*, Farbwerke Höchst, der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren möchten wir Herrn Prof. *H. Friebolin* und Herrn Dr. *Schilling* in Heidelberg einerseits und Herrn *J. Zacke* in Marburg andererseits unseren Dank aussprechen. Bei der Aufnahme der 100 MHz-Spektren unterstützten uns die Herren *F. Geier* und *A. Mbonimana*.

## Experimenteller Teil

Die Pyrolysen wurden unter trockenem Stickstoff in Apparaturen ausgeführt, die zuvor i. Vak. ausgeflammt worden waren. Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 0.05–0.2 mm, zur präparativen Schichtchromatographie (PSC) Kieselgel Merck PF<sub>254</sub> verwendet.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit den Varian-Spektrometern T-60 und HA-100, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit einem Varian-Spektrometer XL-100 aufgenommen.

### 1) Darstellung der 5,5-Dimethoxyhydantoine

Eine Lösung von 3.00 g (8.25 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-5-phenylbicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien (**2**) in 0.1–0.17 mol Heterocumulen wurde im Laufe einer Stunde zu einigen ml auf 140°C erhitztem Heterocumulen getropft. Nach einstdg. Rühren bei 140°C destillierte man den Überschuß an Isocyanat oder Senföl i. Vak. ab. Der Destillationsrückstand wurde wie folgt aufgearbeitet.

a) *5,5-Dimethoxy-1,3-diphenylhydantoin* (**6a**): Der Rückstand wurde mit CHCl<sub>3</sub> über 200 g Kieselgel chromatographiert, wobei nach dem Gemisch der Biphenyle **3** und **4** 0.9 g (2.9 mmol) farbloses **6a** vom Schmp. 129–130°C (nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther) isoliert wurden.

<sup>29)</sup> *R. Richter* und *H. Ulrich*, J. Org. Chem. **36**, 2005 (1971).

<sup>30)</sup> *H. Bredereck*, *G. Simchen* und *S. Rebsdat*, Chem. Ber. **101**, 1863 (1968).

<sup>31)</sup> *H. Bredereck*, *G. Simchen* und *E. Gökenel*, Chem. Ber. **103**, 236 (1970).

<sup>32)</sup> *H. Bredereck*, *G. Simchen* und *G. Beck*, Chem. Ber. **104**, 3794 (1971).

<sup>33)</sup> *G. Simchen* und *W. Kantlehner*, Tetrahedron **28**, 3535 (1972).

<sup>34)</sup> *B. Lachmann* und *H. W. Wanzlick*, Liebigs Ann. Chem. **729**, 27 (1969).

<sup>35)</sup> S. z. B. *R. A. Coburn*, *J. M. Landesberg*, *D. S. Kemp* und *R. A. Olofson*, Tetrahedron **26**, 685 (1970); *J. D. Vaughan*, *Z. Mughrabi* und *E. C. Wu*, J. Org. Chem. **35**, 1141 (1970); *P. Haake*, *L. P. Bausher* und *W. B. Miller*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1113 (1969); *H. Quast* und *S. Hünig*, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966), dort jeweils weitere Literatur.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): s bei  $\tau = 6.4$  und m  $2.2 - 2.8$  wie 3 : 5. — IR (KBr): 1740, 1810  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (312.3) Ber. C 65.38 H 5.16 N 8.97  
 Gef. C 65.61 H 5.10 N 8.91 Mol.-Masse 314 (osmometr. in Benzol)

Ein identisches Produkt erhielt man nach der Vorschrift von Whitehead<sup>12)</sup> durch 8 stdg. Erhitzen von Phenylisocyanat mit Orthoamcisensäure-trimethylester im Bombenrohr auf 140°C.

Das Gemisch der Biphenyle **3** und **4** wurde mit Petroläther (60—70°C) über 150 g Kieselgel chromatographiert. Dabei wurden zunächst 1.2 g (4.1 mmol) 2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl (**3**) eluiert, dann eluierte man mit Petroläther/Äther (6 : 4) 1.26 g (4.0 mmol) 2,3,4-Trichlorbiphenyl-5-carbonsäure-methylester (**4**).

b) *5,5-Dimethoxy-1,3-di(p-tolyl)hydantoin* (**6b**): Durch Chromatographie des Destillationsrückstandes über 300 g Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$  wurden nach dem Gemisch der Biphenyle **3** und **4** 1.14 g (3.35 mmol) farbloses **6b** vom Schmp. 166—167°C (umkristallisiert aus Benzol/Petroläther) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s bei  $\tau = 7.5, 6.35$  und m  $2.4 - 2.8$  wie 3 : 3 : 4. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm zu tieferem Feld von TMS: 21,  $\text{CH}_3$ ; 52,  $\text{OCH}_3$ ; 103, C-5; 126 bis 138, aromatische C-Atome; 152, C-2; 165, C-4. — IR (KBr): 1795, 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (340.4) Ber. C 67.05 H 5.91 N 8.23 Gef. C 66.93 H 5.72 N 8.24

Das Gemisch der Biphenyle wurde wie bei 1a) getrennt, wobei 1.2 g (4.1 mmol) **3** und 1.12 g (3.57 mmol) **4** erhalten wurden.

c) *5,5-Dimethoxy-1,3-bis(p-toluolsulfonyl)hydantoin* (**6c**): Der Destillationsrückstand wurde mit 30 ml Äther versetzt, wobei ein farbloses Produkt auskristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Äther gewann man 1.16 g (2.48 mmol) farbloses **6c** vom Schmp. 164—166°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s bei  $\tau = 7.4, 6.5$  und m bei  $2.0 - 2.3$  wie 3 : 3 : 4. — IR (KBr): 1765 (C=O), 1120  $\text{cm}^{-1}$  (S=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$  (468.1) Ber. C 48.71 H 4.30 N 5.98 Gef. C 48.61 H 4.31 N 6.00

Nach Einengen der Mutterlaugen isolierte man durch Chromatographie wie bei 1a) 1.11 g (3.83 mmol) **3** und 1.29 g (4.1 mmol) **4**.

d) *5,5-Dimethoxy-1,3-diphenyl-2,4-dithiohydantoin* (**11a**): Der Destillationsrückstand wurde mit 30 ml Petroläther (40—60°C) versetzt, worauf das gelbe Produkt langsam kristallisierte. Aus Petroläther/Benzol (1 : 1) erhielt man 0.9 g (2.6 mmol) gelbes **11a** vom Schmp. 128—129°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s bei  $\tau = 6.4$  und m  $2.3 - 2.8$  wie 3 : 5. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm zu tieferem Feld von TMS: 52,  $\text{OCH}_3$ ; 109, C-5; 128 bis 135, aromatische C-Atome; 179, C-2; 193, C-4. — IR (KBr): 1595, 1500, 840  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (344.5) Ber. C 59.28 H 4.68 N 8.13

Gef. C 59.44 H 4.73 N 8.21 Mol.-Masse 344 (osmometr. in Benzol)

Durch Chromatographie der Mutterlaugen wie bei 1a) gewann man 1.52 g (5.2 mmol) **3**. Verbindung **4** wurde nicht bestimmt.

e) *1,3-Bis(p-chlorphenyl)-5,5-dimethoxy-2,4-dithiohydantoin* (**11d**): Der Destillationsrückstand wurde über 200 g Kieselgel chromatographiert. Dabei eluierte man mit Petroläther (60—70°C) zuerst Fraktionen, die 2.13 g **3**, verunreinigt mit erheblichen Mengen restlichen p-Chlorphenylenföl, enthielten. Mit Petroläther/Äther (8 : 2) wurden 1.21 g (3.86 mmol) **4** und anschließend 1.12 g (2.7 mmol) gelbes **11d** vom Schmp. 138—140°C (umkristallisiert aus Benzol/Petroläther) isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s bei  $\tau = 6.4$  und m bei  $2.3 - 2.9$  wie 3 : 4. — IR (CHCl<sub>3</sub>): 1500, 1290, 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (413.3) Ber. C 49.40 H 3.38 N 6.77 Gef. C 49.25 H 3.54 N 6.70

## 2) Pyrolyse von 2 in Phenylisocyanat/Phenylsenföl (1:10)

3.00 g (8.25 mmol) **2** wurden wie bei 1) in einer Mischung aus 4.17 g (35 mmol) Phenylisocyanat und 47.4 g (0.35 mol) Phenylsenföl bei 140°C pyrolysiert. Der nach Abdestillieren der Heterocumulene erhaltene Rückstand wurde mit Petroläther (60–70°C) über 300 g Kieselgel chromatographiert, wobei 1.24 g (4.25 mmol) **3** eluiert wurden. Mit Petroläther/Äther (8 : 2) wurden 1.16 g (3.7 mmol) **4**, dann 0.526 g **6a** und schließlich 0.255 g eines gelben Hydantoin-Gemisches isoliert.

Die Mischfraktionen wurden durch PSC an Kieselgel mit Chloroform in 61 mg **6a** und 155 mg (0.47 mmol) hellgelbes **10a** vom Schmp. 142–144°C aufgetrennt.

NMR (CCl<sub>4</sub>): s bei  $\tau = 6.48$ , m bei 2.2–2.8 wie 3 : 5. — IR (KBr): 1770 (C=O), 1500, 1360, 1300 cm<sup>-1</sup>.

$C_{17}H_{16}N_2O_3S$  (328.3)   Ber. C 62.20 H 4.88 N 8.54  
 Gef. C 62.34 H 5.06 N 8.43  
 $M^{\oplus}$  328 ME Mol.-Masse (massenspektrometr.)

## 3) Hydrolyse der 5,5-Dimethoxyhydantoine

a) *Hydrolyse von 6a*: Analog der Vorschrift von Whitehead<sup>12)</sup> wurden 50 mg **6a** mit 3 N HCl hydrolysiert, wobei 1,3-Diphenylparabansäure vom Schmp. 199–200°C (Lit.<sup>12)</sup> Schmp. 204°C) erhalten wurde.

b) *Hydrolyse von 11a*: 80 mg (0.23 mmol) **11a** wurden mit 5 ml 3 N HCl 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend gewann man durch 2 maliges Extrahieren mit 5 ml Äther eine gelbe Kristallmasse, die 2 mal aus Methanol umkristallisiert wurde. 42 mg (61%) 1,3-Diphenyl-2-thioparabansäure vom Schmp. 227–228°C (Lit.<sup>36)</sup> Schmp. 228°C).

c) *Hydrolyse von 10a*: 30 mg (0.091 mmol) **10a** wurden wie bei 3b) mit 5 ml 3 N HCl hydrolysiert. Dabei wurden 14 mg (58%) 1,3-Diphenylparabansäure vom Schmp. 199–201°C erhalten (Lit.<sup>12)</sup> Schmp. 204°C).

## 4) Pyrolyse von 2 in Gemischen aus p-Tolylisocyanat und Phenylsenföl

a) *Konkurrenzreaktionen*: 1.50 g (4.13 mmol) **2** wurden jeweils im Heterocumulen-Gemisch gelöst und 2 h auf 140°C erhitzt. Der Überschuß an Isocyanat und Senföl wurde i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen und das Produktverhältnis anhand der Methoxyl-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestimmt. (Gerät: Varian HA 100, Sweep width 100 Hz, Ausschneiden und Wiegen der Peakflächen.)

ArNCO	Abfänger	ArNCS	Molverhältnis	
			Abfänger	Produkte <b>10b/6b</b>
			ArNCS/ArNCO	
1. 6.65 g (0.05 mol)	Abfänger	6.75 g (0.05 mol)	1	0.19
2. 6.65 g (0.05 mol)		13.5 g (0.1 mol)	2	0.18
3. 6.65 g (0.05 mol)		20.25 g (0.15 mol)	3	0.27
4. 6.65 g (0.05 mol)		27.0 g (0.2 mol)	4	0.34

<sup>36)</sup> R. Andreasch, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 138 (1898).

b) Isolierung von **10b**: 30.0 g (82.5 mmol) **2** wurden in 40.0 g (0.3 mol) *p*-Tolylisocyanat und 243.0 g (1.8 mol) Phenylsenföl wie unter 1) bei 140°C im Laufe von 3 h pyrolysiert. Der Überschuß Isocyanat und Senföl wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand zur Abtrennung von 3 mit Petroläther (40–60°C) über 300 g Kieselgel chromatographiert. Die durch Eluieren mit CHCl<sub>3</sub> erhaltenen gelben Mischfraktionen von **10b** und **6b** wurden erneut in CHCl<sub>3</sub> über 400 g Kieselgel chromatographiert, wobei 2.9 g angereichertes **10b** erhalten wurden. Durch PSC in CHCl<sub>3</sub> erhielt man schließlich 1.4 g blaßgelbes **10b** vom Schmp. 115–116°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): s bei  $\tau$  = 7.6, 6.5, m bei 2.2–3.0 wie 3 : 6 : 9. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) in ppm zu tieferem Feld von TMS: 21, CH<sub>3</sub>; 52, OCH<sub>3</sub>; 107, C-5; 124 bis 136, aromatische C-Atome; 152, C-2; 194, C-4. — IR (KBr): 1765 (C=O), 1520, 1405, 1370 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (342.1035) Ber. C 63.15 H 5.26 N 8.18  
Gef. C 62.71 H 5.20 N 8.07  
Mol.-Masse 342.1045 (massenspektrometr.)

##### 5) Umsetzung von Orthoameisensäure-trimethylester (**12**) mit Gemischen aus *p*-Tolylisocyanat und Phenylsenföl

0.53 g (5.0 mmol) **12** wurden jeweils mit den Gemischen aus Isocyanat und Senföl 5 h im Bombenrohr auf 140°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Heterocumulens i. Vak. wurde der Rückstand wie unter 4) untersucht.

ArNCO	ArNCS	Abfänger stöchiometr. ArNCS/ArNCO	Molverhältnis		Produkte <b>10b/6b</b>
			Abfänger korrigiert*) ArNCS/ArNCO	ArNCS/ArNCO	
6.65 g (0.05 mol)	6.75 g (0.05 mol)	1		1.05	0.09
6.65 g (0.05 mol)	13.5 g (0.1 mol)	2		2.1	0.2
6.65 g (0.05 mol)	20.25 g (0.15 mol)	3		3.16	0.31
6.65 g (0.05 mol)	27.0 g (0.2 mol)	4		4.2	0.4

\*<sup>1</sup> Hierbei wurde die Menge des entstehenden **14** bzw. **15** berücksichtigt.