

UMLAGERUNG VON N-HYDROXYHARNSTOFFEN<sup>+</sup>)

H.G.Aurich, H.G.Scharpenberg und K.Kabs

Institut für Organische Chemie der Philipps-Universität, 355 Marburg (Lahn)

(Received in Germany 25 July 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

Für die Darstellung von N-tert.-Butyl-N-phenylcarbamoyl-nitroxid<sup>1)</sup> benötigten wir N-Hydroxy-N-tert.-butyl-N'-phenyl-harnstoff (1a; R<sup>1</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), welchen wir auf dem üblichen Wege<sup>2)</sup> aus Phenylisocyanat und tert.-Butyl-hydroxylamin gewannen. Wie wir fanden, lagert sich 1a in Lösung bereits bei Raumtemperatur zu N-tert.-Butyl-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamin (2a; R<sup>1</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) um.



(Substituentenschlüssel siehe Tabelle I)

Die Struktur von 2a folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum (Molekülpeak m/e = 208), dem IR-Spektrum (in KBr: ν<sub>C=O</sub> = 1720 cm<sup>-1</sup> gegenüber ν<sub>C=O</sub> = 1650 cm<sup>-1</sup> für 1a) und dem NMR-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>: tert.-Butylprotonen δ = 1,15 ppm gegenüber δ = 1,37 ppm für 1a). Erwartungsgemäß lässt sich das umgelagerte Produkt 2a im Gegensatz zu 1a (siehe Tabelle II) nicht mehr zu einem Radikal oxidieren.

Mit Hilfe der Signale der tert.-Butylprotonen lässt sich die Umlagerung NMRspektroskopisch verfolgen, aus den Integralen dieser Signale wurden die Halbwertszeiten τ<sub>1/2</sub> von 0,15 molaren Lösungen von 1a bestimmt (Genauigkeit ±10%). Dabei wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung in sehr starkem Maße vom Lösungsmittel abhängig ist.

Tabelle I

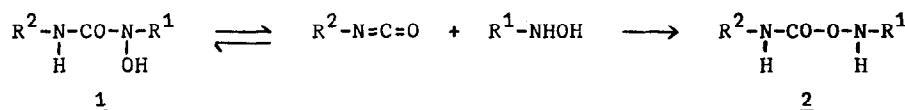
Halbwertszeiten von 0,15 m Lösungen der N-Hydroxy-harnstoffe 1

	$R^1$	$R^2$	Lösungsmittel	$\tau_{1/2}$ /min.	Temp. °C
<u>1a</u>	$C(CH_3)_3$	$C_6H_5$	$CDCl_3$	30	32
			$C_6D_6$	50	32
			$CD_3OD$	90	32
			$CD_3CN$	210	32
			$CD_3COCD_3$	480	32
<u>1b</u>	$C(CH_3)_3$	cyclo- $C_6H_{11}$	$C_6D_6$	120	40
<u>1c</u>	$CH(CH_3)_2$	$C_6H_5$	$C_6D_6$	> 300	80
<u>1d</u>	cyclo- $C_6H_{11}$	$C_6H_5$		keine Umlagerung	
<u>1e</u>	$CH_3$	$C_6H_5$		keine Umlagerung	
<u>1f</u>	$C_6H_5$	$C_6H_5$		keine Umlagerung	

Ersatz des Phenylrestes  $R^2$  durch den Cyclohexylrest (1b) verlangsamt die Umlagerungsreaktion. Wird der sterisch anspruchsvolle tert.-Butylrest  $R^1$  durch einen kleineren Rest ersetzt, so wird die Umlagerungstendenz entscheidend abgeschwächt. So lagert sich 1c gerade noch beim Erhitzen in Benzol um, dabei entsteht neben 2c N,N'-Diphenylharnstoff. Für 1d - 1f lässt sich in Chloroform und Benzol überhaupt keine Umlagerung nachweisen, vielmehr entsteht bei längerem Erhitzen nur noch N,N'-Diphenylharnstoff.

Kreuzungsversuche zeigten, daß die Umlagerung 1 → 2 offensichtlich intermolekular verläuft. Erhitzt man ein Gemisch von 1b (MG 214) und 1c (MG 194) in Chloroform 30 min. unter Rückfluß, so treten im Massenspektrum des Reaktionsproduktes neben den Peaks bei den Massenzahlen  $m/e = 214$  und  $194$  noch Peaks bei den Massenzahlen  $m/e = 208$  und  $200$  auf. In ähnlicher Weise findet man nach dem Erhitzen von 1a (MG = 208) in Chloroform in Gegenwart von Cyclohexylhydroxylamin einen zusätzlichen Peak bei  $m/e \approx 234$  und in Gegenwart von Cyclohexylisocyanat einen zusätzlichen Peak bei  $m/e \approx 214$ .

Diese Ergebnisse deuten auf folgenden Verlauf der Umlagerung:



Ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen N-Hydroxyharnstoffen einerseits und Isocyanat und Hydroxylamin andererseits wurde kürzlich auch von sowjetischen Autoren bei der Umacylierung von N-Hydroxyharnstoffen mit Isocyanaten angenommen<sup>3)</sup>. Tatsächlich konnten wir auch im IR-Spektrum von 1a ( $5 \cdot 10^{-4}$  m Lösung in  $\text{CCl}_4$ ) bei  $2235 \text{ cm}^{-1}$  eine schwache Isocyanatbande feststellen, die im KBr-Spektrum nicht auftritt.

Offensichtlich wird durch die voluminöse tert.-Butylgruppe die Stabilität von 1a (und 1b) so verringert, daß eine teilweise Dissoziation in Isocyanat und tert.-Butylhydroxylamin schon bei Zimmertemperatur eintritt, so daß die Bildung des thermodynamisch stabileren, sterisch weniger behinderten N-tert.-Butyl-0-phenylcarbamoyl-hydroxylamins (bzw. N-tert.-Butyl-0-cyclohexylcarbamoyl-hydroxylamins) ermöglicht wird. Mit abnehmender Größe von  $\text{R}^1$  wird die Dissoziation von 1 erschwert, so daß die Bildung von 2 entweder nur noch bei höheren Temperaturen (1c) oder überhaupt nicht mehr erfolgt (1d - 1f).

Die untersuchten N-Hydroxyharnstoffe lassen sich durch Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  in benzolischer Lösung in die entsprechenden Carbamoyl-nitroxide 3 überführen:

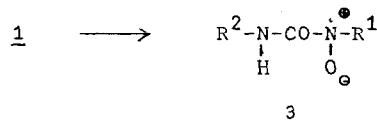


Tabelle II

Kopplungskonstanten der Nitroxide 3 (in Gauss)

	$a_N$	$a_{H(R)}$	
<u>3a</u> <sup>1)</sup>	10.25	-	
<u>3b</u>	10.6	-	
<u>3c</u> <sup>1)</sup>	9.9	3.3	(1H)
<u>3d</u>	9.8	3.1	(1H)
<u>3e</u> <sup>o</sup>	10.0	10.0	(3H)
<u>3f</u> <sup>4)</sup>	9.14	1.79	(3H-o,p)
		0.80	(2H-m)

<sup>o</sup> Halbwertszeit ca. 10 min; in der Durchflußzelle mit Bleitetrabenzoat als Oxidationsmittel in benzolischer Lösung gemessen.

In diesen Radikalen wirkt die C=O-Gruppe als Barriere für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons<sup>4)</sup>, so daß die Gruppierung R<sup>2</sup>-NH- nicht mit zur Aufspaltung des ESR-Spektrums beiträgt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

+> Teil der Diplomarbeit H.G.Scharpenberg, in Vorbereitung

Literatur

- 1) H.G.Aurich und K.Kabs, Angew.Chemie im Druck
- 2) siehe z.B. G.Zinner, Arch.Pharm. 296, 420 (1963)
- 3) N.V.Konstantinova, G.S.Svindlerman, A.F.Vasil'ev und Yu.A.Baskakov, Z. Org. Chim. 6, 300 (1970)
- 4) V.S.Griffiths und G.R.Parlett, J.chem.Soc. (London) B 1969, 997