

Synthese, Struktur und Eigenschaften von *N*-(Dialkoxymethylen)carbamidsäureestern

Rainer Kupfer^a, Ernst-Ulrich Würthwein^{*a}, Magda Krestel^b
und Rudolf Allmann^{*b}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen, und

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^b,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 9. Juni 1986

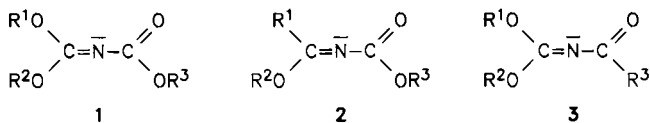
Die Titelverbindungen **1** werden durch Umsetzung der Imidokohlensäureester **4** mit den Chlorameisensäureestern **5** in Gegenwart von Aminbasen in Ausbeuten von 35–68% hergestellt. Hydrolyse von **1** unter milden Bedingungen führt zu den Imidodikohlensäureestern **6**. — Im Kristall (**1bb**, Röntgenstrukturanalyse) liegt ein Konformer mit *gauche-s*-cisoidem 1-Oxa-3-azabutadien-Gerüst vor; die Phenylringe stehen fast senkrecht zur Hauptmolekülebene. — Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen werden die energieärmsten Konformeren der als Modell studierten Verbindung **8** ((HO)₂C=N–CO₂H) ermittelt; für deren Rotationsbarriere um die Amidbindung wird der extrem niedrige Wert von nur ca. 1.2 kcal/mol vorhergesagt. Im Vergleich zu den Isomeren **9** ((HO₂C)₂NH) besitzen die Modellverbindungen **8** eine um ca. 28 kcal/mol höhere Grundzustandsenergie mit entsprechend gesteigerter Reaktivität. — IR-, ¹H- und ¹³C-NMR- und MS-Daten werden mitgeteilt und diskutiert.

Synthesis, Structure, and Properties of *N*-(Dialkoxymethylene)carbamic Esters

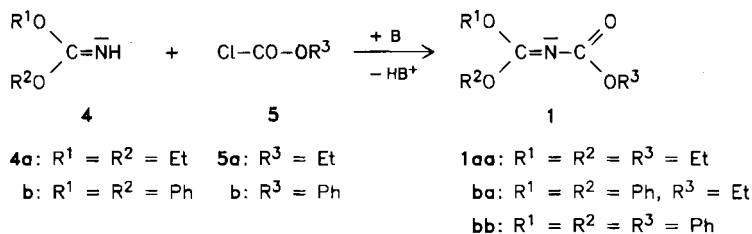
The title compounds **1** can be synthesized from the imidocarbonates **4** and the chloroformates **5** in the presence of amine bases in 35–68% yield. — Hydrolysis of **1** under mild conditions yields the imidodicarbonates **6**. — In the solid state (**1bb**, X-ray analysis) a conformer with a *gauche-s*-cisoid 1-oxa-3-azabutadiene skeleton is found; the phenyl groups are almost perpendicular to the main molecular plane. — By means of quantum mechanical calculations, the conformers of lowest energy of the model compounds **8** ((HO)₂C=N–CO₂H) were evaluated. Their rotational barrier around the amide bond is estimated to be only about 1.2 kcal/mol. In comparison to the isomers **9** ((HO₂C)₂NH) the compound **8** are ca. 28 kcal/mol higher in energy and therefore considerably more reactive. The spectral data (IR, ¹H, ¹³C NMR and MS) are discussed.

Zwei Kohlenstoffatome mit der höchstmöglichen Oxidationsstufe im zentralen C=N–C=O-Gerüst sind das Merkmal der bisher kaum untersuchten *N*-(Dialkoxymethylen)carbamidsäureester **1**. In der Serie der Alkoxy-substituierten *N*-Methylencarbonsäureamide sind sie Derivate der synthetisch besonders vielseitigen Imidokohlensäureester¹⁾ und gehören somit in die enge chemische Verwandtschaft der *N*-(Alkoxymethylen)carbamidsäureester **2**, über die wir kürzlich berich-

tet haben²⁾. Die Dialkoxymethylen-Gruppierung haben die Verbindungen **1** mit den *N*-(Dialkoxymethylen)carbonsäureamiden **3** gemeinsam³⁻⁵⁾. Studien über einfacher gebaute *N*-Methylencarbonsäureamide haben wir früher veröffentlicht^{6,7)}.



Ziel dieser Untersuchungen ist es, optimierte, reproduzierbare Synthesewege für typische Vertreter dieser reaktiven, synthetisch und stereochemisch wichtigen Substanzklassen aufzuzeigen und umfassend über ihre strukturellen und energetischen Eigenschaften im Feststoff (Kristallstrukturanalysen), in Lösung (IR- und NMR-Spektroskopie) und in der Gasphase (quantenmechanische Berechnungen) sowie über ihre reaktiven Eigenschaften zu berichten.



Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **1**

Nr.	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr] Schmp. [°C]	IR CCl ₄ [cm ⁻¹]		¹³ C-NMR CDCl ₃ [ppm]	
1aa	68	121–122/12 ^{a)}	1680	1720	154.89	160.05
1ba	35	150–180/0.15 ^{b)} 49–50 (Benzin/Et ₂ O)	1700	1730	151.80	159.10
1bb	68	83–85 (n-Hexan)	1700	1740, 1750	152.04	156.90

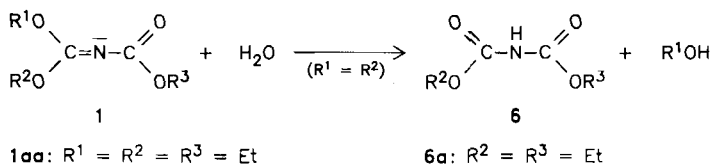
^{a)} Lit.⁸⁾ Sdp. 120–125°C/14 Torr, Ausb. 82%. — ^{b)} Kurzwegdestillation.

Zur Synthese von Derivaten der Verbindungsklasse **1** liegt nach unserer Kenntnis bisher nur die Arbeit von *Bende, Bitter* und *Csürös*⁸⁾ vor; sie stellten die Verbindungen **1** durch Acylierung der Imidokohlensäureester **4** mit den Chlorameisensäureestern **5** in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase her. Eigene Versuche, nach dieser Vorschrift **1aa** herzustellen, ergaben jedoch nur Ausbeuten von ca. 20% an verunreinigtem Produkt und große Mengen an nicht umgesetzter Ausgangssubstanz. Es ist bekannt, daß Chlorameisensäureester in Gegenwart von Triethylamin rasch katalytisch zersetzt werden⁹⁾.

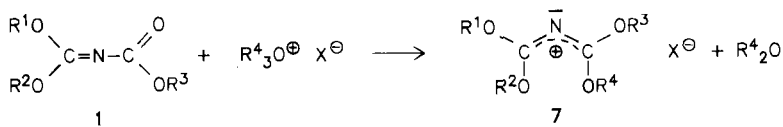
Die Verwendung der sterisch anspruchsvolleren Base 2,4,6-Trimethylpyridin ergab jedoch die Verbindungen **1aa** und die kristallinen Phenylderivate **1ba** und

1bb in reiner Form (vgl. Tab. 1 und Exp. Teil), wenn auch das zur Kristallstrukturmittlung vorgesehene **1bb** nur sehr schwer zur Kristallisation zu bringen ist. Die spektroskopischen Daten der Imidokohlensäureester **4**^{10,11)} und des zur Darstellung von **4a** notwendigen *N*-Chlorimidokohlensäure-diethylesters¹²⁾ finden sich im Exp. Teil.

Rasch und unter milden Bedingungen werden die Substanzen **1** zu den Imidokohlensäureestern **6**¹³⁾ hydrolysiert (Beispiel **1aa** → **6a**).



Von starken Alkylierungsmitteln (Oxonium-Salzen) werden die Verbindungen **1** ausschließlich am Carbonyl-Sauerstoffatom angegriffen und ergeben 1,1,3,3-Tetraalkoxy-2-azapropenylium-Salze **7**, über die wir gesondert berichten werden^{3,4,14)}.



Kristallstruktur von *N*-(Diphenoxymethylen)carbamidsäurephenylester (**1bb**)

Zur Bestimmung von Konfiguration und Konformation eines typischen Derivates im Feststoff wurde die kristalline Verbindung **1bb** röntgenographisch untersucht. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot¹⁵⁾ der Kristallstruktur von **1bb**. Der Carboxylteil des Moleküls entspricht genau dem der früher untersuchten Verbindung **2a** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$)²⁾. Das zentrale Molekülgerüst des substituierten 1-Oxa-3-azabutadiens **1bb** liegt in einer *s*-cisoiden *gauche*-Konformation vor ($\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Torsionswinkel: **1bb**: 43.5°; Bindungslängen: **1bb**: 1.264, 1.386, 1.173 Å; **2a**: 1.274, 1.381, 1.189 Å); der $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Bindungswinkel entspricht mit 119.0° sp^2 -Hybridisierung (bei **2a**: 122.8°); wie in Carbamidsäuren üblich¹⁶⁾, ist der $\text{N}-\text{C}1=\text{O}4$ -Bindungswinkel stark vergrößert (**1bb**: 129.8°; **2a**: 126.3°) und der $\text{N}-\text{C}1-\text{O}1$ -Winkel entsprechend reduziert (**1bb**: 108.0°; **2a**: 109.7°). Die beiden Sauerstofffunktionen auf der Imidseite liegen mit der zentralen $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ -Einheit in einer gemeinsamen Ebene (Torsion $\text{O}3-\text{C}2-\text{N}-\text{C}1$: -177.6°, $\text{O}2-\text{C}2-\text{N}-\text{C}1$: 4.8°; sie ordnen sich so an, daß bei maximalem gegenseitigem Ausweichen mit der $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ -Gruppe ein dreizähliger Propeller um C2 entsteht; solche Strukturen waren auch früher schon als besonders energiearm erkannt worden^{2,17)}. Wohl aus sterischen Gründen sind alle drei Phenylringe stark gegen die Molekülebene verdrillt und somit wenig konjugativ wirksam. Die in Abb. 1 rechts wiedergegebene Phenoxycarbonylgruppe entspricht in ihren Bindungslän-

gen weitgehend der von **2a**, obwohl sie dort fast orthogonal zur C–N–C-Gruppierung steht. Wir schließen aus diesem Vergleich auf niedrige Rotationsbarrieren um die CN–CO-Einfachbindung. Die elektronisch bedingte Flexibilität macht es solchen C=N–C=O-Molekülen leicht möglich, intramolekularen sterischen Gegebenheiten und intermolekularen Kristallpackungserfordernissen nachzukommen.

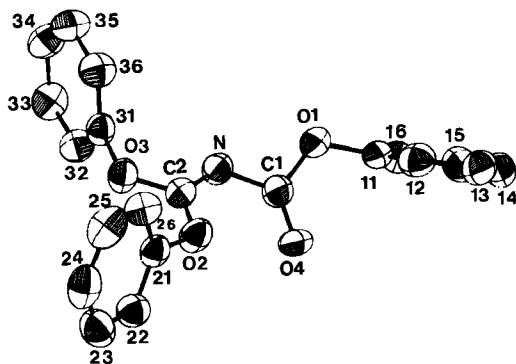


Abb. 1. Molekülgestalt (ORTEP-Plot) von **1bb** ($C_{20}H_{15}NO_4$) mit der verwendeten Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, außer für H)

Quantenmechanische Berechnungen

Wie in unseren früheren Untersuchungen zu substituierten *N*-Methylencarbonsäureamiden mit dem Molekülgerüst C=N–C=O^{2,6,7)} haben wir auch zur Substanzklasse **1** quantenmechanische Modellrechnungen zur Struktur- und Energieermittlung ausgeführt. Die Daten wurden mit Hilfe des ab-initio-Basissatzes 3-21 G//3-21 G¹⁸⁾ der Gaussian-82-Programmserie¹⁹⁾ erhalten, wobei die Geometrien für die jeweils angegebene Punktgruppe vollständig optimiert wurden. Aus Rechenzeitgründen wurden dabei Alkoxygruppen durch OH und andere Substituenten durch H ersetzt. Die folgende Diskussion bezieht sich also auf die Konformeren und Isomeren von *N*-(Dihydroxymethylen)carbamidsäure **8**, die nach unserer Kenntnis noch nicht untersucht worden ist²⁰⁾.

Die Größe des Systems (7 Schweratome, 3 Wasserstoffatome) schloß aus Rechenzeitgründen eine ähnliche umfassende Untersuchung aus, wie wir sie bei den kleineren Systemen durchgeführt hatten. Unsere Erfahrungen aus der Substanzklasse **2** jedoch²⁾ und die Informationen aus der Kristallstrukturbestimmung an **1bb** ließen uns unser Augenmerk insbesondere auf Konformere mit dreizählig propellerartig umgebenen Imidkohlenstoffatomen richten. Bei allen planaren Konformeren (Punktgruppe C_s) von **8** ist mit antibindenden Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen zu rechnen (vgl. **11e** + **f** in Lit.²⁾), denen durch Verdrehung ausgewichen werden kann. Tatsächlich konnten wir als energieärmstes Konformer die nichtplanare Struktur **8a** (Punktgruppe C_1) ermitteln ($E_{\text{total}} = -428.98189$ a. u.; $E_{\text{rel}} = 0.00$ kcal/mol) (vgl. Abb. 2), die durch die zu **1bb** exakt analoge Konformation gekennzeichnet ist. Die Bindungsparameter von **1bb** und **8a** (Abb. 2) stimmen gut überein, wenn auch die Berechnungen Moleküle in der

Gasphase bei 0 K (ohne Nullpunktsschwingung) simulieren. Insbesondere kommt die *s*-cisoide *gauche*-Konformation der C=N–C=O-Zentraleinheit gut heraus (Torsionswinkel: 23.13°), während der zentrale C–N–C-Bindungswinkel (**8a**: 125.9°) etwas größer als bei **1bb** errechnet wird.

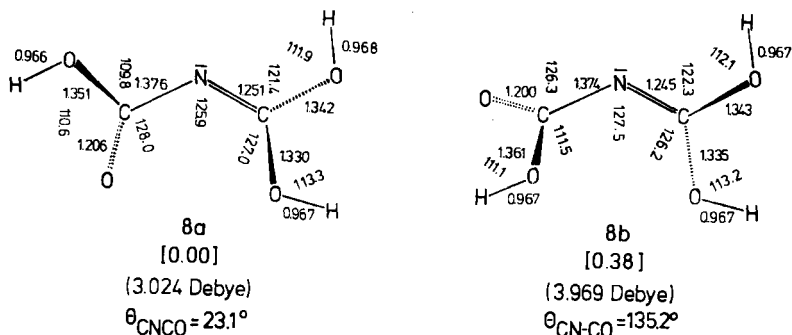


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen der beiden energiearmen Konformeren **8a** und **8b** von *N*-(Dihydroxymethylen)carbamidsäure ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_4$; C_1 -Symmetrie). Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$) (3-21 G//3-21 G-Ergebnisse)

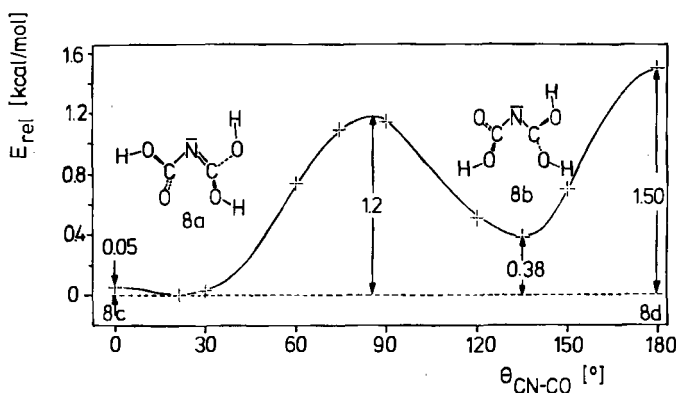
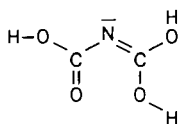


Abb. 3. *s*-cis-trans-Isomerisierung des Konformeren **8a** in **8b**. Relative Energien (kcal/mol) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel C=N–C=O ($^\circ$) (3-21 G//3-21 G-Ergebnisse)

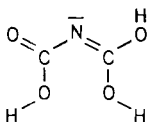
Neben den statischen Bindungseigenschaften der Konformeren **8** interessiert im Zusammenhang mit der amidartigen CN–CO-Bindung in **1** vor allem die Rotationsbarriere, die bei der Drehung um diese Bindung zu erwarten ist. Dazu wurde ein Ausschnitt aus der $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_4$ -Energiehyperfläche berechnet, wobei der CN–CO-Torsionswinkel schrittweise variiert wurde bei im übrigen vollständiger Geometrieoptimierung. Abb. 3 zeigt den energieärmsten errechneten Reaktionsweg. Zwei Fakten sind herauszuheben: a) Es existiert ein zweites, um nur 0.38 kcal/mol energiereicheres Konformer **8b** mit *s*-transoider *gauche*-Struktur (CN–CO-Torsionswinkel: 135.20°) (Strukturdaten: s. Abb. 2). b) Die Rotation um die CN–CO-Bindung sollte außerordentlich leicht möglich sein, denn die Barriere

(Torsionswinkel ca. 85°) beträgt nach der Rechnung nur 1.2 kcal/mol. Wie erwartet entsprechen die planar berechneten Konformeren **8c** + **d** (Torsionswinkel 0 bzw. 180°) nicht Energieminima, sondern Energiemaxima. Während des Rotationsprozessen ändern sich die Bindungsparameter in gleiche Weise, wie es für **11a** + **b** in Lit.²⁾ beschrieben worden war (vgl. 2-Azaallenium-Strukturen²¹⁾).

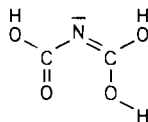
Einige zusätzliche Konformere wurden mit planar festgehaltenen Strukturen berechnet: vergleichbar energiearm mit **8c** + **d** ist das Konformere **8e** ($E_{\text{rel}} = 1.53$ kcal/mol), das bei gleichem Imidteil eine *s-trans*-Carboxylgruppe enthält; seine Verdrillung wird zu einer ähnlichen *gauche*-Form wie **8a** führen. Andere Konformere ohne dreizählige Propellerstruktur am Imidkohlenstoffatom (**8f**, **g**, **h**) sind viel energiereicher, wobei häufig höhere Energie mit größerem Dipolmoment verbunden ist. Auf eine vollständige Optimierung (C_1 -Symmetrie) wurde verzichtet, da auch bei CN–CO-Verdrillung keine größere Energieabsenkung zu erwarten ist.



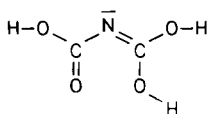
8c
[0.05]
(3.027 Debye)



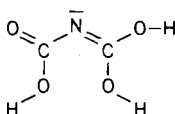
8d
[1.50]
(3.964 Debye)



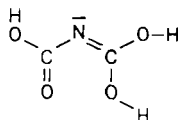
8e
[1.53]
(6.529 Debye)



8f
[15.36]
(5.169 Debye)



8g
[17.33]
(7.186 Debye)

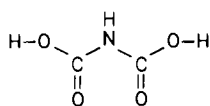


8h
[15.05]
(7.398 Debye)

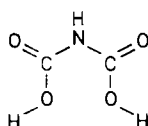
Im Hinblick auf die röntgenographisch untersuchte Verbindung **1bb** gestatten die quantenmechanischen Berechnungen folgende allgemeine Aussagen zur Substanzklasse 1: Im Kristall ist die energieärmste Konformation verwirklicht; die beobachtete *cis-gauche*-Verdrillung entspricht dem energieärmeren der zwei Minima und ist vor allem auf elektronische, erst in zweiter Linie auf sterische Faktoren zurückzuführen. Rotationen um die CN–CO-Bindungen sind mit sehr geringem Energieaufwand möglich, wobei Übergangszustände bei planaren und orthogonalen Einstellungen anzutreffen sind.

Experimentell lassen sich die Verbindungen 1 leicht zu den Imidodikohlensäureestern **6** hydrolysieren (s. oben). Quantenmechanische Modellrechnungen an den Verbindungen **9** ($\text{HO}_2\text{C}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{H}$) zeigen, daß diese erheblich energieärmer als die Modellverbindungen **8** sind. Das günstigste Konformere **9a** ($E_{\text{rel}} = -28.36$ kcal/mol) sollte eine Konformation besitzen, die zwei *s-cis*-Carboxylfunktionen enthält. Die Modellverbindungen **9** sind gegen eine Decarboxylierung thermisch stabil; der Zerfall von **9a** in Ammoniak und 2 mol CO_2 sollte nach den Rech-

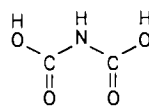
nungen mit 20.31 kcal/mol endotherm sein, wobei die Abspaltung des ersten CO₂ zu Carbamidsäure 3.7 kcal/mol und die des zweiten CO₂ 16.6 kcal/mol erfordern wird.



9a
[− 28.36]
(3.685 Debye)



9b
[− 24.08]
(2.214 Debye)



9c
[− 2.50]
(8.869 Debye)

Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 1

Zwei intensive Banden im Doppelbindungsbereich kennzeichnen die IR-Spektren (wichtigste Daten in Tab. 1; vgl. Exp. Teil). Analog zu Literaturdaten²²⁾ und unseren früheren Untersuchungen²⁾ ordnen wir die Absorption bei niedrigeren Wellenzahlen (1680–1700 cm^{−1}) der C=N-Valenzschwingung und die im höheren Bereich (1720–1750 cm^{−1}) der C=O-Valenzschwingung zu, wenn auch mit einem gekoppelten Schwingungsverhalten zu rechnen ist.

Die zentralen C=N–C=O-Kohlenstoffatome ergeben im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale bei 151.80–154.89 ppm und 156.90–160.05 ppm. Auf Grund unserer Vergleichsdaten^{2,3)} neigen wir dazu, das Hochfeldsignal dem C=N-Kohlenstoffatom zuzuschreiben. Verbindung **1aa** ergibt für beide geminalen Ethoxygruppen nur einen Satz Ethylsignale, ebenso stellt man für **1ba** und **1bb** geminale Phenoxygruppen mit gleicher chemischer Verschiebung fest. Wir deuten das mit raschen Automerisierungsreaktionen, bei denen „*exo*“- und „*endo*“-Alkoxygruppen ihre Plätze tauschen (Inversion am N über allenartige Übergangszustände^{6,7)}). Die Verbindungen **1aa** und **1bb** wurden auch bei −55 bzw. −58°C vermessen (25.15 MHz, CDCl₃); es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zu den Raumtemperatur-Spektren. Nach den quantenmechanischen Berechnungen (s. o.) ist ein Einfrieren der Rotation um die CN–CO-Bindung erst bei wesentlich tieferen Temperaturen zu erwarten; auch die anderen Konformationsänderungen (Inversion am N, etc.) verlaufen in dem für Messungen zugänglichen Temperaturbereich zu schnell, als daß sie untersucht werden können.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung und dem *Regionalen Rechenzentrum Erlangen (RRZE)* für seine Dienste. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der DFG.

Experimenteller Teil

IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. — ¹H-NMR: PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100 (100 MHz), JNM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). — ¹³C-NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz), JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern (0.00 ppm). — MS: MAT CH4, MAT 311 A der Fa. Varian. — FD-MS: MAT 212 der Fa.

Varian. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert. — Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60°C.

N-Chlorimidokohlensäure-diethylester: Darstellung nach Lit.¹²⁾. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.35 (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 4.23, 4.25 (2 q, ³J = 7.1 Hz, 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 14.23, 14.74 (CH₃), 65.52, 65.95 (OCH₂), 160.47 (C=N). — IR (KBr): 2990 (m), 2930, 2910 (w), 1610 (s, C=N), 1465 (m), 1450, 1435 (w), 1405 (m), 1370 (m-s), 1335 (m-w), 1305 (s), 1275 (m), 1165, 1145 (w), 1115, 1105 (m), 1075, 1025 cm⁻¹ (s).

Imidokohlensäure-diethylester (4a): Darstellung nach Lit.¹⁰⁾ durch Reduktion von *N*-Chlorimidokohlensäure-diethylester. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.30 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 4.17 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H, OCH₂), 4.75 (s, br. 1H, NH). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 13.89 (CH₃), 62.49, 63.89 (OCH₂), 159.53 (C=N). — IR (CCl₄): 3340 (w, br. NH), 2980 (m), 2930, 2900, 2870 (w, CH), 1650 (s, C=N), 1470 (w), 1400, 1380 (w), 1365 (m-s), 1350 (w), 1300 (vs), 1165 (w), 1100 (m), 1065 (m-s), 1015 cm⁻¹ (m).

Imidokohlensäure-diphenylester (4b): Darstellung nach Lit.¹¹⁾. — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, 25°C): δ = 5.60 (s, br., 1H, NH), 7.27 (m, 10H, Ph). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 121.37 (*m*-Ph), 126.10 (*p*-Ph), 129.80 (*o*-Ph), 151.74 (*i*-Ph), 159.32 (C=N). — IR (CCl₄): 3350 (w, br. NH), 3050 (w, CH), 1680 (s, C=N), 1585 (m), 1550, 1530 (vw), 1485 (m-s), 1300 (s), 1275 (m-s), 1240, 1225 (w), 1185 (vs), 1150 (m), 1040 cm⁻¹ (m-s).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-(Ethoxy- bzw. Phenoxycarbonyl)imidokohlensäureester 1: Zu einer Lösung von 20 mmol 4 und 2.4 g (20 mmol, 2.7 ml) 2,4,6-Trime-thylpyridin in 20 ml wasserfreiem Tetrachlormethan tropft man bei 0°C 20 mmol des entsprechenden Chlorameisensäureesters 5, gelöst in 10 ml CCl₄. Nach Rühren bei Raumtemp. (Reaktionszeit s. u.) wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit CCl₄ nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

N-(Ethoxycarbonyl)imidokohlensäure-diethylester (1aa): Aus 2.35 g 4a und 2.2 g (1.9 ml) 5a; 27.5 h Rühren bei Raumtemp. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 121–122°C/12 Torr; Ausb. 2.6 g (68%) (Sdp. 120–125°C/14 Torr, Ausb. 82%)⁹⁾. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.23 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.33 (t, ³J = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 4.10 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 4.22 (q, ³J = 7.0 Hz, 4H, OCH₂). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 14.26 (CH₃), 61.88, 65.71 (OCH₂), 154.89 (C=N), 160.05 (C=O). Abkühlen auf –55°C bringt keine signifikanten Veränderungen. — IR (CCl₄): 2990 (m), 2930, 2910 (w), 2870 (vw, CH aliph.), 1720 (m-s, C=O), 1680 (s, br, C=N), 1480 (m-w), 1465, 1445 (w), 1410, 1390 (m), 1375 (m-s), 1365 (m), 1305, 1265 (s), 1170, 1120 (m), 1080 (s), 1035 cm⁻¹ (m). — MS (70 eV/150°C): *m/z* = 189 (M⁺, 4%), 162 (100), 144 (M⁺ – EtO, 61), 134 (20), 116 (M⁺ – EtOCO, 62), 88 (98).

N-(Ethoxycarbonyl)imidokohlensäure-diphenylester (1ba): Aus 4.3 g 4b und 2.2 g (1.9 ml) 5a; 44 h Rühren bei Raumtemp. oder 2 h bei 50°C. Das Rohprodukt wird Kurzwegdestilliert (Sdp. 150–180°C/0.15 Torr), das Destillat aus Petrolether/Diethylether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 49–50°C; Ausb. 2.0 g (35%). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, Raumtemp.): δ = 1.24 (t, ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 4.05 (q, ³J = 7.0 Hz, 2H, OCH₂), 7.0–7.7 (m, 10H, Phenyl). — ¹³C-NMR (25.15 MHz, CDCl₃, –58°C): δ = 14.14 (CH₃), 62.86 (OCH₂), 120.94 (*o*-C), 126.59 (*p*-C), 129.59 (*m*-C), 150.98 (*i*-C), 151.80 (C=N), 159.10 (C=O). — IR (CCl₄): 3040 (vw), 2980 (w), 2930, 2890 (vw), 1730 (m-s, C=O), 1700 (s, C=N), 1585 (m, aromat.), 1485 (m), 1475, 1455, 1390 (vw), 1260 (s, br), 1190 (vs), 1160 (m),

1095 (w), 1065 (m-s), 1025, 1005 cm^{-1} (vw). — MS (70 eV/45°C): m/z = 285 (M^+ , 1%), 240 ($\text{M}^+ - \text{EtO}$, 64), 192 ($\text{M}^+ - \text{PhO}$, 100), 164 (26), 148 (19).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (285.3) Ber. C 67.36 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.14 H 5.65 N 4.84

N-(Phenoxy-carbonyl)imidokohlensäure-diphenylester (**1bb**): Aus 4.3 g **4b** und 3.0 g **5b**; 42 h Rühren bei Raumtemp. Farblose Kristalle, Schmp. 83–85°C (n-Hexan); Ausb. 4.5 g (68%). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7.00–7.70 (m, Phenyl; charakteristische Maxima bei 7.36 und 7.40). — ^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 120.74 (*o*-C (PhO)₂C), 121.34 (*o*-C PhO), 125.62 (*p*-C PhO), 126.47 (*p*-C (PhO)₂C), 129.14 (*m*-C PhO), 129.50 (*m*-C (PhO)₂C), 150.86 (*i*-C PhO), 151.34 (*i*-C (PhO)₂C), 152.04 (C=N), 156.90 (C=O). — IR (CCl_4): 3070, 3040 (vw, C–H arom.), 1750, 1740 (m, C=O), 1700 (m-s, C=N), 1590 (m), 1560 (vw, arom.), 1490 (m-s), 1480, 1460, 1370 (w), 1285 (m, br), 1260 (m-s), 1175, 1160 (s), 1070 (w), 1030 (m), 1000 cm^{-1} (w). — MS (70 eV/70°C): m/z = 240 ($\text{M}^+ - \text{PhO}$, 100%), 153 (9), 103 (9).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (333.3) Ber. C 72.06 H 4.54 N 4.20 Gef. C 71.73 H 4.46 N 4.37

Imidodikohlensäure-diethylester (**6a**): 4.28 g (22.6 mmol) **1aa** werden bei Raumtemp. in 15 ml Wasser emulgiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich eine klare Lösung. Nach 45 min Rühren schüttelt man mit 2 × 40 ml Dichlormethan aus und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der ölige, farblose Rückstand destilliert (Sdp. 115–117°C/14 Torr); man erhält ein farbloses Öl, das beim Stehenlassen erstarrt. Aus Petrolether/Diethylether kristallisieren beim stufenweisen Abkühlen auf 5°C und –20°C farblose, lange Nadeln vom Schmp. 50–51°C; Ausb. 2.56 g (70%). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 1.20 (t, 3J = 7.2 Hz, 6H, CH_3), 4.13 (q, 3J = 7.2 Hz, 4H, CH_2), 8.0 (s, br, 1H, NH). — ^{13}C -NMR (25.15 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 13.80 (CH_3), 61.76 (CH_2), 150.83 (CO). — IR (CH_2Cl_2): 3410 (m, NH), 3050 (w), 2980 (m-w), 2930 (w), 2900, 2860 (vw), 1795 (vs), 1765 (m), 1725 (m-s), 1495 (s), 1470 (m), 1435 (vw), 1390 (vw), 1380 (w), 1370 (w), 1310 (m), 1295 (w), 1250 (m), 1185 (m-s), 1155 (s), 1090 cm^{-1} (vs). — MS (70 eV, 20°C): m/z = 162 ($\text{M}^+ + 1$, 1%), 161 (M^+ , <1), 134 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 100), 117 (47), 116 (52), 106 (68).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (161.1) Ber. C 44.72 H 6.88 N 8.69 Gef. C 44.86 H 6.83 N 8.74

Tab. 2. Atomkoordinaten für **1bb**. $u = 1/3(u_{11} + u_{22} + u_{33})$ in \AA^2

Atom	x	y	z	\bar{u}	Atom	x	y	z	\bar{u}
C1	.4071(1)	.6323(1)	.4941(2)	.055(1)	C21	.3946(1)	.4279(1)	.7051(2)	.052(1)
O1	.3613(1)	.6906(1)	.4530(2)	.072(1)	C22	.4550(1)	.3912(1)	.7524(2)	.060(1)
O4	.4587(1)	.6486(1)	.5501(2)	.102(1)	C23	.4449(1)	.3287(1)	.8328(2)	.075(2)
N	.3839(1)	.5571(1)	.4513(1)	.054(1)	C24	.3757(2)	.3044(1)	.8634(2)	.075(2)
C2	.3870(1)	.4952(1)	.5182(2)	.050(1)	C25	.3163(1)	.3426(2)	.8143(2)	.077(2)
O2	.4065(1)	.4968(1)	.6309(1)	.062(1)	C26	.3255(1)	.4053(1)	.7343(2)	.065(1)
O3	.3681(1)	.4207(1)	.4822(1)	.058(1)					
C11	.3791(1)	.7724(1)	.4762(2)	.058(1)	C31	.3446(1)	.4101(1)	.3646(2)	.048(1)
C12	.3555(1)	.8092(1)	.5777(2)	.066(1)	C32	.3946(1)	.3934(1)	.2787(2)	.057(1)
C13	.3694(1)	.8922(2)	.5950(3)	.075(2)	C33	.3703(1)	.3743(1)	.1676(2)	.064(1)
C14	.4064(1)	.9359(1)	.5091(3)	.075(2)	C34	.2976(1)	.3724(1)	.1429(2)	.066(1)
C15	.4292(1)	.8978(1)	.4077(2)	.070(1)	C35	.2486(1)	.3889(1)	.2302(2)	.069(1)
C16	.4165(1)	.8154(1)	.3908(2)	.062(1)	C36	.2718(1)	.4076(1)	.3434(2)	.062(1)

Kristallstrukturanalyse von 1bb ($\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_4$): Ein farbloser Kristall (aus n-Hexan) wurde auf einem Stoe-Diffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung bis $\Theta_{\text{max}} = 24^\circ$ vermessen (Graphit-monochromator, Meßbreite in $\Theta = 1.0^\circ$, Meßzeit pro Reflex 50 s). Kristalldaten: Raum-

gruppe *Pbca*, $a = 18.414(5)$, $b = 16.319(4)$, $c = 11.316(5)$ Å, $Z = 8$, $V = 3400.4$ Å³, $D_x = 1.392$ gcm⁻³. Von 2665 unabhängigen Reflexen (aus je zwei symmetriegleichen Reflexen gemittelt) lagen 237 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = 2\sigma(F)$.

Das MULTAN-Programm²³ ergab einen guten Vorschlag, der mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nicht-H-Atome und mit den 2428 beobachteten Reflexen bis auf $R = 0.047$ verfeinert werden konnte ($R_w = 0.084$, für alle 2665 Reflexe: $R = 0.049$, $R_w = 0.088$)²⁴. Die Atomparameter sind in Tab. 2, die Atomabstände und -winkel in Tab. 3 angegeben (vgl. Abb. 1).

Tab. 3. Atomabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **1bb**

Atomabstände (in Å, 2. Wert längenkorrigiert, riding-Modell)							
C1-O1	1.353(2)	1.373	C2-O2	1.325(2)	1.339	O1-C11	1.400(2) 1.416
C1-O4	1.173(2)	1.236	C2-O3	1.329(2)	1.337	O3-C31	1.410(2) 1.420
C1-N	1.386(2)	1.386	O2-C21	1.421(2)	1.430	C-H	0.86 - 1.06(2)
N-C2	1.264(2)	1.270					
Bindungswinkel (in °; $\sigma = 0.2^\circ$)							
O1-C1-O4	122.1	C1-N-C2	119.0	C2-O2-C21	120.7	O1-C11-C12	120.2
O1-C1-N	108.0	N-C2-O2	124.9	C2-O3-C31	118.9	O1-C11-C16	118.1
O4-C1-N	129.8	N-C2-O3	122.4	O2-C21-C22	116.8	O3-C31-C32	119.2
C1-O1-C11	117.4	O2-C2-O3	112.6	O2-C21-C26	120.0	O3-C31-C36	118.2
Torsionswinkel (in °; $\sigma = 0.3^\circ$)							
O4-C1-N-C2	43.5	O3-C2-O2-C21	-10.5	C2-O2-C21-C22	117.8		
O1-C1-N-C2	-140.9	N-C2-O3-C31	0.8	C2-O2-C21-C26	-67.8		
C1-N-C2-O2	4.8	O2-C2-O3-C31	178.7	C2-O3-C31-C32	89.1		
C1-N-C2-O3	-177.6	C1-O1-C11-C12	-89.0	C2-O3-C31-C36	-98.3		
N-C2-O2-C21	167.3	C1-O1-C11-C16	95.2				

CAS-Registry-Nummern

1aa: 42509-66-0 / **1ba**: 104091-57-8 / **1bb**: 104091-58-9 / **4a**: 2812-77-3 / **4b**: 4513-71-7 / **5a**: 541-41-3 / **5b**: 1885-14-9 / **6a**: 19617-44-8 / **9**: 4315-09-1 / *N*-Chlorimidokohlensäure-diethylester: 24770-45-4 / 2,4,6-Trimethylpyridin: 108-75-8

- ¹⁾ H. Hagemann (Hrsg.), Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. E4, Thieme Verlag 1983.
- ²⁾ R. Allmann, M. Krestel, R. Kupfer und E.-U. Würthwein, Chem. Ber. **119**, 2444 (1986).
- ³⁾ R. Kupfer, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1986.
- ⁴⁾ R. Kupfer und E.-U. Würthwein, Tetrahedron Lett. **26**, 3547 (1985).
- ⁵⁾ R. Allmann, M. Krestel, R. Kupfer und E.-U. Würthwein, in Vorbereitung.
- ⁶⁾ R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel und E.-U. Würthwein, Chem. Ber. **117**, 1597 (1984).
- ⁷⁾ R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein und R. Allmann, Chem. Ber. **118**, 3089 (1985).
- ⁸⁾ Z. Bende, J. Bitter und Z. Csörös, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **93**, 77 (1977).
- ⁹⁾ D. N. Kevill, in The Chemistry of Acyl Halides (Hrsg. S. Patai), Kap. 12, S. 381, Interscience, London 1972.
- ¹⁰⁾ J. Houben und E. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2447 (1913).
- ¹¹⁾ M. Hedayatullah, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 416.
- ¹²⁾ T. Sandmeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 862 (1886); J. Houben und E. Zivadinovitsch, ebenda **69**, 2352 (1936).
- ¹³⁾ Lit.¹⁾, S. 1029.
- ¹⁴⁾ E.-U. Würthwein, R. Kupfer, M. Krestel und R. Allmann, in Vorbereitung.
- ¹⁵⁾ C. K. Johnson, ORTEP-Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1965.

- ¹⁶⁾ E.-U. Würthwein, unveröffentlichte ab-initio-Berechnungen; vgl. auch B. Hoesterey, W. C. Nelly und S. D. Worley, *Chem. Phys. Lett.* **94**, 311 (1983).
- ¹⁷⁾ W. Walter und C. O. Meese, *Chem. Ber.* **110**, 2463 (1977).
- ¹⁸⁾ J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- ¹⁹⁾ J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. De Fries, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. A. Pople und L. A. Khan, Carnegie-Mellon University 1982; das Programm wurde für CDC-Computer adaptiert von Dr. A. Sawaryn und T. Kovar.
- ²⁰⁾ *Lit.*¹⁾, S. 1018.
- ²¹⁾ E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann und M. Nagel, *Chem. Ber.* **118**, 3632 (1985).
- ²²⁾ H. Günzler und H. Böck, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ²³⁾ G. Germain, P. Main und M. W. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
- ²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51943, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[117/86]