

Sterisch bedingte Umwandlung von *N*-Hydroxyharnstoffen und *N*-Hydroxyguanidinen¹⁾

Hans Günter Aurich* und Hans-Georg Scharpenberg

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 9. Februar 1973

N-Hydroxyharnstoffe **13** ($R^1 = \textit{tert}$ -Alkyl) lagern sich in Lösung in die *O*-Carbamoylhydroxylamine **14** um. Die Reaktion verläuft über eine sterisch bedingte Dissoziation von **13** in Isoyanate und Hydroxylamine, wie durch IR-spektroskopische Befunde, Abfangreaktionen und Kreuzungsexperimente gezeigt wurde. *N*-Hydroxyguanidine **22** ($R^1 = \textit{tert}$ - oder *sec*-Alkyl) zerfallen in Lösung in Harnstoffe **23**–**25**, Guanidine **26** und Nitrosoverbindungen **27**–**29**, bzw. die entsprechenden Oxime. Der Mechanismus der Umwandlung wurde am Beispiel **22a** untersucht. Die Reaktion wird durch einen partiellen Zerfall in **1** und in **19** eingeleitet. **1** wird teilweise zu **27** oxidiert, **19** ergibt mit **22a** das Additionsprodukt **31a**, von dem sich die weiteren Zerfallsprodukte ableiten lassen. Außerdem entsteht das Umlagerungsprodukt **30a**.

Sterically Induced Transformation of *N*-Hydroxyureas and *N*-Hydroxyguanidines

In solution *N*-hydroxyureas **13** ($R^1 = \textit{tert}$ -alkyl) rearrange to *O*-carbamoylhydroxylamines **14**. A combination of IR-spectroscopic results, trapping reactions and cross experiments shows that the reaction proceeds *via* sterically induced dissociation of **13** into isocyanates and hydroxylamines. In solution the *N*-hydroxyguanidines **22** ($R^1 = \textit{tert}$ - or *sec*-alkyl) decompose into ureas **23**–**25**, guanidines **26**, nitroso derivatives **27**–**29** or the corresponding oximes. The mechanism of the transformation was studied using **22a** as the model compound. The reaction is initiated by decomposition into **1** and **19**. **1** is partly oxidized to **27**. **19** adds to **22a** to give **31a** which leads to the decomposition products. The product of rearrangement **30a** is also formed.

A. Umlagerung von *N*-Hydroxyharnstoffen

Die Darstellung von *N*-Hydroxyharnstoffen und ihre Umlagerung

Zur Darstellung von Carbamoylnitroxid-Radikalen²⁾ benötigten wir *N*-Hydroxyharnstoffe **13**, die wir aus den entsprechenden Hydroxylaminen **1**–**6** und den Isoyanaten **7**–**12** herstellten³⁾. Wir stellten fest⁴⁾, daß sich in Lösung eine Reihe dieser

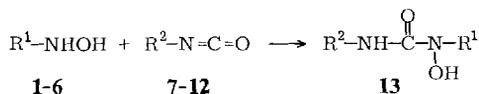
¹⁾ Teil der Dissertation von H.-G. Scharpenberg, Univ. Marburg 1972.

²⁾ H. G. Aurich und K. Kabs, Angew. Chem. **82**, 634 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 636 (1970).

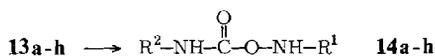
³⁾ ^{a)} C. Kjellin, Ber. Deut. Chem. Ges. **26**, 2377 (1893). ^{b)} E. Beckmann, J. Prakt. Chem. **56**, 71 (1897).

⁴⁾ H. G. Aurich, H.-G. Scharpenberg und K. Kabs, Tetrahedron Lett. **1970**, 3559. Die gleiche Umlagerung wurde auch später noch von anderer Seite beobachtet. B. Geister, Dissertation Techn. Univ. Braunschweig 1972.

N-Hydroxyharnstoffe **13**, insbesondere jene mit R¹ = *tert*-Alkyl, leicht in die entsprechenden *O*-Carbamoylhydroxylamine **14** umlagert. Die Geschwindigkeit der Umlagerung hängt stark vom Lösungsmittel ab und ist in Chloroform besonders groß. Aus diesem Grunde wurde die Reaktion auch meist in Chloroform durchgeführt.



R ¹		R ²	
1	C(CH ₃) ₃	7	C ₆ H ₅
2	<i>c</i> -C ₆ H ₁₀ -CH ₃ -(1)	8	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)
3	CH(CH ₃) ₂	9	C ₁₀ H ₇ -(1)
4	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	10	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
5	CH ₃	11	CH ₃
6	C ₆ H ₅	12	C ₆ H ₄ -CN-(2)



(Substituentenschlüssel siehe Tab. 1; der gleiche Schlüssel gilt für **14a-h**)

Tab. 1. *N*-Hydroxyharnstoffe **13** und NMR-spektroskopisch bestimmte Halbwertszeiten (für etwa 0.1 M Lösungen)

	R ¹	R ²	Halbwertszeit (min)	
13a	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	20 ^{a)}	50 ^{b)}
13b	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)	20 ^{a)}	
13c	C(CH ₃) ₃	C ₁₀ H ₇ -(1)	5 ^{a)}	
13d	C(CH ₃) ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	120 ^{c)}	
13e	C(CH ₃) ₃	CH ₃	120 ^{d)}	
13f	<i>c</i> -C ₆ H ₁₀ -CH ₃ -(1)	C ₆ H ₅	20 ^{a)}	
13g	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	480 ^{e)}	
13h	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₄ -CN-(2)	< 5 ^{f)}	
13i	CH(CH ₃) ₂	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	keine Umlagerung	
13j	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	keine Umlagerung	
13k	CH ₃	C ₆ H ₅	keine Umlagerung	
13l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	keine Umlagerung	

^{a)} In CDCl₃ bei 32°C.

^{b)} In C₆D₆ bei 32°C.

^{c)} In C₆D₆ bei 40°C.

^{d)} In CDCl₃ bei 60°C.

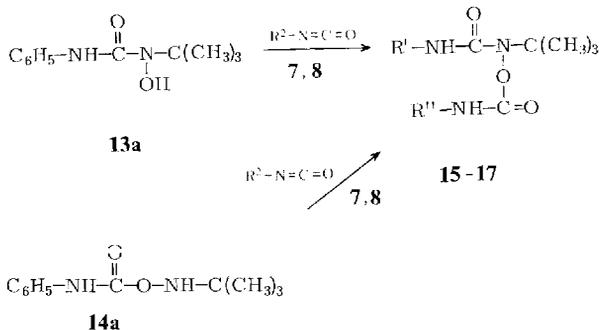
^{e)} In C₆D₆ bei 80°C. Bei der Reaktion entstehen gleichzeitig Diphenylharnstoff und andere Zersetzungsprodukte.

^{f)} Die Umlagerung erfolgt so schnell, daß nur **14h** isoliert werden konnte. Das primäre Auftreten von **13h** konnte durch Oxidation in der Reaktionslösung mit Bleidioxid zum entsprechenden Carbamoylnitroxid (*H.-G. Scharpenberg* und *W. Weiss*, unveröffentlichte Versuche) nachgewiesen werden.

Die umgelagerten Produkte **14** lassen sich im Gegensatz zu **13** nicht mehr zu Radikalen oxidieren. Im IR-Spektrum zeigen sie eine Carbonylbande bei 1700 bis 1730 cm^{-1} , während für **13** die Absorption der Carbonylgruppe in den Bereich zwischen 1600 und 1650 cm^{-1} fällt. Auch im Bereich oberhalb 3000 cm^{-1} ist ein deutlicher Unterschied zwischen **13** und **14** zu erkennen. So findet man z. B. für **13a** in Lösung (CCl_4 , $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) die Banden der freien OH-Gruppe bei 3560 cm^{-1} und der NH-Gruppe bei 3435 cm^{-1} (Abb. 1), während im IR-Spektrum von **14a** in Tetrachlorkohlenstoff die Banden für die beiden NH-Gruppen bei 3440 und 3350 cm^{-1} liegen.

Ebenso zeigen die NMR-Spektren für **13** und **14** deutliche Unterschiede. Wegen der besseren Abschirmung der *tert*-Butylprotonen in **14a** findet man das Signal dieser Protonen in CDCl_3 bei 1.15 ppm, während das Signal der *tert*-Butylprotonen von **13a** bei 1.36 ppm liegt.

Als weiterer Strukturbeweis für **14** kann gewertet werden, daß bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat (**7**) aus **13a** und **14a** ein identisches Produkt **15** entsteht⁵⁾. Diese Reaktion wurde in Äther, in dem die Umlagerung von **13a** nach **14a** extrem langsam verläuft, durchgeführt. Dagegen entstehen mit *p*-Tolylisocyanat (**8**) erwartungsgemäß zwei verschiedene Produkte **16** und **17**.

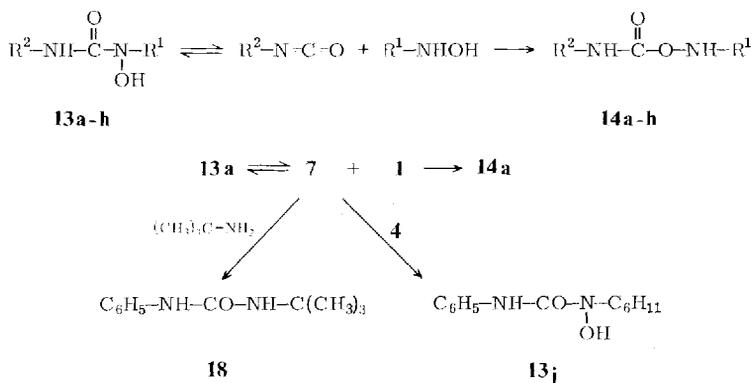


	R'	R''	erhalten aus
15	C_6H_5	C_6H_5	13a + 7 14a + 7
16	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	13a + 8
17	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$	C_6H_5	14a + 8

Der Mechanismus der Umlagerung

Bei der Umlagerung dissoziiert zunächst **13** in die Komponenten Isocyanat und Hydroxylamin, anschließend addiert sich das ambidente Hydroxylamin über das Sauerstoffatom an das Isocyanat.

⁵⁾ Solche Anlagerungsprodukte sind bereits beschrieben (Houben-Weyl-Müller), Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 10/1, S. 1241, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.



Für diesen Mechanismus sprechen die folgenden Beobachtungen:

a) Die Dissoziation von **13a** läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen. Im Gegensatz zum KBr-Spektrum tritt in Tetrachlorkohlenstoff ($5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung) bei $\tilde{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$ eine Isocyanatbande auf, deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt⁶⁾. Diese Bande fehlt im Lösungsmittelspektrum von **13k** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$). **13k** zeigt also unter diesen Bedingungen keine merkliche Dissoziation und auch keine Umlagerungsreaktion.

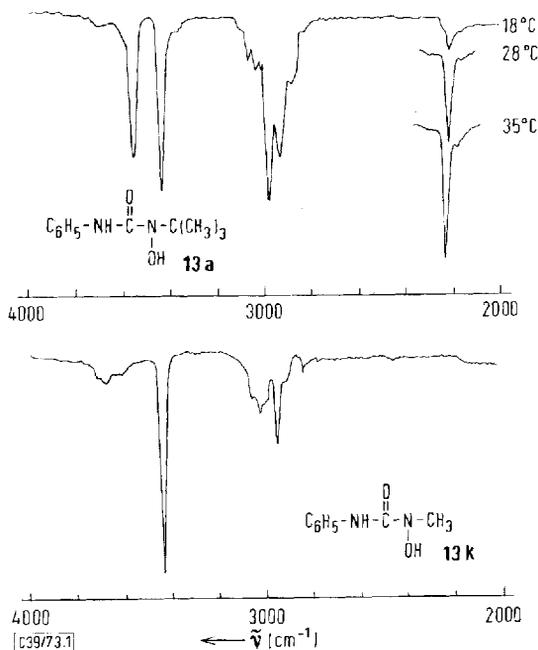


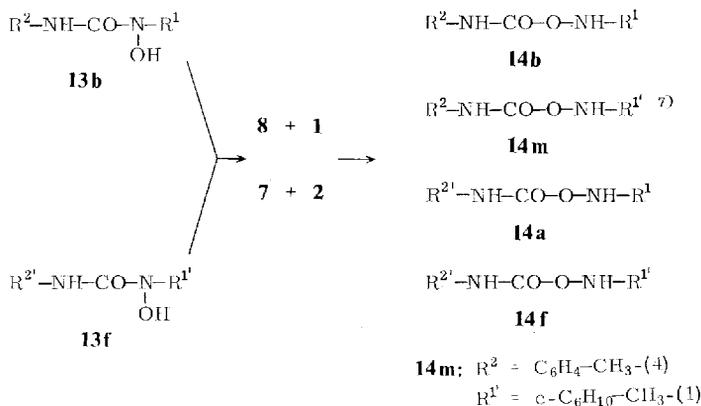
Abb. 1. IR-Spektren von **13a** und **13k** in Tetrachlorkohlenstoff ($5 \cdot 10^{-4}$ M)

⁶⁾ Eine Dissoziation von Hydroxyharnstoffen in der Gasphase wurde bereits nachgewiesen; J. V. Konstantinova, G. S. Shvindlerman, A. F. Vasil'ev und Yu. A. Baskakov, Zh. Org. Khim. (Russ.) **6**, 300 (1970), (Engl.) **6**, 289 (1970) [C. A. **72**, 110743 p (1970)].

b) Das bei der Dissoziation entstehende Isocyanat kann durch *tert*-Butylamin abgefangen werden. Wird **13a** mit *tert*-Butylamin im Überschuß bei Raumtemperatur umgesetzt, so können aus dem Rückstand *N-tert*-Butyl-*N'*-phenylharnstoff (**18**) sowie *N-tert*-Butylhydroxylamin (**1**) isoliert werden. Bei dem Versuch, **13k** in der gleichen Weise umzusetzen, erhält man nur Ausgangsverbindungen. Ein direkter nucleophiler Angriff des Amins dürfte damit auszuschließen sein, da in diesem Fall das sterisch weniger gehinderte **13k** besser reagieren müßte als **13a**. Der Reaktionsverlauf über die Dissoziation erklärt das vorliegende Ergebnis.

In der gleichen Weise kann das Phenylisocyanat (**7**) mit Cyclohexylhydroxylamin (**4**) abgefangen werden. Neben etwas Umlagerungsprodukt **14a** entsteht dann der beständige Hydroxyharnstoff **13j**, der sich zum entsprechenden Carbamoylnitroxid-Radikal oxidieren läßt.

c) In einem Kreuzungsexperiment wurde eine Lösung von **13b** und **13f** in Chloroform eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt oder mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. In dem Reaktionsgemisch konnten die vier Umlagerungsprodukte anhand ihrer Molekülpeaks im Massenspektrum sowie dünnenschichtchromatographisch identifiziert werden. Die umgelagerten Verbindungen **14b** und **14f** ergaben unter denselben Bedingungen keine Kreuzungsprodukte.

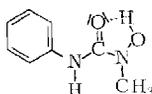


Strukturelle Ursachen der Umlagerung

Der in einer kinetisch gesteuerten Reaktion entstandene *N*-Hydroxyharnstoff **13** ist zu einer reversiblen Dissoziation in die Ausgangskomponenten Isocyanat und Hydroxylamin fähig. Dagegen ist das *O*-Carbamoylhydroxylamin **14** thermodynamisch stabiler als **13**. Die Reversibilität der **13**-Bildung ist offensichtlich dann erfüllt, wenn **13** durch sperrige Alkylgruppen R^1 destabilisiert wird. Wegen der größeren Entfernung des Restes R^1 dürfte **14** zumindest nicht in dem gleichen Maße destabilisiert werden. Einen wichtigen Hinweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung liefert ein Vergleich der IR-Spektren von **13a** ($\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$) und **13k** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) in Tetrachlorkohlenstoff (Abb. 1). Während für **13a** durch eine Bande bei 3560 cm^{-1} eine freie OH-Gruppe angezeigt wird ($\tilde{\nu}_{\text{OD}} = 2600 \text{ cm}^{-1}$ nach Behandeln mit D_2O),

⁷⁾ **13m** wurde nicht dargestellt.

deutet das Fehlen einer Absorption in diesem Bereich und das Auftreten einer breiten Bande um 3020 cm^{-1} auf eine intramolekulare OH-Brücke für **13k**⁸⁾. Daraus läßt sich für **13k** eine annähernd planare *Z*-Konformation erschließen.



13k *Z*-Konformation

Für **13a** würde aber eine *Z*-Konformation zu einer erheblichen sterischen Wechselwirkung zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem Wasserstoffatom an der Carbamoylgruppe führen. Entsprechend den IR-spektroskopischen Befunden liegt **13a** tatsächlich in der *E*-Konformation vor oder in einer solchen, in der die Gruppierung R—NOH gegen den Rest des Moleküls verdrillt ist. Eine derartige energetisch ungünstigere Konformation sollte demnach für die geringere Stabilität von **13a** verantwortlich sein. Dagegen scheint der Phenylrest in **13i** diesen Hydroxyharnstoff nicht entscheidend zu destabilisieren.

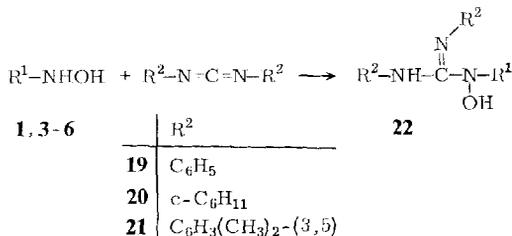
Außerdem läßt sich auch ein Einfluß des Substituenten R² auf die Stabilität von **13** erkennen. Hier wird ganz offensichtlich mit wachsendem Elektronenakzeptor-Charakter von R² die Umlagerung erleichtert.

B. Umwandlung von *N*-Hydroxyguanidinen

Die Darstellung der *N*-Hydroxyguanidine und ihre Umwandlung

N-Hydroxyguanidine **22** finden sich in der Literatur bisher nur mit den Substituenten R¹ = Aryl, R¹ = CH₃ und R¹ = CH(CH₃)₂ beschrieben⁹⁾. Versuche, die entsprechenden *tert*-butylierten Verbindungen (R¹ = C(CH₃)₃) darzustellen, hatten nicht zu den gewünschten Produkten geführt^{9b)}. Wir konnten nun eine Reihe von *N*-Hydroxyguanidinen **22** mit sperrigen Substituenten R¹ durch Umsetzung von Carbodiimiden **19**–**21** mit den Hydroxylaminen **1**, **3** und **4** in *n*-Pentan darstellen, wobei das Hydroxylamin immer im Überschuß vorliegen muß. Die Reaktion gelingt offensichtlich nur, weil die unbeständigen Verbindungen **22** aus *n*-Pentan sofort auskristallisieren.

Die etwas beständigeren Vertreter **22e**–**g** wurden auch in ätherischer Lösung aus **19** und **4**–**6** erhalten.



⁸⁾ Sowjetische Autoren fanden für substituierte *N*-Hydroxy-*N,N'*-diarylharnstoffe des Typs **13i** im IR-Spektrum verdünnter Lösungen ebenfalls eine Bande bei 3530 cm^{-1} , die sie einer freien OH-Gruppe zuordnen; P. I. Svirskaya, Yu. A. Baskakov, A. F. Vasil'ev, P. V. Tibanov und A. I. Strebulova, Zh. Org. Khim. (Russ.) **6**, 292 (1970), (Engl.) **6**, 281 (1970) [C. A. **72**, 110983 s (1970)].

⁹⁾ ^{9a)} M. Busch, G. Blume und E. Pangs, J. Prakt. Chem. **79**, 513 (1909). — ^{9b)} G. Zinner und H. Gross, Chem. Ber. **105**, 1709 (1972). — ^{9c)} C. Belzecki und K. Piotrowska, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **20**, 499 (1972) [C. A. **77**, 114002 x (1972)].

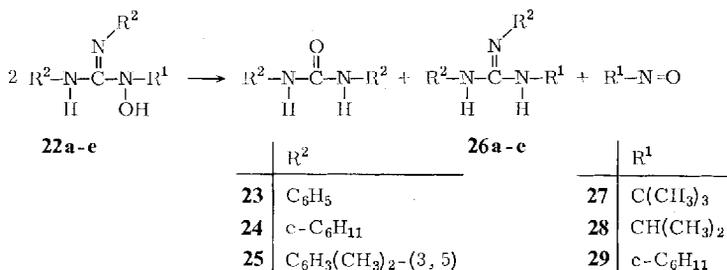
Tab. 2. *N*-Hydroxyguanidine **22** und die Halbwertszeiten von 0.1 M Lösungen in CDCl₃ bei 32°C

	R ¹	R ²	Halbwertszeit
22a	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	5 min
22b	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	3 h
22c	C(CH ₃) ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1 h
22d	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ -(3,5)	5 min
22e	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	3 h
22f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	stabil
22g	CH ₃	C ₆ H ₅	stabil

Die Oxidation der Verbindungen **22** zu den entsprechenden Nitroxid-Radikalen **34**¹⁾ zeigt, daß es sich tatsächlich um *N*-Hydroxyguanidine und nicht um *C*-(Amino-oxy)formamide des Typs **30** handelt. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten des *N*-Hydroxyguanidins **22a** und seines Umlagerungsproduktes **30a** (S. 1888) bekräftigt diese Feststellung. Außerdem findet man für alle *N*-Hydroxyguanidine **22** charakteristische IR-Banden bei 1640–1625 cm⁻¹, die wahrscheinlich auf die C=N-Schwingung zurückzuführen sind, während im Umlagerungsprodukt **30a** diese Absorption nach höheren Wellenzahlen (1655 cm⁻¹) verschoben ist.

Wie die Tab. 2 zeigt, sind in Lösung bei 32°C nur die Verbindungen **22f** und **22g** über längere Zeit stabil. Alle anderen Produkte zersetzten sich in Lösung (z. B. in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. a.) und zwar umso schneller, je größer der Rest R¹ ist. R² = Aryl beschleunigt die Reaktion im Vergleich zu R² = Cyclohexyl.

Als Zersetzungsprodukte von **22a–22e** entstehen die Harnstoffe **23–25**, die Guanidine **26** und die Nitrosoverbindungen **27–29**, bzw. die entsprechenden Oxime, im ungefähren Verhältnis 1:1:1. Die Frage, in welcher der beiden möglichen tautomeren Formen die Guanidine **26** tatsächlich vorliegen, wurde nicht untersucht.

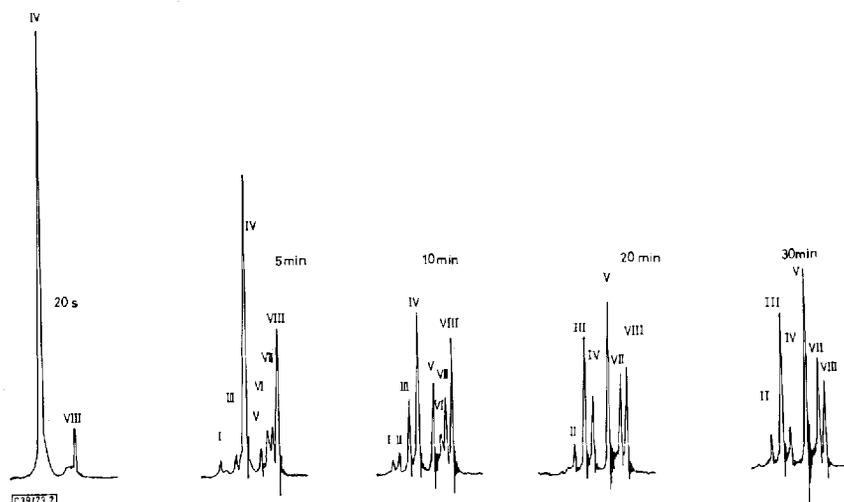


(Substituentenschlüssel siehe Tab. 2; der gleiche Schlüssel gilt für **26a–e**.)

Der Verlauf der Umwandlung von **22a**

Bei der Zersetzung von **22a** in Chloroform oder in Tetrachlorkohlenstoff wurden zusätzlich weitere Produkte erhalten, nämlich das Umlagerungsprodukt **30a**, das

Benzimidazol-Derivat **33**^{1d}) und *tert*-Butylhydroxylamin (**1**). Mit Hilfe der Signale der *tert*-Butylprotonen wurde die Reaktion von **22a** NMR-spektroskopisch verfolgt. Außerdem fällt *N,N'*-Diphenylharnstoff (**23**) aus.



Signal	δ (ppm)	Zuordnung
I	1.55	27 , dimer
II	1.50	33 ^{1d})
III	1.44	26a
IV	1.37	22a
V	1.25	27 , monomer
VI	1.20	31a
VII	1.16	30a
VIII	1.11	1

Abb. 2. NMR-Signale der *tert*-Butylprotonen von **22a** und seinen Zersetzungsprodukten in CDCl_3 bei 32°C

Das NMR-Spektrum von unzersetztem **22a** kann nur bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden. So erhält man bei -30°C für die *tert*-Butylprotonen nur ein einziges Signal bei $\delta = 1.37$ ppm. Bei 32°C tritt praktisch sofort nach Lösen von **22a** ein weiteres Signal bei $\delta = 1.11$ ppm auf, das dem *tert*-Butylhydroxylamin (**1**) entspricht. Nach anfänglichem Wachsen nimmt dieses Signal später wieder ab.

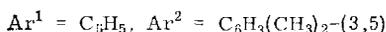
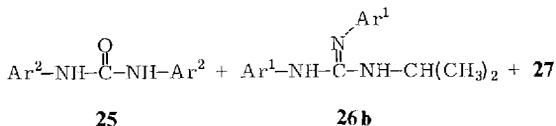
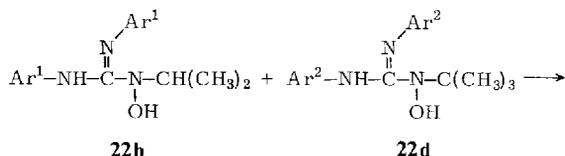
Das Signal bei $\delta = 1.20$ ppm kann nur zwischenzeitlich beobachtet werden. Wir ordnen es dem Additionsprodukt **31a** (aus **22a** und Diphenylcarbodiimid (**19**)) zu.

Durch teilweise Trennung des Reaktionsgemisches sowie durch Vergleichsspektren konnten alle übrigen Signale zugeordnet werden. Die Identifizierung der Produkte erfolgte außerdem durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit authentischen Proben. Das Umlagerungsprodukt **30a**^{9b)} läßt sich nach der Zersetzung von **22a** in Tetrachlorkohlenstoff durch fraktioniertes Fällern mit Petroläther gewinnen. Sein NMR-Spektrum zeigt das Signal der *tert*-Butylprotonen bei $\delta = 1.16$ ppm. Eine Verschiebung um 0.21 ppm gegenüber **22a** zu höherem Feld ist verständlich,

a) Beim Auflösen von **22a** in CDCl_3 kann man als erstes Zersetzungsprodukt das *tert*-Butylhydroxylamin (**1**) NMR-spektroskopisch erkennen.

b) Im IR-Spektrum einer Lösung von **22a** in CCl_4 ist bei $\tilde{\nu} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ die starke Carbodiimid-Bande zu finden, die im Spektrum des entsprechenden KBr-Preßlings fehlt. Dagegen ist im Lösungsmittelspektrum des weniger reaktiven **22b** ($\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$) nur eine sehr schwache Carbodiimid-Bande sichtbar, die bei Temperaturerhöhung allerdings stärker wird.

c) Daß der Reaktionsverlauf von der Dissoziation der Ausgangskomponente **22** abhängt, läßt sich auch durch einen Kreuzungsversuch zeigen. Setzt man nämlich ein Gemisch von **22b** und **22d** bei Raumtemperatur in Chloroform um, so ist wegen der größeren Dissoziationsfähigkeit von **22d** zu erwarten, daß bevorzugt der am Phenylkern substituierte Harnstoff **25** gebildet wird, nicht aber der unsubstituierte Diphenylharnstoff **23**. Dies ist auch der Fall.



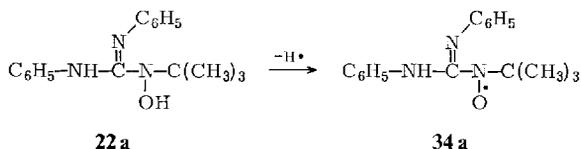
Außerdem wird erwartungsgemäß das Guanidin **26b** gefunden, während das entsprechende, am Phenylkern substituierte Guanidin **26d** nicht nachgewiesen werden kann. Da **22d** zur Dissoziation zur Verfügung steht, ist es vor allem **22b**, welches nach der Addition von Carbodiimid reduziert wird.

Das Anlagerungsprodukt **31a**

Bei der zeitlichen Verfolgung der Umwandlung von **22a** mit Hilfe der NMR-Signale der *tert*-Butylprotonen tritt zwischenzeitlich ein Signal bei $\delta = 1.20 \text{ ppm}$ auf, das im Laufe der Zeit wieder verschwindet. Dieses Signal schreiben wir der Zwischenstufe **31a** zu. Gibt man zu einer bei -30°C bereiteten Lösung von **22a** in CDCl_3 Diphenylcarbodiimid (**19**), so erscheint sofort ein neues Signal bei $\delta = 1.20 \text{ ppm}$. Ein Überschuß von **19** bringt das Signal von **22a** ($\delta = 1.37 \text{ ppm}$) ganz zum Verschwinden, und es tritt bei -30°C neben dem Signal bei $\delta = 1.20 \text{ ppm}$ kein weiteres mehr auf.

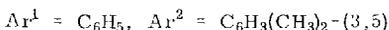
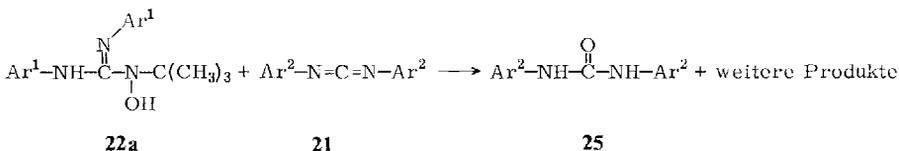
Erwärmt man diese Reaktionslösung auf Raumtemperatur, so werden die Signale der Folgeprodukte **26a** und **33** sichtbar, während der Diphenylharnstoff **23** ausfällt. Außerdem läßt sich ESR-spektroskopisch das Nitroxid **34a** nachweisen. In Ermange-

lung von *tert*-Butylhydroxylamin (**1**) wird hier also noch nicht umgesetztes (oder durch Rückdissoziation von **31a** entstandenes) *N*-Hydroxyguanidin **22a** zum Radikal **34a** oxidiert¹⁰⁾.



Fügt man anschließend zu dem Reaktionsgemisch *tert*-Butylhydroxylamin (**1**) hinzu, so wird dieses von **34a** sofort zum 2-Methyl-2-nitrosopropan (**27**) oxidiert.

In Übereinstimmung mit der Formulierung des Anlagerungsproduktes **31a** bildet sich bei der Einwirkung von Bis(3,5-dimethylphenyl)carbodiimid (**21**) auf **22a** nur der Bis(3,5-dimethylphenyl)harnstoff (**25**) und kein Diphenylharnstoff **23**.



Das Diaziridin-imin **32a**

In der Umwandlungsreaktion von **22a** ist ein Redoxschritt enthalten, wie das Auftreten des Guanidins **26a** und der Nitrosoverbindung **27** zeigt. Wir postulieren daher als Zwischenstufe der Reaktion das Diaziridin-imin **32a**, das wir allerdings nicht direkt nachweisen konnten. Wir konnten aber zeigen, daß nach dem Verfahren von *Quast*^{11b)} dargestellte stabile Trialkyl-diaziridin-imine sowohl **22a** zu **34a** als auch **1** zu **27** zu oxidieren vermögen. Ein weiteres Indiz für das intermediäre Auftreten von **32a** ist der Nachweis des Benzimidazols **33**. *Quast* und Mitarbb.¹¹⁾, die solche Diaziridin-imine untersucht haben, hatten bereits gefunden, daß diese bei geeigneter Substitution in die entsprechenden Benzimidazol-Derivate übergehen können. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß bereits das Additionsprodukt **31a** als Oxidationsmittel fungiert und die Reaktionsprodukte ohne vorherige Bildung von **32a** direkt aus **31a** und *tert*-Butylhydroxylamin (**1**) entstehen.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *H. Quast* und Herrn Diplom-Chemiker *K. H. Ross* für die Überlassung einer authent. Probe des Benzimidazols **33** und für wertvolle Diskussionen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für eine Sachbeihilfe.

¹⁰⁾ Das Nitroxid **34a** kann mit Diphenylcarbodiimid weiterreagieren (siehe Lit.¹¹⁾).

¹¹⁾ ^{11a)} *H. Quast* und *E. Schmitt*, *Angew. Chem.* **82**, 395 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 381 (1970). — ^{11b)} *H. Quast* und *E. Schmitt*, *Chem. Ber.* **103**, 1234 (1970). —

^{11c)} *H. Quast* und *K. H. Ross*, *Chemiedozententagung*, Heidelberg 1972. — ^{11d)} *H. Quast*, persönliche Mitteilung über unveröffentlichte Versuche.

Experimenteller Teil

Darstellung der Hydroxylamine 1—6

N-*tert*-Butylhydroxylamin (1) durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zn/NH₄Cl¹²⁾.

N-(1-Methylcyclohexyl)hydroxylamin (2) aus der Aminoverbindung¹³⁾ durch Oxidation zur Nitroverbindung und anschließende Reduktion mit Zn/NH₄Cl analog der Darstellung von *N*-*tert*-Butylhydroxylamin^{14,12)}. Das Hydroxylamin fängt bereits bei Raumtemp. an zu sublimieren und kann auf diese Weise gereinigt werden. Es wandelt sich leicht in die entsprechende Nitrosoverbindung um. NMR: Methyl $\delta = 1.20$ ppm, Cyclohexyl $\delta = 1.58$ ppm (3:10).

N-Isopropylhydroxylamin (3) durch Reduktion der Nitroverbindung mit Aluminium-amalgam¹⁵⁾.

N-Cyclohexylhydroxylamin (4) aus dem Amin durch Oxidation mit Benzoylperoxid¹⁶⁾.

N-Methylhydroxylamin (5) ist in Form seines Hydrochlorids käuflich.

N-Phenylhydroxylamin (6) aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Zn/NH₄Cl¹⁷⁾.

Darstellung von *N*-Hydroxyharnstoffen 13

0.05 mol des Hydroxylamins 1—6 in etwa 100 ml getrocknetem Äther werden unter Rühren mit 0.05 mol Isocyanat 7—12 versetzt. Nach etwa 1 h wird der Äther abgezogen, der Rückstand mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Dann löst man den Rückstand in verd. Natronlauge und fällt mit verd. Salzsäure. Die Produkte werden bei 40°C/0.1 Torr 24 h getrocknet (Tab. 3).

Tab. 3. *N*-Hydroxyharnstoffe 13

- <i>N</i> -hydroxyharnstoff	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
			C	H	N
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -phenyl- (13a)	85°C (92)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ (208.3)	Ber. 63.44 Gef. 63.56	7.74 7.76	13.45 13.43
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> - <i>p</i> -tolyl- (13b)	118°C (93)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ (222.3)	Ber. 64.84 Gef. 64.87	8.16 8.10	12.60 12.45
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -(1-naphthyl)- (13c)	102°C (78)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ (258.3)	Ber. 69.74 Gef. 69.17	7.02 6.99	10.85 10.49
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -cyclohexyl- (13d)	111—112°C (91)	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (214.3)	Ber. 61.65 Gef. 61.78	10.35 10.48	13.07 12.98
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> -methyl- (13e)	85°C (79)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂ (146.2)	Ber. 49.30 Gef. 49.76	9.65 9.60	19.17 18.93
<i>N</i> -(1-Methylcyclohexyl)- <i>N'</i> -phenyl- (13f)	subl. 150°C (92)	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 67.80	8.12 8.21	
<i>N</i> -Isopropyl- <i>N'</i> -phenyl- (13g)	125—127°C ^{a)} (85)				
<i>N</i> -Isopropyl- <i>N'</i> -cyclohexyl- (13i)	123—125°C ^{b)} (80)	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (200.3)	Ber. 59.97 Gef. 59.53	10.07 9.91	13.99 13.73
<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> -phenyl- (13j)	150—152°C ^{c)} (93)				
<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -phenyl- (13k)	96—98°C ^{d)} (91)				
<i>N,N'</i> -Diphenyl- (13l)	125°C ^{e)} (79)				

^{a)} Lit.¹⁶⁾ Schmp. 115°C (Zers.). ^{b)} Aus Äthanol. ^{c)} Lit.¹⁶⁾ Schmp. 156—157°C. ^{d)} Lit.^{3a)} Schmp. 84—93°C. ^{e)} Lit.^{3b)} Schmp. 120—121°C.

¹²⁾ O. Exner und B. Kakač, Coll. Czech. Chem. Commun. **28**, 1656 (1963).

¹³⁾ W. Haaf, Chem. Ber. **96**, 3359 (1963).

¹⁴⁾ N. Kornblum und R. J. Clutter, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4494 (1954).

¹⁵⁾ P. A. S. Smith, H. R. Alul und R. L. Baumgarten, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1139 (1964).

¹⁶⁾ G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) **296**, 420 (1963).

¹⁷⁾ G. E. Utzinger, Liebigs Ann. Chem. **556**, 50 (1944).

Darstellung der *O*-Carbamoylhydroxylamine 14

Die *O*-Carbamoylhydroxylamine **14** (Tab. 4) werden in Chloroform durch Umlagerung der *N*-Hydroxyharnstoffe **13** hergestellt. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Petroläther oder aus Petroläther/Benzol umkristallisiert.

Bei der Umsetzung von *o*-Isocyanatobenzonitril (**12**) mit *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (**1**) konnte der Hydroxyharnstoff **13h** nicht gefaßt werden, es entstand sofort das Produkt **14h**.

Tab. 4. *O*-Carbamoylhydroxylamine **14**

-hydroxylamin	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			Reaktions- Bedingungen
			C	H	N	
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(phenyl- carbamoyl)- (14a)	66°C (100)	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ (208.3)	Ber. 63.44 Gef. 62.84	7.74 7.91	13.45 13.25	60°C/30 min
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(<i>p</i> -tolyl- carbamoyl)- (14b)	95°C (92)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ (222.3)	Ber. 64.84 Gef. 64.47	8.16 7.96	12.60 13.11	60°C/30 min
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(1-naphthyl- carbamoyl)- (14c)	110°C (100)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ (258.3)	Ber. 69.74 Gef. 69.12	7.02 7.13	10.85 11.03	60°C/10 min
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(cyclohexyl- carbamoyl)- (14d)	74°C (98)	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (214.3)	Ber. 61.65 Gef. 62.84	10.35 10.18	13.07 12.92	60°C/60 min
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(methyl- carbamoyl)- (14e)	95°C (60)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂ (146.2)	Ber. 49.30 Gef. 49.36	9.65 9.63	19.17 19.04	60°C/5 h
<i>N</i> -(1-Methylcyclohexyl)- <i>O</i> -(phenylcarbamoyl)- (14f)	89°C (95)	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (248.3)	Ber. 67.71 Gef. 68.33	8.12 7.99	11.28 11.48	60°C/30 min
<i>N</i> -Isopropyl- <i>O</i> -(phenyl- carbamoyl)- (14g)	a)					
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(2-cyan- phenylcarbamoyl)- (14h)	77°C (98)	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₂ (233.3)	Ber. 61.78 Gef. 61.34	6.48 6.57	18.02 18.14	

a) Nicht rein isoliert, entsteht beim Erhitzen in Benzol auf 80°C zusammen mit Diphenylharustoff und anderen Zersetzungsprodukten. IR: $\bar{\nu}$ = 1720 cm⁻¹; NMR: δ CH₃ = 1.06 ppm (d) in CDCl₃.

Darstellung der Additionsprodukte 15—17

13a bzw. **14a** werden bei Raumtemp. in trockenem Äther unter Zusatz von überschüss. Isocyanat **7** bzw. **8** gerührt. Die Reaktionsprodukte fallen aus. Sie werden aus einer Mischung von Chloroform/Benzol/Petroläther umkristallisiert (Tab. 5).

Tab. 5. Additionsprodukte 15—17

-hydroxylamin	erhalten aus	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				C	H	N
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> , <i>O</i> -bis- (phenylcarbamoyl)- (15)	13a + 7 14a + 7	143°C (87 bzw. 46)	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₃ (327.4)	Ber. 66.03 Gef. 65.82	6.47 6.60	12.84 12.64
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -(phenyl- carbamoyl)- <i>O</i> -(<i>p</i> -tolyl- carbamoyl)- (16)	13a + 8	146°C (69)	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₃ (341.4)	Ber. 66.84 Gef. 66.73	6.79 6.24	12.31 12.41
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>O</i> -(phenyl- carbamoyl)- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolyl- carbamoyl)- (17)	14a + 8	149°C (43)	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₃ (341.4)	Ber. 66.84 Gef. 66.65	6.79 6.80	12.31 12.22

Abfang- und Kreuzungsversuche mit *N*-Hydroxyharnstoffen

Umsetzung von **13a** mit *tert*-Butylamin: Man löst 0.1 mol **13a** in Chloroform und gibt eine äquimolare Menge *tert*-Butylamin unter Rühren hinzu. Nach weiterem 1stdg. Rühren unter Feuchtigkeitsausschluß wird das Lösungsmittel abgezogen, das entstandene Hydroxylamin **1** bei 40°C/1 Torr absublimiert und NMR-spektroskopisch identifiziert (δ = 1.11 ppm in

CDCl₃). Der Rückstand wird mit Hilfe einer authent. Vergleichssubstanz¹⁸⁾, die aus *tert*-Butylamin und Phenylisocyanat hergestellt wurde, IR-spektroskopisch als *N-tert*-Butyl-*N'*-phenylharnstoff (**18**; Schmp. 149°C) identifiziert.

Umsetzung von 13a mit N-Cyclohexylhydroxylamin (4): Äquimolare Mengen der beiden Komponenten werden in Chloroform 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand massenspektrometrisch und dünn-schichtchromatographisch untersucht. Im MS werden die Produkte **13j** und **14a** anhand ihrer Molekülpeaks bei *m/e* = 234 und 208 identifiziert. Dünnschichtchromatographisch gelang der Nachweis mit Hilfe der *R_F*-Werte und deren Vergleich mit *R_F* von authent. Proben: **13j** (*R_F* 0.38), **14a** (*R_F* 0.55) mit Essigester/Petroläther (1:2.5) als Laufmittel.

Umsetzung von 13b und 13f: Äquimolare Mengen von **13b** und **13f** werden in Chloroform unter Feuchtigkeitsausschluß 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Endprodukte wurden wie vorstehend identifiziert. Die gleichen Produkte bildeten sich auch, wenn die Lösung mehrere h bei Raumtemp. gehalten wurde.

	<i>m/e</i>	<i>R_F</i> -Wert
14a	208	0.55
14b	222	0.68
14f	248	0.78
14m ¹⁹⁾	262	0.41

Darstellung der *N*-Hydroxyguanidine **22** (Tab. 6)

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff durchzuführen.

a) Zur Lösung von 10 mmol des entsprechenden Hydroxylamins **4–6** in 30 ml Äther gibt man unter Rühren langsam eine Lösung von 9 mmol Diphenylcarbodiimid (**19**) in 50 ml Äther. Sollte sich die Reaktionslösung violett färben, so muß die Zugabe sofort unterbrochen werden. Die violette Färbung verschwindet beim Hinzufügen einer Spatelspitze von Hydroxylamin. Nach einigen Minuten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Umkristallisiert wird aus Benzol/Petroläther, wobei die Lösung nicht über 30°C erwärmt werden sollte.

Tab. 6. *N*-Hydroxyguanidine **22**

-3-hydroxyguanidin	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			$\bar{\nu}$ CN (cm ⁻¹)	Darstellungs- weise
			C	H	N		
3- <i>tert</i> -Butyl-1,2-diphenyl- (22a)	87°C (70)	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O (283.4)	Ber. 72.05 Gef. 72.10	7.47 7.63	14.83 14.72	1635	b
3-Isopropyl-1,2-diphenyl- (22b)	109°C (63)	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O (269.3)	Ber. 71.34 Gef. 70.41	7.10 7.29	15.60 15.81	1625	b
3- <i>tert</i> -Butyl-1,2-dicyclo- hexyl- (22c)	91°C (57)	C ₁₇ H ₃₃ N ₃ O (295.5)	Ber. 69.10 Gef. 69.56	11.26 11.22	14.22 13.97	1635	b
3- <i>tert</i> -Butyl-1,2-bis(3,5-di- methylphenyl)- (22d)	subl. ab 145°C (49)	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O (339.5)	Ber. 74.30 Gef. 73.21	8.61 8.80	12.38 11.95	1625	b
3-Cyclohexyl-1,2-diphenyl- (22e)	121°C (70)	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O (309.4)	Ber. 73.75 Gef. 72.77	7.49 8.04	13.58 13.27	1630	a, b
1,2,3-Triphenyl- (22f)	134°C (Lit. 133°C) (80)					1630	a
3-Methyl-1,2-diphenyl- (22g)	188°C*) (75)	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O·HCl (277.8)	Ber. 60.54 Gef. 59.80	5.80 5.96	15.12 14.11	1640	a

*) Als Hydrochlorid.

18) R. H. Cragg, M. F. Lappert und B. P. Tilley, J. Chem. Soc. **1964**, 2108.

19) In diesem Fall stand Vergleichssubstanz nicht zur Verfügung.

b) Zur Suspension von 10 mmol des Hydroxylamins (**1**, **3**, **4**) in 30 ml getrocknetem *n*-Pentan gibt man unter kräftigem Rühren in 5 min eine Suspension von 9 mmol Carbodiimid **19**–**21**²⁰⁾, ebenfalls in getrocknetem *n*-Pentan. Auch hier muß darauf geachtet werden, daß sich die Lösung nicht violett färbt. Das gewünschte Produkt fällt während der Reaktion aus und wird nach beendeter Zugabe des Carbodiimids unter Stickstoff abgesaugt und bei 0.1 Torr im Exsikkator getrocknet. Die Produkte fallen meist analysenrein an. Die stabileren Derivate können sonst wie unter a) gereinigt werden.

Umwandlung der *N*-Hydroxyguanidine

Die *N*-Hydroxyguanidine **22** werden in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff einige h unter Rückfluß erhitzt. Danach darf bei der Behandlung einer Probe mit PbO₂ kein violettes Nitroxid **34** mehr entstehen. In Tetrachlorkohlenstoff läßt sich der Grad der Umwandlung leicht NMR-spektroskopisch bestimmen. Die Umwandlung erfolgt auch bereits bei niedrigen Temperaturen (vgl. Tab. 2).

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus 22a: Nach der Reaktion wird der *N,N'*-Diphenylharnstoff (**23**) abfiltriert und gut mit Chloroform gewaschen. Das Chloroform wird zusammen mit dem Filtrat zur Trockne eingedampft, wobei gleichzeitig 2-Methyl-2-nitrosopropan (**27**) abgezogen wird. *tert*-Butylhydroxylamin (**1**) wird durch Sublimation i. Hochvak. abgetrennt. Den Rückstand löst man in Tetrachlorkohlenstoff und bestimmt mit Hilfe des NMR-Spektrums die Zusammensetzung des Gemisches. Beim vorsichtigen fraktionierenden Fällen mit Petroläther erhält man zunächst das Umlagerungsprodukt **30a**, danach das Guanidin **26a**. Der Stand der Fällung kann NMR-spektroskopisch nach Eindampfen und erneutem Lösen in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt werden. **26a** wird IR-spektroskopisch mit Hilfe von Vergleichssubstanz (Tab. 7) identifiziert.

30a: Ausb. 5%, Schmp. 103°C aus Äthanol/Wasser (Lit.^{9b)} 104°C). — NMR: *tert*-Butyl δ = 1.16 ppm; IR: $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1655 cm⁻¹.

C₁₇H₂₁N₃O (283.4) Ber. C 72.05 H 7.47 N 14.83 Gef. C 71.86 H 7.26 N 14.91

Trennung des Reaktionsgemisches aus 22a durch Dünnschichtchromatographie: Nach Abtrennung von *N,N'*-Diphenylharnstoff (**23**) und von 2-Methyl-2-nitrosopropan (**27**) werden die *R_F*-Werte der Komponenten im Reaktionsgemisch dünn-schichtchromatographisch bestimmt und mit denen authent. Substanzen verglichen; als Laufmittel dient Tetrachlorkohlenstoff: Essigester: Methanol (3:1:1): **33**^{11d)} *R_F* = 0.75, **26a** *R_F* = 0.23, **30a** *R_F* = 0.88, **1** *R_F* = 0.15.

Aufarbeitung der Reaktionsgemische 22b–e: In allen Fällen wird zunächst der Harnstoff abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Bei **22c** und **22d** geht damit gleichzeitig das 2-Methyl-2-nitrosopropan (**27**) über, bei **22b** und **22e** müssen die entstandenen Oxime durch Sublimation (5 Torr) abgetrennt werden. Die zurückbleibenden Guanidine **26b–e** werden aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert.

Darstellung der Guanidine 26

Zu dem in Äther gelösten Amin wird langsam etwas weniger als die äquimolare Menge des entsprechenden Carbodiimids gegeben. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 90 und 100%. Das *N-tert*-Butyl-*N',N''*-dicyclohexylguanidin (**26c**) wird besser analog dem *N,N',N''*-Tri-*tert*-butylguanidin^{11b)} aus seinem Perchlorat hergestellt und durch Destillation gereinigt.

²⁰⁾ Dicyclohexylcarbodiimid ist im Handel erhältlich. Die Diarylcarbodiimide wurden aus den entsprechenden Isocyanaten hergestellt; Org. Syn. **43**, 31 und 73.

Tab. 7. Guanidine **26**

-guanidin	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen		
			C	H	N
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> , <i>N''</i> -diphenyl- (26a)	98—99°C	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ (267.4)	Ber. 76.37 Gef. 76.06	7.92 7.89	15.72 16.08
<i>N</i> -Isopropyl- <i>N'</i> , <i>N''</i> -diphenyl- (26b)	113—115°C	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ (253.3)	Ber. 75.85 Gef. 76.31	7.56 7.61	16.59 16.33
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> , <i>N''</i> -dicyclohexyl- (26c)	a)	C ₁₇ H ₃₃ N ₃ (279.5)	Ber. 73.06 Gef. 72.97	11.90 12.01	15.04 15.04
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N'</i> , <i>N''</i> -bis-(3,5-dimethylphenyl)- (26d)	129—130°C	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ (323.5)	Ber. 77.97 Gef. 77.97	9.04 9.04	12.99 12.94
<i>N</i> -Cyclohexyl- <i>N'</i> , <i>N''</i> -diphenyl- (26e)	143°C	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ (293.4)	Ber. 77.77 Gef. 77.56	7.90 7.96	14.32 14.36

a) Sdp. 106°C/0.05 Torr.

Kreuzungsversuch zwischen **22b** und **22d**

22b und **22d** werden in äquimolaren Mengen in Chloroform bei Raumtemp. unter Stickstoff miteinander umgesetzt. Der ausgefallene Harnstoff **25** wird IR-spektroskopisch identifiziert. Durch DC läßt sich nachweisen, daß nur das Guanidin **26b** mit R_F -Wert 0.13 in Dioxan/CCl₄/Methanol (1:1:1) entsteht.

Umwandlung des Umlagerungsproduktes **30a**

30a wird 1 d im NMR-Röhrchen in CDCl₃ bei 60°C gehalten. Der abgeschiedene *N*,*N'*-Diphenylharnstoff (**23**) wird IR-spektroskopisch nachgewiesen. Im NMR-Spektrum sind die Signale der *tert*-Butylprotonen für das Guanidin **26a** bei $\delta = 1.44$ ppm und für das monomere 2-Methyl-2-nitrosopropan (**27**) bei $\delta = 1.25$ ppm zu erkennen.

Umsetzung von **22a** mit Diphenylcarbodiimid (**19**)

Im NMR-Röhrchen wird **22a** in CDCl₃ gelöst und ein geringer Überschuß an Carbodiimid **19** dazugegeben. *N*,*N'*-Diphenylharnstoff (**23**) fällt aus. Im NMR-Spektrum erhält man im aliphatischen Bereich die Signale der *tert*-Butylprotonen von **33**^{11d)} ($\delta = 1.50$ ppm), **26a** ($\delta = 1.44$ ppm) und **30a** ($\delta = 1.16$ ppm). Zwei weitere Signale bei $\delta = 1.08$ ppm und bei $\delta = 1.61$ ppm konnten nicht zugeordnet werden. Sie entstehen aber auch, wenn man das Guanidin **26a** mit Diphenylcarbodiimid (**19**) umsetzt.

[39/73]