

Synthese von 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-onen und Umwandlung in 3-Amino-2-thiohydantoine und 3-Hydroxy-2-thiohydantoine

Synthesis of 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-ones and Transformation into 3-Amino-2-thiohydantoins and 3-Hydroxy-2-thiohydantoins

Detlef Geffken und Alf Ploetz

Institut für Pharmazie, Abteilung für Pharmazeutische Chemie, Universität Hamburg, Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Geffken. Fax: 49 40 42838 3477.

E-mail: geffken@chemie.uni-hamburg.de

Z. Naturforsch. **61b**, 83–86 (2006); eingegangen am 30. September 2005

6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-ones **5**, easily available by cyclic thiocarbonylation of N^α, N -disubstituted α -aminocarboxylic acids **4** with 1,1'-thiocarbonyldiimidazole, are transformed by hydrazine or hydroxylamine into 3-amino-2-thiohydantoins **6** and 3-hydroxy-2-thiohydantoins **7**.

Key words: N^α, N -Disubstituted α -Aminocarboxylic Acids, 1,1'-Thiocarbonyldiimidazole, 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-ones, 3-Amino-2-thiohydantoins, 3-Hydroxy-2-thiohydantoins

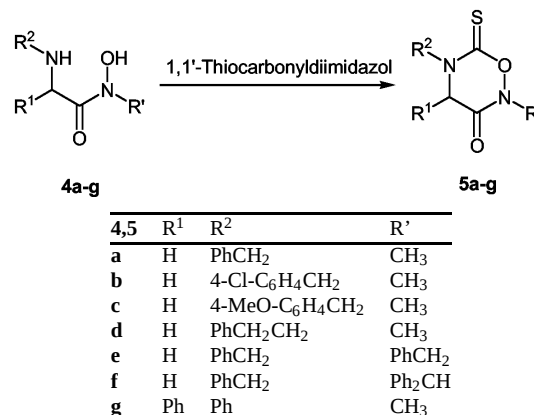
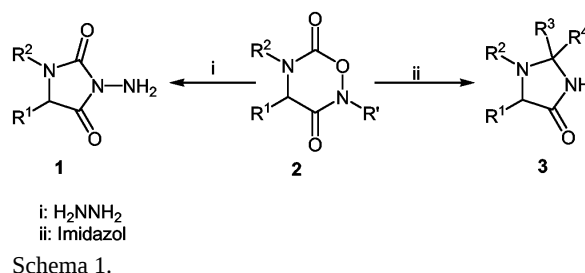
Einleitung

Wie kürzlich dargelegt [1], werden N^α, N -disubstituierte α -Aminocarboxyhydroxamsäuren **4** mit 1,1'-Carbonyldiimidazol in 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione **2** überführt, welche in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten in Ringposition 2 und 4 sowie den Reaktionsbedingungen Ringverengungen zu 3-Aminohydantoinen **1** und 4-Imidazolidinonen **3** eingehen können (Schema 1).

In Fortführung unserer Studien an Heterocyclen mit inkorporierter O-Acylhydroxamat-Funktionalität [2] interessierten wir uns nun für die Chemie der bislang noch unbekannten 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-one **5**, über deren Synthese und Umwandlung in 2-Thiohydantoin-Derivate **6,7** nachfolgend berichtet wird.

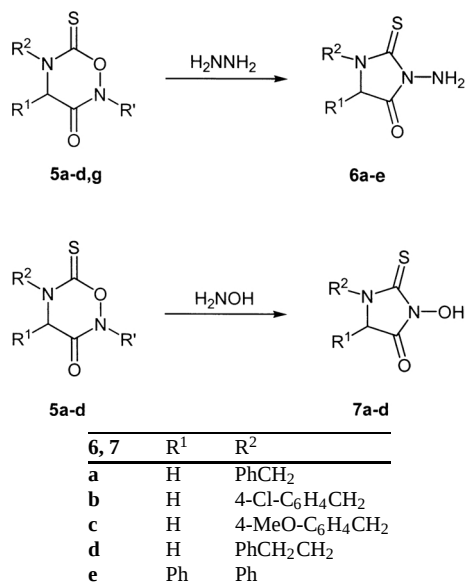
Ergebnisse und Diskussion

Ließ man die α -aminosubstituierten Carboxyhydroxamsäuren **4a–g** in Dichlormethan mit der doppelt-molaren Menge 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol reagieren, so erhielt man in guten Ausbeuten von 76–88 % 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-one (**5a–g**) (Schema 2) als kristalline Substanzen, deren charakteristische IR-Spektren eine intensive Carbonylbande bei 1709–1663 cm^{-1} aufweisen. Bei Lagerung im Kühlschrank

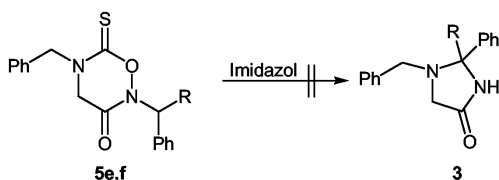


Schema 2. N^α, N -Disubstituierte α -Aminocarboxyhydroxamsäuren (**4**) und 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-one (**5**).

(–10 °C) blieben die Heterocyclen **5** über einen Zeitraum von 6 Monaten stabil, an der Luft und bei Raum-



Schema 3. Synthese von 3-Amino-2-thiohydantoinen (6) und 3-Hydroxy-2-thiohydantoinen (7).



Schema 4.

temperatur erfolgte jedoch binnen einer Woche vollständige Zersetzung.

Die regioselektive Ringöffnung von 5a–d, g mit Hydrazin in THF als Lösemittel erbrachte binnen 5 min in 77–93 % Ausbeute die bislang noch nicht beschriebenen 2-Thiohydantoin 6a–e [3] mit freier Aminogruppe in Ringposition 3, deren IR-Spektren durch eine intensive (C=O)-Valenzschwingung bei 1760–1747 cm⁻¹ gekennzeichnet sind (Schema 3).

Durch Hydroxylaminolyse von 5a–d waren auf gleichem Wege 3-Hydroxy-2-thiohydantoin (7a–d) in Ausbeuten von 62–71 % zugänglich, die als cyclische N-Hydroxyimide mit ethanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine Braun-Rotfärbung geben und im IR-Spektrum neben einer stark verbreiterten (OH)-Absorption bei 3200–2500 cm⁻¹ die Carbonylbande bei 1756–1750 cm⁻¹ zeigen.

In Analogie zur einleitend erwähnten (Schema 1) oxidoreduktiven Umwandlung von 2-benzylisch substituierten 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dionen 2 in 4-Imidazolidinone 3 wurde auch versucht, die 6-Thioxo-1,2,5-

oxadiazinan-3-one 5e, f mittels Imidazol-Katalyse in 3 zu überführen, jedoch konnte aus den Reaktionsansätzen, offensichtlich wegen der hohen Thermolabilität von 5, kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden (Schema 4).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Mettler FP 62-Gerät ermittelt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem ATI Mattson Genesis FTIR-Gerät. Die Messung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (TMS als interner Standard) wurde an einem Bruker AMX 400-Gerät vorgenommen. Die Säulenchromatographie (Höhe 10 cm, Ø1.5 cm) erfolgte mit Kieselgel ICN Silica 100-200, aktiv, 60'. Die Elementaranalysen erfolgten mit einem Heraeus CHN-O-Rapid-Gerät.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-one 5a–g

5 mmol der betreffenden α-Aminocarboxyhydroxamsäure (4) [6] werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan suspendiert und unter Rühren mit 10 mmol 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol versetzt. Man rührt 30 min bei R. T., dampft i. Vak. ein und chromatographiert den öligen Rückstand. Elution mit 60 ml Dichlormethan/Diethylether (10:1) liefert 5a–g als farblose Öle, die aus Diethylether/Petrolether kristallisieren.

5-Benzyl-2-methyl-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5a)

Ausb. 83 %. – Schmp. 112 °C. – IR (KBr): $\nu = 1709 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 3,44$ (s, 3H, NCH₃), 3,84 (s, 2H, PhCH₂), 5,06 (s, 2H, NCH₂), 7,37–7,83 (m, 5 Ar-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 34,72$ (NMe), 49,07 (PhCH₂), 57,46 (NCH₂), 128,37, 128,96, 129,26, 133,30 (Ar-C, tert.), 133,30 (Ar-C, quart.), 164,43 (C=O), 184,92 (C=S). – C₁₁H₁₂N₂O₂S (236,3): ber. C 55,93, H 5,09, N 11,86, S 13,56; gef. C 55,92, H 5,13, N 12,12, S 13,45.

5-(4-Chlorbenzyl)-2-methyl-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5b)

Ausb. 86 %. – Schmp. 117 °C. – IR (KBr): $\nu = 1685 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 3,31$ (s, 3H, NMe), 4,20 (s, 2H, PhCH₂), 5,01 (s, 2H, NCH₂), 7,42–7,47 (m, 4H, Ar-H). – ¹³C{¹H}-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 34,40$ (NMe), 49,43 (PhCH₂), 55,43 (NCH₂), 128,59, 129,81, 132,24 (Ar-C, tert.), 133,24 (Ar-C, quart.), 165,63 (C=O), 183,92 (C=S). – C₁₁H₁₁ClN₂O₂S (270,7): ber. C 48,80, H 4,07, N 10,35, S 11,83; gef. C 48,61, H 4,21, N 10,31, S 11,88.

5-(4-Methoxybenzyl)-2-methyl-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5c)

Ausb. 84 %. – Schmp. 114 °C. – IR (KBr): $\nu = 1686 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,34$ (s, 3H, NMe), 3,75 (s, 3H OMe), 4,20 (s, 2H, PhCH_2), 4,95 (s, 2H, NCH_2), 6,94 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2 Ar-H), 7,36 (d, $J = 8,7 \text{ Hz}$, 2 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 25,29$ (NMe), 49,29 (PhCH_2), 50,93 (NCH_2), 54,99 (OMe), 113,35, 113,64, 113,75, 124,10, 128,09, 128,61, 128,81 (Ar-C, tert.), 130,06, 130,35 (Ar-C, quart.), 158,68 (C=O), 168,90 (C=S). – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (266,3): ber. C 54,14, H 5,26, N 10,53, S 12,03; gef. C 53,96, H 5,38, N 10,54, S 12,24.

2-Methyl-5-(2-phenylethyl)-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5d)

Ausb. 81 %. – Schmp. 131 °C. – IR (KBr): $\nu = 1698 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,93$ (t, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 2H, PhCH_2), 2,96 (t, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 3,25 (s, 3H, NMe), 4,24 (s, 2H, PhCH_2), 4,95 (s, 2H, NCH_2), 7,21–7,34 (m, 5 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 25,20$ (NMe), 34,04 (CH_2), 49,61 (PhCH_2), 50,23 (NCH_2), 124,10, 126,13, 128,16, 128,30, 128,51 (Ar-C, tert.), 138,90 (Ar-C, quart.), 169,01 (C=O), 178,93 (C=S). – $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (250,3): ber. C 57,58, H 5,64, N 11,19, S 12,81; gef. C 57,56, H 5,61, N 11,06, S 12,76.

2,5-Dibenzyl-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5e)

Ausb. 88 %. – Schmp. 121 °C. – IR (KBr): $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 3,83$ (s, 2H, PhCH_2), 4,97 (s, 2H, NCH_2), 5,01 (s, 2H, NCH_2), 7,28–7,44 (m, 10 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 49,40$ (PhCH_2), 51,43 (NCH_2), 57,39 (NCH_2), 128,20, 128,53, 128,82, 128,89, 129,21 (Ar-C, tert.), 133,31, 134,02 (Ar-C, quart.), 163,42 (C=O), 185,16 (C=S). – $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (312,4): ber. C 65,39, H 5,13, N 8,97, S 10,26; gef. C 65,39, H 5,22, N 9,10, S 10,49.

5-Benzyl-2-(diphenylmethyl)-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5f)

Ausb. 76 %. – Schmp. 222 °C. – IR (KBr): $\nu = 1693 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 3,89$ (s, 2H, PhCH_2), 5,01 (s, 2H, NCH_2), 6,89 (s, 1H, CH), 7,23–7,41 (m, 15 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 49,75$ (PhCH_2), 57,20 (NCH_2), 63,40 (Ph_2CH), 128,14, 128,31, 128,65, 128,78, 128,85, 129,20 (Ar-C, tert.), 133,42, 136,79 (Ar-C, quart.), 164,01 (C=O), 185,62 (C=S). – $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (388,5): ber. C 71,13, H 5,16, N 7,22, S 8,25; gef. C 71,09, H 5,23, N 7,21, S 8,07.

4,5-Diphenyl-2-methyl-6-thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3-on (5g)

Ausb. 83 %. – Schmp. 119 °C. – IR (KBr): $\nu = 1679 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 3,52$

(s, 3H, NMe), 5,30 (s, 1H, NCH), 7,18–7,49 (m, 10 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 35,13$ (NMe), 68,67 (NCH), 126,27, 126,81, 128,83, 128,97, 129,55, 129,57 (Ar-C, tert.), 133,17, 142,10 (Ar-C, quart.), 164,81 (C=O), 186,62 (C=S). – $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (298,4): ber. C 64,41, H 4,73, N 9,30, S 10,75; gef. C 64,35, H 4,77, N 9,33, S 10,53.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 3-Amino-2-thiohydantoine 6a – e

3 mmol des betreffenden 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dions **5** werden in 40 ml frisch destilliertem THF tropfenweise mit einer Lösung von 10 mmol Hydrazinhydrat in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und 30 min. bei R. T. gerührt. Anschließend wird das Lösemittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit Diethylether/Petrolether zur Kristallisation gebracht. Umkristallisation aus Ethanol liefert analysenreine Verbindungen **6a – e**.

3-Amino-1-benzyl-2-thioxoimidazolidin-4-on (6a)

Ausb. 82 %. – Schmp. 133 °C. – IR (KBr): $\nu = 3314, 3225, 3178$ (NH), 1753 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 4,41$ (s, 2H, CH_2Ph), 4,94 (s, 2H, NCH_2), 5,05 (s, 2H, NH_2), 7,31–7,38 (m, 5 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 49,90$ (CH_2Ph), 50,63 (CH_2N), 127,61, 127,73, 128,56, 135,37 (Ar-C, tert.), 128,12 (Ar-C, quart.), 168,62 (C=O), 183,45 (C=S). – $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$ (221,3): ber. C 54,30, H 4,98, N 19,00, S 14,48; gef. C 53,37, H 5,20, N 18,91, S 14,55.

3-Amino-1-(4-chlorbenzyl)-2-thioxoimidazolidin-4-on (6b)

Ausb. 69 %. – Schmp. 101 °C. – IR (KBr): $\nu = 3321, 3251$ (NH), 1760 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 4,13$ (s, 2H, PhCH_2), 4,93 (s, 2H, NCH_2), 5,06 (s, 2H, NH_2), 7,34–7,43 (m, 4 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 49,16$ (CH_2), 50,72 (CH_2Ph), 128,48, 129,63 (Ar-C, tert.), 134,46 (Ar-C, quart.), 168,35 (C=O), 183,25 (C=S). – $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{OS}$ (255,7): ber. C 46,97, H 3,94, N 16,43, S 12,54; gef. C 46,96, H 3,95, N 16,43, S 12,66.

3-Amino-1-(4-methoxybenzyl)-2-thioxoimidazolidin-4-on (6c)

Ausb. 93 %. – Schmp. 111 °C. – IR (KBr): $\nu = 3312, 3247, 3188$ (NH), 1752 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400,14 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 3,74$ (s, 3H, OMe), 4,07 (s, 2H, PhCH_2), 4,86 (s, 2H, NCH_2), 5,05 (s, 2H, NH_2), 6,92 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2 Ar-H), 7,27 (d, $J = 8,6 \text{ Hz}$, 2 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100,61 MHz, $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$): $\delta = 49,34$ (CH_2), 50,35 (CH_2Ph), 54,99 (OMe), 113,95, 129,36 (Ar-C, tert.), 127,19 (Ar-C, quart.), 168,26 (C=O), 182,83 (C=S). – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (251,3): ber. C 52,59, H 5,18, N 16,73, S 12,75; gef. C 52,85, H 5,34, N 16,85, S 12,53.

3-Amino-1-(2-phenylethyl)-2-thioxoimidazolidin-4-on (6d)

Ausb. 67 %. – Schmp. 146 °C. – IR (KBr): ν = 3314, 3264, 3207 (NH), 1754 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 2,92 (t, J = 7,6 Hz, 2H, CH_2), 3,90 (t, J = 7,6 Hz, 2H, PhCH_2), 4,14 (s, 2H, NCH_2), 5,03 (s, 2H, NH_2), 7,21–7,33 (m, 5 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 32,19 (CH_2), 49,91 (CH_2), 50,99 (CH_2), 126,38, 128,91, 129,01 (Ar-C, tert.), 138,11 (Ar-C, quart.), 168,36 (C=O), 182,30 (C=S). – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ (235,3): ber. C 56,17, H 5,53, N 17,87, S 13,62; gef. C 55,95, H 5,58, N 17,43, S 13,61.

3-Amino-1,5 diphenyl-2-thioxoimidazolidin-4-on (6e)

Ausb. 77 %. – Schmp. 123 °C. – IR (KBr): ν = 3323, 3253, 3168 (NH), 1747 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 5,31 (s, 2H, NH_2), 6,12 (s, 1H, CH), 7,22–7,54 (m, 10 Ar-H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 66,15 (CH), 126,29, 127,15, 127,82, 128,67 (Ar-C, tert.), 132,93, 137,15 (Ar-C, quart.), 168,96 (C=O), 182,12 (C=S). – $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ (283,4): ber. C 63,60, H 4,60, N 14,84, S 11,31; gef. C 63,30, H 4,71, N 14,49, S 11,29.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 3-Hydroxy-2-thiohydantoine 7a – d

3 mmol des betreffenden 6-Thioxo-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dions **5** werden in 40 ml frisch destilliertem THF tropfenweise mit 2 ml wässriger Hydroxylaminlösung (50 %) versetzt und 3 h bei R. T. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand in 50 ml Ethylacetat aufgenommen und 2× mit 10 ml eisgekühlter 1 M Salzsäure extrahiert. Die organische Phase wird nach dem Trocknen eingedampft und der Rückstand aus Ethylacetat/*n*-Hexan umkristallisiert.

1-Benzyl-3-hydroxy-2-thioxoimidazolidin-4-on (7a)

Ausb. 62 %. – Schmp. 158 °C. – IR (KBr): ν = 1750 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 4,16 (s, 2H, CH_2Ph), 4,91 (s, 2H, NCH_2), 5,05 (s, 2H, NH_2), 7,29–7,39 (m, 5 Ar-H), 10,97 (s, 1H, OH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 49,65 (CH_2Ph), 50,13 (CH_2N), 127,63, 127,96, 128,57 (Ar-C, tert.), 135,27 (Ar-C, quart.), 166,04 (C=O), 180,66 (C=S). – $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (222,3): ber. C 54,05, H 4,51, N 12,61, S 14,41; gef. C 53,71, H 4,60, N 12,56, S 14,41.

1-(4-Chlorbenzyl)-3-hydroxy-2-thioxoimidazolidin-4-on (7b)

Ausb. 67 %. – Schmp. 169 °C. – IR (KBr): ν = 1751 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 4,18 (s, 2H, PhCH_2), 4,89 (s, 2H, NCH_2), 7,34–7,44 (m, 4 Ar-H), 11,07 (s, 1H, OH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 48,96 (CH_2), 50,23 (CH_2Ph), 128,50, 129,69, 132,23 (Ar-C, tert.), 134,38 (Ar-C, quart.), 168,06 (C=O), 180,74 (C=S). – $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ (256,7): ber. C 46,78, H 3,51, N 10,92, S 12,48; gef. C 46,65, H 3,32, N 10,90, S 12,66.

3-Hydroxy-1-(4-methoxybenzyl)-2-thioxoimidazolidin-4-on (7c)

Ausb. 63 %. – Schmp. 154 °C. – IR (KBr): ν = 1752 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 3,69 (s, 3H, OMe), 4,11 (s, 2H, PhCH_2), 4,83 (s, 2H, NCH_2), 6,91 (d, J = 8,6 Hz, 2 Ar-H), 7,27 (d, J = 8,6 Hz, 2 Ar-H), 10,95 (s, 1H, OH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 49,11 (CH_2), 49,82 (CH_2Ph), 54,99 (OCH_3), 113,96, 129,41 (Ar-C, tert.), 127,09, 158,79 (Ar-C, quart.), 166,01 (C=O), 180,33 (C=S). – $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (252,3): ber. C 52,38, H 4,76, N 11,11, S 12,70; gef. C 51,97, H 4,79, N 11,11, S 12,53.

3-Hydroxy-1-(2-phenylethyl)-2-thioxoimidazolidin-4-on (7d)

Ausb. 71 %. – Schmp. 167 °C. – IR (KBr): ν = 1756 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 2,92 (t, J = 7,6 Hz, 2H, CH_2), 3,88 (t, J = 7,6 Hz, 2H, PhCH_2), 4,17 (s, 2H, NCH_2), 7,21–7,33 (m, 5 Ar-H), 10,97 (s, 1H, OH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 32,10 (CH_2), 47,64 (CH_2), 50,41 (CH_2), 126,38, 128,43, 128,55 (Ar-C, tert.), 138,06 (Ar-C, quart.), 166,15 (C=O), 179,88 (C=S). – $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (236,3): ber. C 55,93, H 5,09, N 11,86, S 13,56; gef. C 55,85, H 5,12, N 11,62, S 13,41.

- [1] D. Geffken, H. v. Zydowitz, A. Ploetz, Z. Naturforsch. **60b**, 967 (2005).
 [2] D. Geffken, Arch. Pharm. (Weinheim) **315**, 802 (1982); D. Geffken, Chem.-Ztg. **106**, 442 (1982); D. Geffken, Z. Naturforsch. **38b**, 531 (1983); G. Schwarz, D. Geffken, Liebigs Ann. Chem. **35** (1988).
 [3] Verfahren zur Gewinnung von 3-acylierten [4] und 3-phenylierten 3-Amino-2-thiohydantoinen [5] sind literaturbekannt.

- [4] M. Ververka, M. Marchalin, Collect. Czech. Chem. Commun. **52**, 113 (1987).
 [5] A. H. Harhash, M. H. Elnagdi, C. A. Elsannib, J. Prakt. Chem. **315**, 211 (1973).
 [6] D. Geffken, A. Ploetz, H. v. Zydowitz, Sci. Pharm. **70**, 325 (2002).