

## Synthesen, Struktur und Eigenschaften von *N*-(Alkoxy-methylen)carbamidsäureestern

Rudolf Allmann\*<sup>a</sup>, Magda Krestel<sup>a</sup>, Rainer Kupfer<sup>b</sup>  
und Ernst-Ulrich Würthwein\*<sup>b</sup>

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg<sup>a</sup>,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>b</sup>,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 30. Januar 1986

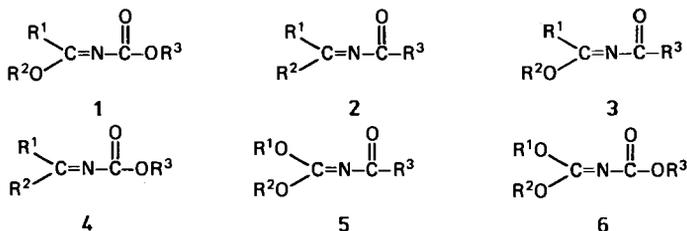
*N*-(Alkoxy-methylen)carbamidsäureester **1** können durch Umsetzung der Imidsäureester-hydrochloride **7** oder der Imidsäureester **8** mit Chlorameisensäureestern **9** in Gegenwart von Aminbasen in meist guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden (zwei optimierte Syntheseverfahren, 10 Beispiele). Schonende Hydrolyse der Verbindungen **1** ergibt die *N*-Acylcarbamidsäureester **10**. — Die Röntgenstrukturanalyse des Derivates **1dbc** zeigt ein planares RO–RC=N–C-Molekülgerüst mit *exo*-ständiger *s-cis*-orientierter Ethoxygruppe; die Carboxylgruppe steht annähernd senkrecht auf dieser Ebene. — Mit Hilfe quantenmechanischer ab-initio-Berechnungen (3-21 G//3-21 G) wurden Strukturen und Energien der Modellverbindungen **11** bestimmt und deren Rotationsbarriere um die amidische  $\text{>C=N-CO}_2\text{R}$ -Bindung abgeschätzt (ca. 5 kcal/mol). Im Vergleich mit *N*-Formylcarbamidsäure (**12**) (Modell für **10**) besitzen die Verbindungen **11** eine um ca. 20 kcal/mol höhere Grundzustandsenergie. — IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Lösungen von **1** werden diskutiert.

### Syntheses, Structures, and Properties of *N*-(Alkoxy-methylene)carbamates

*N*-(Alkoxy-methylene)carbamates **1** are synthesized from the imidate hydrochlorides **7** or from the imidates **8** and formates **9** in the presence of amine bases in mostly satisfactory yields (two optimized procedures, 10 examples). — An X-ray analysis of the derivative **1dbc** shows an almost planar EtO–RC=N–C skeleton with an *exo-s-cis*-ethoxy function; the carboxylic group is nearly perpendicular to that plane. — Quantum mechanical ab initio optimizations (3-21 G//3-21 G) were performed for nine conformations of the model substances **11**; the calculated rotational barrier around the amide type  $\text{>C=N-CO}_2\text{R}$  bond is estimated to be ca. 5 kcal/mol. The ground state energy of the conformers of **11** is ca. 20 kcal/mol higher than that of the model for **10**, *N*-formylcarbamic acid (**12**). — IR, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR data for solutions of **1** are discussed.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie und Stereochemie des zweifach koordinierten Stickstoffatoms studieren wir systematisch neutrale Verbindungen mit dem zentralen Molekülgerüst  $\text{>C=N-C=O}$  und versuchen, durch röntgenographische, spektroskopische und quantenmechanische Methoden Konformation und Konfiguration dieser Verbindungen zu ermitteln und in bezug zu ihrer chemischen Reaktivität zu stellen. In diesem Bericht teilen wir unsere Ergebnisse zur Synthese und Stereochemie der Klasse der *N*-(Alkoxy-methylen)carbamidsäureester **1** (*N*-(Alkoxy-carbonyl)imidsäureester) mit; methodisch ähnliche

Studien über *N*-Methylencarbonsäureamide **2** und *N*-Acylimidsäureester **3** haben wir in früheren Arbeiten<sup>1,2)</sup> beschrieben. Analoge Studien zu *N*-Methylencarbamidsäureestern **4**, zu den zu **1** isomeren *N*-(Dialkoxy-methylen)carbonsäureamiden **5** und zu den *N*-(Dialkoxy-methylen)carbamidsäureestern **6** sind in Vorbereitung<sup>3)</sup>.



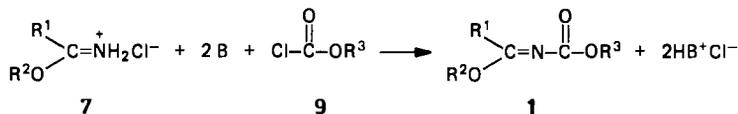
Im Hinblick auf die Stereochemie der Substanzklassen **1–6** gilt unser besonderes Interesse dem Substituenteneinfluß der zunehmenden Anzahl der Alkoxygruppen auf die Struktur der Verbindungen. Darüber hinaus sind diese Verbindungen (vor allem **3** und **4**) wichtige Grundkörper für zahllose heterocyclische Verbindungen<sup>4–8)</sup>. Wir setzen sie erfolgreich mit Alkylierungsreagentien zu den hochreaktiven, polyfunktionellen Polyalkoxy-2-azapropenylium-Salzen um, die ihrerseits stereochemisch und synthetisch viel Neuartiges bieten<sup>9–11)</sup>.

*Wheeler et al.*<sup>12)</sup> berichten über die ersten Derivate von **1**, die sie durch Umsetzung von Benzimid säure-methylester mit Chlorameisensäure-ethylester (Molverhältnis 2:1) erhielten; dabei wird ein mol des Esters als Base zur Bindung des bei der Acylierung freiwerdenden Chlorwasserstoffs verbraucht. Bessere Ausbeuten und einfachere Abtrennung der Produkte sind möglich, wenn sterisch anspruchsvolle Hilfsbasen (z. B. 2,4,6-Trimethylpyridin) verwendet werden<sup>7,8)</sup>. Ein alternatives Darstellungsverfahren besteht in der säurekatalysierten Kondensation von Orthoestern mit Urethan, das von *Gompper et al.* eingeführt wurde<sup>4,13)</sup>. In geringen Ausbeuten entstehen die Verbindungen **1** bei der Palladium-katalysierten Reaktion von Allylethern mit Azidoformaten<sup>14)</sup>.

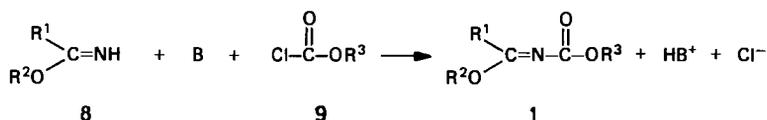
Wir synthetisierten die Verbindungen **1bab**, **1bac**, **1cbb**, **1cbc** und **1dcc** durch Umsetzung der Imidsäureester-hydrochloride **7**<sup>15)</sup> mit zwei Moläquivalenten Base (2,4,6-Trimethylpyridin; für **1bab** Dicyclohexylethylamin<sup>16)</sup>) und einem Moläquivalent Chlorameisensäureester **9**; dabei wird der zu acylierende Imidsäureester **8** in situ freigesetzt und die umständliche, oft mit Verlusten verbundene Isolierung der Verbindungen **8** umgangen. Die Synthese der Produkte **1dab**, **1dba**, **1dbb**, **1dbc** und **1dca** (Tab. 1) orientiert sich im wesentlichen an der von *Soto et al.* angegebenen Vorschrift<sup>7,8)</sup>, nach der Benzimid säure-alkylester **8da–c** mit überschüssigem Chlorameisensäureester **9** und überschüssiger Base (2,4,6-Trimethylpyridin) umgesetzt werden; zur Herstellung der Feststoffe **1dbc** und **1dcc** sind äquimolare Mengen der Reaktionspartner günstiger. Für die literaturbekannte Substanz **1abb**<sup>13)</sup> ist die Urethan-Methode beiden Imidsäureverfahren deutlich überlegen<sup>4)</sup>.

Grundsätzlich erscheinen beide Imidsäure-Verfahren für die in Tab. 1 aufgeführten Substanzen geeignet; im Exp. Teil ist die jeweils beste Methode angegeben.

Die Alkylierung mit Oxonium-Salz erfolgt bei den Verbindungen **1** am Sauerstoffatom der Carboxylgruppe und ergibt somit 1,1,3-Trialkoxy-2-azapropenylium-Salze<sup>11)</sup>, über deren Struktur und Synthese wir gesondert berichten werden<sup>3,17)</sup>.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
7ab	Me	Et	9b	Et	1bab	<i>i</i> Pr	Me	Et
ba	<i>i</i> Pr	Me	c	Ph	bac	<i>i</i> Pr	Me	Ph
cb	<i>t</i> Bu	Et			cbb	<i>t</i> Bu	Et	Et
da	Ph	Me			cbc	<i>t</i> Bu	Et	Ph
dc	Ph	<i>i</i> Pr			dcc	Ph	<i>i</i> Pr	Ph



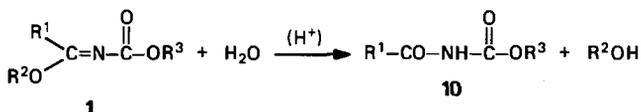
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
8da	Ph	Me	9a	Me	1dab	Ph	Me	Et
db	Ph	Et	b	Et	dba	Ph	Et	Me
dc	Ph	<i>i</i> Pr	c	Ph	dbb	Ph	Et	Et
					dbc	Ph	Et	Ph
					dca	Ph	<i>i</i> Pr	Me

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 1. Literaturvergleichsdaten finden sich im Exp. Teil

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	%	Sdp (°C/Torr) Schmp. (°C)	IR (CCl <sub>4</sub> ) (cm <sup>-1</sup> )	<sup>13</sup> C-NMR CN, CO (ppm)
1abb	Me	Et	Et	53	85/17	1675 1715	161.26 167.30
bab	<i>i</i> Pr	Me	Et	52	77–80/14	1670 1710	161.10 172.31
bac	<i>i</i> Pr	Me	Ph	41	80–82/0.5	1670 1725, 35	159.38 173.64
cbb	<i>t</i> Bu	Et	Et	21	93–97/14	1675 1705	159.96 167.94
cbc	<i>t</i> Bu	Et	Ph	83	96–102/0.7	1675 1725	157.68 168.81
dab	Ph	Me	Et	66	82–85/0.05	1675 1715	160.83 163.04
dba	Ph	Et	Me	86	95–96/0.1	1670 1720	161.32 162.50
dbb	Ph	Et	Et	94	85–89/0.05	1670 1720 <sup>a)</sup>	160.83 162.50
dbc	Ph	Et	Ph	75	145–165/0.2 <sup>b)</sup>	1660 1745	159.56 164.26
dca	Ph	<i>i</i> Pr	Me	79	75/0.1	1660 1715	161.20 161.87
dcc	Ph	<i>i</i> Pr	Ph	78	86	1665 1740	158.99 163.04

<sup>a)</sup> H.-B. Baccar, R. Mathis, A. Secches, J. Barrans und F. Mathis, J. Mol. Struct. 7, 369 (1971). – <sup>b)</sup> Schmp. 60°C (Petrolether).

Schonende Hydrolyse der Verbindungen **1** (Beispiel **1bac**: Raumtemperatur, wenig Säure, vgl. Exp. Teil) ergibt die *N*-Acylcarbamidsäureester **10** (vgl. auch<sup>12)</sup>; offensichtlich reagiert also die C=N-Doppelbindung bevorzugt mit dem Nucleophil Wasser, wobei die Esterfunktion erhalten bleibt. Aus der Sicht der synthetisch vielseitigen Moleküle **10**<sup>18)</sup> sind die Verbindungen **1** deren aktivierte Derivate, die auf Grund ihrer größeren Anwendungsbreite bzw. wegen der möglicherweise noch mildereren Reaktionsbedingungen besonderes synthetisches Interesse besitzen sollten.



### Kristallstruktur von *N*-(Ethoxyphenylmethylen)carbamidsäure-phenylester (**1dbc**)

Zur Sicherstellung der Konfiguration und zur Bestimmung der Kristallkonformation wurde das gut kristallisierende Derivat **1dbc** röntgenographisch untersucht.

Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot<sup>19)</sup> der Kristallstruktur von **1dbc**. Der *N*-(Ethoxyphenylmethylen)-Teil des Moleküls entspricht dem des von uns früher untersuchten *N*-Benzoylbenzimidensäure-ethylesters **3a** ( $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Et}$ )<sup>2)</sup>; im folgenden werden daher die Strukturparameter dieser beiden Verbindungen gegenübergestellt. Abb. 1, bei der der *N*-(Ethoxyphenylmethylen)-Teil des Moleküls in der Zeichenebene wiedergegeben ist, legt es nahe, zur Beschreibung der Konstitution und Konformation die zentrale C–N–C-Einheit als 2-Azaallyl-Struktur zu bezeichnen. Wie bei **3a** findet man auch hier die räumlich anspruchsvolle Phenylgruppe C21–C26 in der *endo*-Position, wobei ihre Ebene gegen die C–N–C-Ebene um 36,6° verdreht ist (bei **3a** –21,6°, d. h. im entgegengesetzten Drehsinn). Die Ethoxygruppe in der *exo*-Position zeigt wiederum ganz charakteristisch die *s-cis*-Konformation bezüglich der C2–O2-Bindung, die auch bei **3a** festgestellt wurde. Quantenmechanische Berechnungen (s. u.) zeigen, daß eine solche Einstellung am energieärmsten ist. Der Ester Teil des Moleküls (*s-cis*-Form bezüglich C1–O3) ist weitgehend planar (O1–C1–O3–C11 = 4,2°); er fällt durch seine starke Verdrehung zum C–N–C-Teil mit –109,8° auf; die Carbonylfunktion befindet sich also in der Nähe der orthogonalen Position geringfügig auf der *exo*-Seite. Der Phenylring C11–C16 liegt fast parallel zur zentralen C–N–C-Einheit.

Der zentrale C–N–C-Winkel beträgt 122,8° und entspricht damit fast dem idealen sp<sup>2</sup>-Winkel; für **3a** waren 131,0° gemessen worden, ein Wert, der mit einem höheren *s*-Anteil an der Stickstoff-Hybridisierung gedeutet wurde. Die zentralen Bindungslängen von **1dbc** und **3a** sind innerhalb der Fehlergrenze weitgehend gleich: O1–C1–N–C2 für **1dbc**: 1,189, 1,381 und 1,274 Å (für **3a**: 1,212, 1,380 und 1,262 Å) und deuten trotz der beträchtlichen Bindungs- und Torsionswinkelunterschiede auf ähnliche Bindungsverhältnisse im Zentralteil des Moleküls hin.

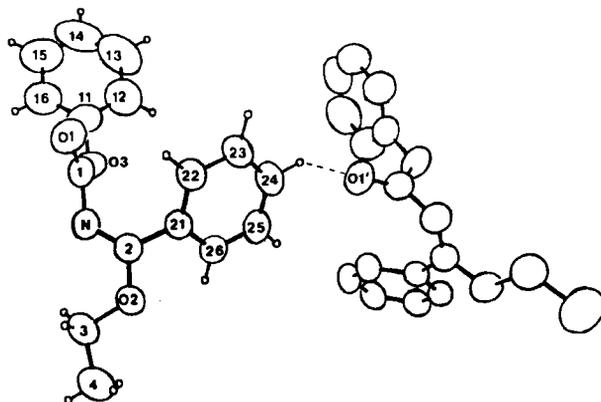


Abb. 1. Molekülgestalt (ORTEP-Plot) von **1dbc** ( $C_{16}H_{15}NO_3$ ) mit der verwendeten Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, außer für H)

Tab. 2. Abstände und Winkel für **1dbc**

a) Atomabstände in Å (2. Wert: längenkorrigiert, riding model).

O1-C1	1.189(3)	1.214	C-H 0.88-1.07		C2 -C21	1.484(3)	1.488	
O2-C2	1.332(2)	1.347	Mittel C-H 0.98		C21-C22	1.388(3)	1.397	
O2-C3	1.463(3)	1.475	C11-C12	1.361(5)	1.394	C22-C23	1.375(3)	1.383
O3-C1	1.357(3)	1.375	C12-C13	1.399(5)	1.426	C23-C24	1.377(3)	1.378
O3-C11	1.412(3)	1.414	C13-C14	1.354(7)	1.356	C24-C25	1.376(3)	1.378
N -C1	1.381(3)	1.384	C14-C15	1.348(7)	1.352	C25-C26	1.378(3)	1.386
N -C2	1.274(3)	1.282	C15-C16	1.410(5)	1.438	C26-C21	1.390(3)	1.395
C3-C4	1.483(6)	1.535	C16-C11	1.360(4)	1.385			

b) Bindungswinkel in °.

C2-O2-C3	117.4(5)	O3 -C11-C12	117.3(4)	C2 -C21-C22	121.2(5)
C1-O3-C11	117.3(4)	O3 -C11-C16	119.2(4)	C2 -C21-C26	119.8(5)
C1-N -C2	122.8(4)				
O1-C1-N	126.3(4)	C12-C11-C16	123.4(4)	C22-C21-C26	119.0(5)
O1-C1-O3	123.8(4)	C11-C12-C13	117.8(5)	C21-C22-C23	120.6(5)
N -C1-O3	109.7(4)	C12-C13-C14	119.5(5)	C22-C23-C24	120.0(5)
O2-C2-N	120.6(5)	C13-C14-C15	122.5(5)	C23-C24-C25	119.9(6)
O2-C2-C21	112.0(5)	C14-C15-C16	119.1(5)	C24-C25-C26	120.6(6)
N -C2-C21	127.5(5)	C11-C16-C15	117.8(4)	C21-C26-C25	119.9(6)
O2-C3-C4	105.7(5)				

c) Einige Torsionswinkel in °.

C16-C11-O3-C1	-76.1(5)	O1-C1-N -C2	-109.8(5)	N -C2-C21-C22	34.5(8)
C11-O3 -C1-O1	4.2(6)	C1-N -C2-O2	-173.6(4)	N -C2-O2 -C3	5.6(8)
C11-O3 -C1-N	178.9(4)	C1-N -C2-C21	6.5(8)	C2-O2-C3 -C4	-170.1(5)
O3 -C1 -N -C2	75.6(5)			O2-C2-C21-C26	36.6(7)

d) Einige Diederwinkel in °

Die verwendeten Ebenen I-V laufen durch die folgenden Atome:  
(in Klammern: Atom mit maximaler Abweichung aus dieser Ebene)

I: C11-C16 (C16:0.006 Å) II: C21-C26 (C26: 0.016 Å)  
III: N, C2, O2, C3 (O2: 0.025 Å, aber C4: -0.193 Å)  
IV: C1, N, C2, C21, O2 (N: 0.047 Å) V: C1, O1, O3, N (C1: 0.029 Å)

$\angle$ I-II 50.3	$\angle$ I-IV 15.2	$\angle$ II-III 35.7	$\angle$ II-V 66.1	$\angle$ III-V 80.1
I-III 20.0	I-V 72.7	II-IV 38.4	III-IV 4.9	IV -V 77.6

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Phenoxy-carbonylgruppe fast orthogonal auf dem fast planaren Restmolekül steht. Eventuell liegt eine schwache Wasserstoffbrücke  $C24-H24 \cdots O1'$  vor (2,48 Å; gestrichelt in Abb. 1), wodurch auch die geringere Wärmeschwingung des Phenylringes  $C21-C26$  erklärt werden könnte.

### Quantenmechanische Berechnungen

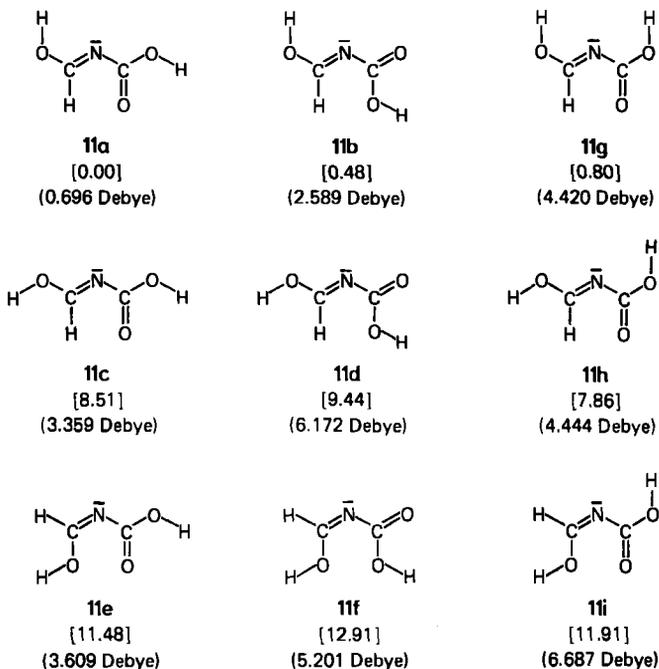
Wie in unseren früheren Untersuchungen zu den Substanzklassen **2** und **3**<sup>1,2</sup> diskutieren wir auch hier die Strukturen und Energien der *N*-(Alkoxy-methylen)-carbamidsäureester **1** anhand der Ergebnisse quantenmechanischer Modellrechnungen. Die Daten wurden mit Hilfe des ab-initio-Basissatzes 3-21 G<sup>20</sup> der Gaussian-76<sup>21</sup> und 82-Programmserie<sup>22</sup> erhalten, wobei die Geometrien für die jeweils angegebenen Punktgruppen vollständig optimiert wurden. Diese Berechnungen sollen das strukturelle Verhalten der Moleküle in der Gasphase simulieren, wobei aus Rechenzeitgründen Alkoxygruppen durch OH und die anderen Substituenten durch H ersetzt wurden. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich also auf die Konformeren von *N*-(Hydroxymethylen)carbamidsäure (**11**) (HO-CH=N-CO<sub>2</sub>H), die offenbar noch nicht untersucht worden ist.

Von den zahlreichen denkbaren Konformeren von **11** sollen in diesem Zusammenhang vor allem die Isomeren **11a-i** (C<sub>s</sub>, planares Molekülgerüst) betrachtet werden. Die Formen **11a-f** sind drei Paare, die sich aus der Kombination jeweils einer HOCH-Konformation mit den beiden möglichen *s-cis*-CO-OH-Formen ergeben; die Strukturen **11g-i** enthalten *s-trans*-CO-OH-Gruppierungen. Andere Konformere sind Sechsring-Chelate mit O-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindungen oder enthalten abstoßende Sechsring-H-H-Wechselwirkungen; solche Formen sind keine Modelle für unsere experimentell untersuchten Verbindungen **1** und bleiben daher unberücksichtigt.

Das energieärmste Konformere hat die Struktur **11a** ( $E_{\text{tot}} = -354.52632$  a. u.;  $E_{\text{rel}} = 0.00$  kcal/mol). Genau wie bei der röntgenographisch untersuchten Substanz **1dbc** findet man für die HO-CH=-Gruppierung die charakteristische *exo-s-cis*-Stellung<sup>23</sup>; Form **11b** mit umgekehrter CO<sub>2</sub>H-Stellung ist nur wenig energiereicher. Wesentliche Ursache für die günstige Energie beider Formen dürfte das niedrige Dipolmoment sein (**11a** 0.6960 Debye; **11b** 2.5886 Debye), das aus einer weitgehenden Kompensation der verschiedenen Dipolmomentvektoren im Molekül resultiert.

Die beiden anderen Paare **11c + d** und **11e + f** unterscheiden sich von **11a + b** durch die Konformation der HO-CH=-Gruppe (**11c + d** *exo-s-trans*, **11e + f** *endo-s-trans* bezüglich der O-C-Bindung). Alle diese Formen sind ganz erheblich energiereicher als **11a + b** und besitzen höhere Dipolmomente.

Unter den drei übrigen Formen **11g, h, i** fällt **11g** durch seine günstige Energie auf; es enthält wieder die HO-CH=-Konformation der Formen **11a + b**; das Dipolmoment (4.4202 Debye) ist höher als bei **11a + b**. **11h** und **11i** entsprechen in Energie und Dipolmoment den Strukturen **11c + d** und **11e + f**. Bei **11e + f** und **11i** tragen antibindende O $\cdots$ O-Wechselwirkungen zur hohen relativen Energie dieser Formen bei.



Die berechneten Strukturparameter der drei energiearmen Konformeren **11a**, **b** und **g** sind in Abb. 2 wiedergegeben. Im Carboxylteil entsprechen sie weitgehend den auch experimentell wohlbekannten Daten der Ameisensäure (vgl. Lit.<sup>24</sup>), während sie im  $\text{N}=\text{CH}(\text{OH})$ -Molekülteil gut mit den entsprechenden Werten der Imidsäure übereinstimmen<sup>25</sup>. Die Wechselwirkung beider Molekülteile über das zentrale Stickstoffatom wird an der Bindungslänge der C–N-Bindung und am zentralen C–N–C-Bindungswinkel deutlich.

Neben den relativen Energien dieser wichtigsten, planar festgehaltenen Konformeren interessiert die Frage, ob es sich bei diesen Formen wirklich um die Minima auf der Energiehyperfläche handelt, oder ob vielleicht verdrillte Formen energieärmer sind. In Anlehnung an unsere frühere Untersuchung<sup>2)</sup> wurde der Rotationsweg für die Umwandlung von **11a** in **11b** (Rotation um die  $=\text{N}-\text{C}(\text{CO}_2\text{H})$ -Bindung) rechnerisch simuliert. Der hohe Rechenzeitaufwand verbot eine ähnliche Untersuchung der energiereicheren Konformeren (**11c** nach **11d**; **11e** nach **11f**), doch sind die Ergebnisse aus Lit.<sup>2)</sup> wohl übertragbar. In Abb. 3 zeigt die graphische Darstellung des Hyperflächenausschnittes, daß die planaren Strukturen **11a** und **11b** Minima entsprechen, die durch eine Barriere von ca. 5 kcal/mol voneinander getrennt sind. Während des Rotationsweges ändert sich die  $=\text{N}-\text{CO}_2\text{H}$ -Bindungslänge in charakteristischer Weise: Bei  $0^\circ$  (**11a**) beträgt sie 1.3922 Å, bei  $90^\circ$  1.3736 Å und bei  $180^\circ$  (**11b**) 1.3867 Å. Am Maximum ist sie also besonders kurz, korrespondierend mit einer amidartigen Wechselwirkung zwischen der C=N-Bindung einerseits und Überlappung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der Carboxyldoppelbindung andererseits. Parallel dazu

vergrößert sich der C–N–C-Bindungswinkel von 118.00° in **11a** auf 129.17° bei 90° und geht dann wieder auf 121.67° in **11b** zurück.

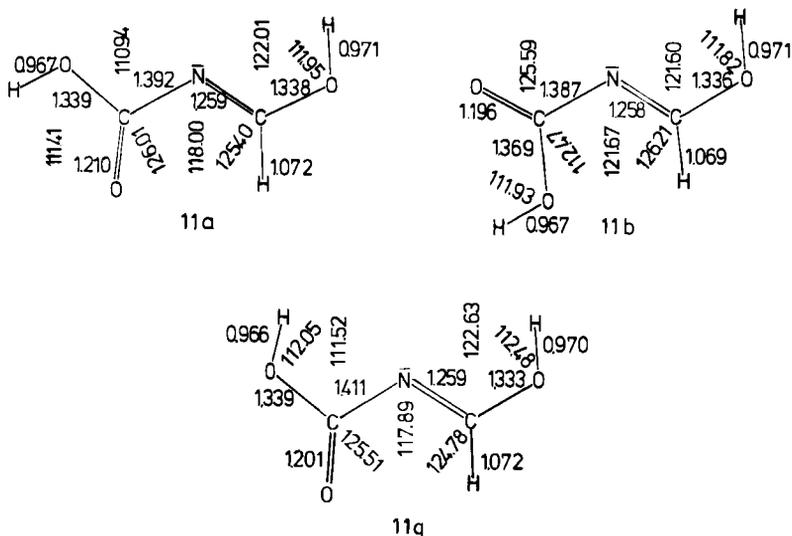


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen der drei energiearmen Konformern von *N*-(Hydroxymethylen)carbamidsäure (**11**) ( $C_2H_3NO_3$ ;  $C_s$ -Symmetrie). Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) (3-21 G//3-21 G-Ergebnisse)

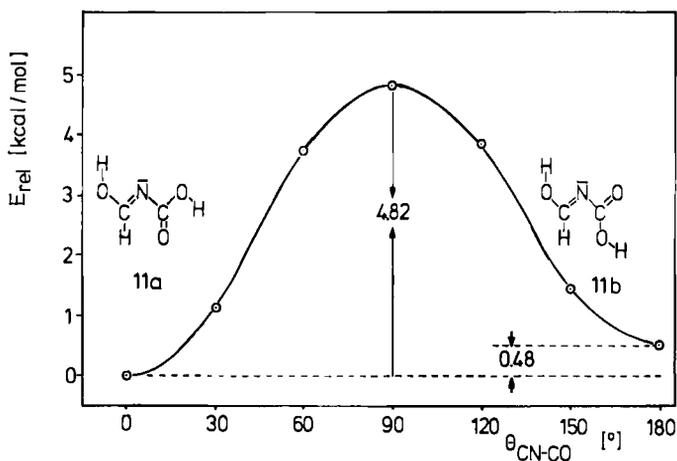
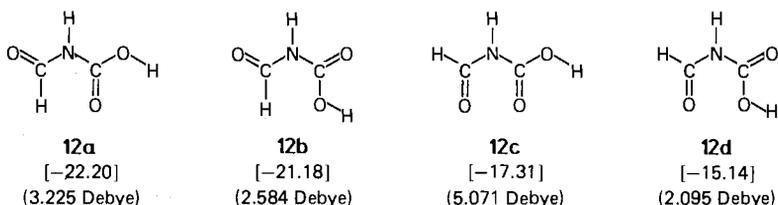


Abb. 3. *s-cis-trans*-Isomerisierung des Konformers **11a**. Relative Energien (kcal/mol) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel C–N–C=O (°) (3-21 G//3-21 G-Ergebnisse)

Die in **1dbc** röntgenographisch festgestellte orthogonale Stellung der  $CO_2R$ -Gruppe relativ zum C–N–C-System kann an Hand dieser berechneten Daten gedeutet werden: Die starke Bevorzugung der *exo*-Stellung der Ethoxygruppe

zwingt die räumlich anspruchsvolle Phenylgruppe C21 – C26 in die *endo*-Position; einer sterischen Abstoßung mit der Phenylgruppe C11 – C16 weicht das System durch die energetisch leicht mögliche Drehung um die =N – CO<sub>2</sub>H-Bindung aus; die Struktur von **1dbc** ist also als Kompromiß aus elektronischen und sterischen Einflüssen zu verstehen.

Für das Paar **11c** + **d** ist nach Lit.<sup>2)</sup> ein analoger Kurvenverlauf wie für **11a** + **b** zu erwarten, allerdings von höherem Ausgangsenergieniveau aus. **11e** + **f** und **11i** entsprechen wahrscheinlich in der planaren Geometrie nicht Energieminima, denn die abstoßende O···O-Wechselwirkung kann durch Verdrillung aus der Ebene reduziert werden (vgl. **8e** + **f** in Lit.<sup>2)</sup>).



Die Hydrolyse der Verbindungen **1** führt experimentell zu den *N*-Acylcarbamidsäureestern **10**. Die Verbindungen O=CH – NH – CO<sub>2</sub>H (**12**) als Modellsubstanzen sind nach den 3-21 G-Berechnungen um mehr als 20 kcal/mol energieärmer als **11** (**12a**  $E_{\text{tot}} = -354.56169$  a. u.;  $E_{\text{rel}} = -22.20$  kcal/mol, bezogen auf **11a**). Die Moleküle **1** dürfen also mit Recht als „heiße“, besonders reaktive Derivate der Verbindungen **10** mit den entsprechenden synthetischen Vorteilen bezeichnet werden. Die Substanzen **12** selbst sind ihrerseits nur metastabil gegen einen Zerfall in Formamid und CO<sub>2</sub>; eine solche Decarboxylierung ist nach 3-21 G mit ca. 12.5 kcal/mol exotherm. Der experimentell wohlbekanntere Zerfall von Carbamidsäure in Ammoniak und CO<sub>2</sub> ist nach 3-21 G mit ca. 16.6 kcal/mol endotherm.

## Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **1**

Die IR-Spektren von **1** (wichtigste Daten in Tab. 1) werden von zwei intensiven Banden im Doppelbindungsbereich dominiert. Die Bande bei höheren Wellenzahlen im Bereich von 1705 – 1745 cm<sup>–1</sup> ordnen wir der C=O-, die im Bereich von 1655 – 1675 cm<sup>–1</sup> der C=N-Valenzschwingung zu. Die Lage der C=N-Banden stimmt mit der bei den *N*-Acylimidsäureestern **3**<sup>2)</sup> überein; beide Substanzklassen **1** und **3** enthalten das gleiche ROC=N-Fragment. Die C=O-Banden andererseits zeigen in Lage und Intensität Analogie zu den entsprechenden Banden der Verbindungsklasse **4**<sup>3)</sup>, mit denen die Verbindungen **1** die CO<sub>2</sub>R-Gruppierung gemeinsam haben. Diese Beobachtungen rechtfertigen unsere Zuordnung (vgl. Lit.<sup>26)</sup>), wenn auch C=O und C=N-Funktion ohne Zweifel gekoppelt schwingen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindungen **1** beobachtet man im Tieffeldbereich jeweils zwei Signale, die wir den zentralen Kohlenstoffatomen C=N und C=O zuordnen. Der Bereich für das Signal bei höherem Feld liegt bei 157.58 bis

161.32 ppm, für das Signal bei tieferem Feld bei 161.87–173.64 ppm. Beide Bereiche kommen sich also sehr nahe; wir müssen daher auf eine genaue Zuordnung verzichten, da sowohl Kopplungen über eine als auch über mehrere Bindungen bei den Substitutionsmustern unserer Verbindungen **1** keine Unterscheidung zulassen. *N*-Methylencarbamidsäure-Derivate **4** zeigen ähnliche Spektren<sup>3</sup>. Einige Substanzproben wurden auch bei tiefer Temperatur (**1dbc**: 25.14 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –55 °C bzw. **1abb**: 100.4 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CFCl<sub>3</sub>, –101 °C) <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch vermessen; es zeigten sich jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den Raumtemperaturspektren. Die quantenmechanisch abgeschätzten Aktivierungsparameter (s. o.) lassen ein Ausfrieren einzelner Konformerer erst bei noch tieferen Temperaturen erwarten. Die rechnerisch vorhergesagte Strukturflexibilität der Verbindungen **1** kann also in dem für Messungen zugänglichen Temperaturbereich experimentell nicht untersucht werden.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren eignen sich vor allem zur Reinheitskontrolle, weniger zur Strukturaufklärung. Die Daten sind im Exp. Teil zu finden.

Die Erlanger Gruppe dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung und dem *Regionalen Rechenzentrum Erlangen* für die Zusammenarbeit. Durch geschickte experimentelle Mitarbeit haben Frau cand. chem. *K. Hertlein* und Herr cand. chem. *J. Krause* beigetragen. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der DFG.

## Experimenteller Teil

Geräte: IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. – <sup>1</sup>H-NMR: PMX-60 (60 MHz), JNM-PS-100 (100 MHz) und JNM-GX 400 (400 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern. – <sup>13</sup>C-NMR: JNM-PS (25.15 MHz) und JNM-GX 400 (100.4 MHz) der Fa. Jeol, TMS intern. – MS: MAT CH 4 und MAT 311 A der Fa. Varian. – Alle Umsetzungen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

*N*-(1-Ethoxyethyliden)carbamidsäure-ethylester (**1abb**): Darstellung nach Lit.<sup>13</sup>, Ausb. 53% (66%<sup>13</sup>). Sdp. 85 °C/17 Torr (90–91 °C/25 Torr<sup>13</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30, 1.33 (2 t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.21, 4.25 (2 q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 25.15 MHz): δ = 13.47, 13.92 (CH<sub>3</sub>), 17.90 (CH<sub>3</sub>), 61.85, 62.67 (OCH<sub>2</sub>), 161.26, 167.30 (CN, CO); bei –101 °C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CFCl<sub>3</sub>, 100.4 MHz) keine signifikanten Unterschiede. – IR (CCl<sub>4</sub>): 2880 (m), 2830 (w), 2800 (w), 1715 (s), 1675 (s), 1470 (w), 1460 (w), 1445 (w), 1400 (w), 1380 (m), 1370 (w), 1320 (m), 1245 (s) cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV, 150 °C): *m/z* = 159 (M<sup>+</sup>, 7%), 131 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 33), 114 ((CH<sub>3</sub>)EtOC=N=C=O<sup>+</sup>, 89), 104 (32), 86 (M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>Et, 100).

*N*-(1-Methoxy-2-methylpropyliden)carbamidsäure-ethylester (**1bab**): Zu einer Suspension von 10.2 g (74.0 mmol) Isobutyrimidsäure-methylester-hydrochlorid (**7ba**) in 100 ml Tetrachlormethan tropft man bei Raumtemp. zunächst 31.0 g (148.0 mmol) Dicyclohexylethylamin, dann bei –15 °C 8.0 g (74.0 mmol, 6.95 ml) Chlorameisensäure-ethylester (**9b**). Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. saugt man den Niederschlag (mit Hilfe von Seesand) ab und wäscht ihn mit Tetrachlormethan nach. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit; der Rückstand wird zweimal über eine 10-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Farblose Flüssigkeit, 6.65 g (52%) (GC: 98.4%). Sdp. 77–80 °C/14 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.17 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz; 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz,

3H, EtO), 2.75 (sept.,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H, *i*Pr), 3.70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.13 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, EtO). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.23$  (CH<sub>3</sub>), 19.44 (CH<sub>3</sub>), 32.55 (CH), 54.06 (OCH<sub>3</sub>), 62.07 (OCH<sub>2</sub>), 161.10, 172.31 (CN, CO). — IR (CCl<sub>4</sub>): 2980 (w), 2940 (w), 1710 (m), 1670 (m), 1465 (w), 1455 (w), 1435 (w), 1360 (w), 1300 (w), 1240 (vs), 1180 (s) cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV, 130°C):  $m/z = 173$  (M<sup>+</sup>, 2%), 158 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 14), 141 (6), 128 (M<sup>+</sup> - OEt, 100).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (173.2) Ber. C 55.47 H 8.73 N 8.09 Gef. C 55.13 H 8.36 N 7.80

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1 bac, 1 cbb, 1 cbc und 1 dcc:** Zu einer Suspension von 50 mmol Imidsäure-alkylester-hydrochlorid **7** in 100 ml *n*-Hexan tropft man bei 0°C zunächst 12.1 g (100 mmol, 13.2 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin, dann 50 mmol Chlorameisensäureester **9** in 50 ml *n*-Hexan. Man erhitzt 20–24 h unter Rückfluß, saugt dann den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit *n*-Hexan aus. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit, und der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert bzw. umkristallisiert.

*N*-(1-Methoxy-2-methylpropyliden)carbamidsäure-phenylester (**1 bac**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 4.55 g (41%); Sdp. 80–82°C/0.5 Torr (GC: 96%). —  $^1\text{H-NMR}$  (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.24$  (d,  $^3J = 6.80$  Hz, 6H, *i*Pr-CH<sub>3</sub>), 2.93 (sept.,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H (CH), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.85–7.55 (m, 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 19.54$  (*i*Pr), 33.00 (*i*Pr), 54.60 (OCH<sub>3</sub>), 121.40 (*o*-Ph), 125.68 (*p*-Ph), 129.35 (*m*-Ph), 151.10 (*i*-Ph), 159.38, 173.64 (CN, CO). — IR (CCl<sub>4</sub>): 3035 (w), 3020 (w), 2980 (m), 1785 (m), 1720 (s), 1735 (s), 1670 (s), 1590 (m), 1490 (s), 1470 (m), 1460 (w), 1440 (m), 1225 (s), 1200 (s), 1180 (s), 1155 (s), 1100 (s) cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV, 130°C):  $m/z = 221$  (M<sup>+</sup>, 0.1%), 128 (M<sup>+</sup> - OPh, 100).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.56 H 6.55 N 5.99

*N*-(1-Ethoxy-2,2-dimethylpropyliden)carbamidsäure-ethylester (**1 cbb**): Farblose Flüssigkeit nach Redestillation über eine verspiegelte 10-cm-Vigreuxkolonne, (Ausb. 2.1 g, 21%); Sdp. 93–97°C/14 Torr (GC: 93.7%). —  $^1\text{H-NMR}$  (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.30$  (s, 9H, *t*Bu), 1.33 (2 t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.06, 4.09 (2 q,  $^3J = 7.0$  Hz, CH<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.83$ , 14.32 (Et), 27.64 (*t*Bu), 40.41 (*t*Bu), 61.91, 62.88 (CH<sub>2</sub>), 159.96, 167.94 (CN, CO). — IR (CCl<sub>4</sub>): 2960 (m), 1705 (s), 1675 (s), 1480 (w), 1460 (w), 1250 (m), 1165 (s) cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV, 150°C):  $m/z = 201$  (M<sup>+</sup>, 2%), 172 (M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 98), 156 (M<sup>+</sup> - OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 49), 144 (4), 84 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (201.3) Ber. C 59.68 H 9.52 N 6.96 Gef. C 58.97 H 9.20 N 6.71

*N*-(1-Ethoxy-2,2-dimethylpropyliden)carbamidsäure-phenylester (**1 cbc**): Nach Destillation bei 96–107°C/0.7 Torr farblose Nadeln (aus Petrolether), Ausb. 10.35 g (83%), Schmp. 42–43°C. —  $^1\text{H-NMR}$  (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.31$  (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 9H, *t*Bu), 4.20 (q,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.00–7.60 (m, 5H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.77$  (CH<sub>3</sub>), 27.64 (*t*Bu), 40.62 (*t*Bu), 63.40 (CH<sub>2</sub>), 121.43 (*o*-Ph), 125.56 (*p*-Ph), 129.32 (*m*-Ph), 151.13 (*i*-Ph), 157.68, 168.81 (CN, CO). — IR (CCl<sub>4</sub>): 2970 (w), 1725 (s), 1675 (m), 1585 (w), 1490 (m), 1480 (w), 1290 (w, breit), 1245 (m), 1195 (m), 1155 (s) cm<sup>-1</sup>. — MS (70 eV, 20°C):  $m/z = 249$  (M<sup>+</sup>, < 1%), 156 (M<sup>+</sup> - OPh, 100), 128 (97), 87 (64).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (249.3) Ber. C 67.45 H 7.68 N 5.62 Gef. C 67.37 H 7.53 N 5.55

*N*-(Isopropoxyphenylmethyl)carbamidsäure-phenylester (**1 dcc**): Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan (ohne Destillation) farblose Nadeln, Ausb. 11.05 g (78%); Schmp. 80°C; Sdp. 140–160°C/0.03 Torr (Kurzwegdest.). —  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.40$  (d,  $^3J = 6.1$  Hz, 6H, *i*Pr), 5.28 (sept.  $^3J = 6.1$  Hz, 1H, *i*Pr), 6.85–8.00 (m, 10H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.48$  (CH<sub>3</sub>), 71.56 (CH), 121.34 (*o*-PhO), 125.62 (*p*-PhO), 127.89, 128.53 (*o*-, *m*-Ph), 129.26 (*m*-PhO), 131.66 (*i*-Ph), 131.78 (*p*-Ph), 151.07 (*i*-PhO), 158.99, 163.04 (CN, CO). — IR (CCl<sub>4</sub>): 3070 (w), 2945 (w), 1740 (s), 1665 (s), 1655 (s), 1595 (m), 1495 (s), 1455 (w), 1375 (w), 1360

(m), 1310 (m), 1295 (m), 1200 (s), 1185 (m), 1165 (m), 1125 (s), 1110 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV, 55°C):  $m/z = 214$  (19%), 190 ( $\text{M}^+ - \text{OPh}$ , 43), 170 (6), 148 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  (283.3) Ber. C 72.07 H 6.05 N 4.94 Gef. C 72.09 H 5.82 N 4.81

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1dab, 1dba, 1dbb, 1dbc und 1dca* (vgl. Lit.<sup>7)</sup>: Zu einer Mischung von 50 mmol Imidsäure-alkylester **8**<sup>3)</sup> und 8.1 g (67 mmol, 8.8 ml) 2,4,6-Trimethylpyridin in 100 ml trockenem *n*-Hexan tropft man bei 0°C unter Rühren 75 mmol Chlorameisensäureester **9** in 50 ml *n*-Hexan. Nach vollständiger Zugabe wird 20–24 h unter Rückfluß erhitzt; der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mit *n*-Hexan ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Wasserstrahlvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit, und der Rückstand wird im Hochvak. fraktioniert.

*N*-(Methoxyphenylmethyl)carbamidsäure-ethylester (**1dab**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 6.85 g (66%); Sdp. 82–85°C/0.05 Torr (Lit.<sup>12</sup> 155°C/14 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (t, <sup>3</sup> $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.16 (q, <sup>3</sup> $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.25–7.90 (m, 5H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.17$  ( $\text{CH}_3$ ), 54.91 ( $\text{OCH}_3$ ), 62.31 ( $\text{OCH}_2$ ), 127.86, 128.44 (*o*-, *m*-Ph), 131.08 (*i*-Ph), 131.62 (*p*-Ph), 160.83, 163.04 (CN, CO). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070 (w), 3030 (w), 2990 (w), 2950 (w), 1715 (s), 1675 (s), 1600 (w), 1495 (w), 1460 (w), 1450 (m), 1440 (m), 1365 (w), 1325 (m), 1310 (m), 1285 (s), 1265 (s), 1185 (s), 1125 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV, 150°C):  $m/z = 207$  ( $\text{M}^+$ , 20%), 206 ( $\text{M}^+ - 1$ , 28), 162 ( $\text{M}^+ - \text{OEt}$ , 100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (207.2) Ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76 Gef. C 63.93 H 6.17 N 6.87

*N*-(Ethoxyphenylmethyl)carbamidsäure-methylester (**1dba**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 8.9 g (86%) (Lit.<sup>7</sup> 86%); Sdp. 95–96°C/0.1 Torr (Lit.<sup>7</sup> 92°C/0.03 Torr). Spektroskopische Daten s. Lit.<sup>7</sup>. – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.92$  ( $\text{CH}_3$ ), 53.18 ( $\text{OCH}_3$ ), 63.83 ( $\text{OCH}_2$ ), 127.80, 128.50 (*o*-, *m*-Ph), 131.35 (*i*-Ph), 131.59 (*p*-Ph), 161.32, 162.50 (CN, CO).

*N*-(Ethoxyphenylmethyl)carbamidsäure-ethylester (**1dbb**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 10.4 g (94%); Sdp. 85–89°C/0.05 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19$ , 1.40 (2 t, <sup>3</sup> $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.15, 4.34 (2 q, <sup>3</sup> $J = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.20–8.70 (m, 5H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.95$ , 14.17 ( $\text{CH}_3$ ), 62.16, 63.77 ( $\text{OCH}_2$ ), 127.86, 128.41 (*o*-, *m*-Ph), 131.50 (*i* + *p*-Ph), 160.83, 162.50 (CN, CO). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3060 (w), 2990 (m), 2955 (w), 2935 (w), 2900 (w), 1720 (s), 1670 (s), 1600 (w), 1580 (w), 1495 (w), 1450 (m), 1370 (m), 1330 (m), 1310 (s), 1285 (s), 1255 (s), 1180 (m), 1125 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV, 150°C):  $m/z = 221$  ( $\text{M}^+$ , 26%), 193 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ , 34), 176 ( $\text{M}^+ - \text{OEt}$ , 84), 148 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.32 H 6.67 N 6.42

*N*-(Ethoxyphenylmethyl)carbamidsäure-phenylester (**1dbc**): Farblose Kristalle (aus Petrolether) nach Destillation: Ausb. 7.7 g (57%); bei Verwendung äquimolarer Mengen der Ausgangsstoffe: 10.1 g (75%) (ohne vorherige Destillation); Schmp. 60°C; Sdp. 145–165°C/0.2 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.42$  (t, <sup>3</sup> $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.38 (q, <sup>3</sup> $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.85–7.95 (m, 10H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , –58°C):  $\delta = 13.95$  ( $\text{CH}_3$ ), 64.55 ( $\text{CH}_2$ ), 121.25 (*o*-PhO), 125.98 (*p*-PhO), 127.77, 128.65 (*o*-, *m*-Ph), 129.41 (*m*-PhO), 130.69 (*p*-Ph), 132.14 (*i*-Ph), 150.31 (*i*-PhO), 159.56, 164.26 (CN, CO). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3060 (vw), 2980 (w), 1745 (s), 1660 (m), 1590 (w), 1575 (vw), 1490 (m), 1475 (w), 1450 (w), 1370 (w), 1320 (w), 1305 (m), 1285 (m), 1245 (m), 1195 (s), 1160 (m), 1115 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV, 35°C):  $m/z = 269$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 176 ( $\text{M}^+ - \text{OPh}$ , 100), 148 (100), 105 (45).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20 Gef. C 71.26 H 5.71 N 5.22

*N*-(Isopropoxyphenylmethyl)carbamidsäure-methylester (**1dca**): Farblose Flüssigkeit, Ausb. 8.75 g (79%); Sdp. 75°C/0.1 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (d, <sup>3</sup> $J = 6.3$  Hz, 6H, *i*Pr), 3.68 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.24 (sept. <sup>3</sup> $J = 6.3$  Hz, 1H, *i*Pr), 7.33–7.80 (m, 5H, Ph). –

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.23$  (iPr), 52.93 (OCH<sub>3</sub>), 70.74 (iPr), 127.47, 128.20 (*o*-, *m*-Ph), 131.23 (*p*-Ph), 131.41 (*i*-Ph), 161.20, 161.87 (CN, CO). — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3060 (vw), 2980 (w), 1715 (s), 1660 (s), 1600 (vw), 1450 (w), 1305 (m), 1285 (m), 1250 (s), 1130 (s), 1105 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (70 eV, 150°C):  $m/z = 221$  ( $\text{M}^+$ , 8%), 190 (4), 179 (23), 163 (78), 148 (73), 118 (22), 105 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.26 H 6.34 N 6.05

*Hydrolyse von 1 bac zu N-Isobutyrylcarbamidsäure-phenylester*: 2.2 g (10 mmol) **1 bac** werden in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Rühren bei Raumtemp. (2 h) extrahiert man mit  $3 \times 20$  ml Dichlormethan und trocknet die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$ . Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand aus wenig Nitromethan umkristallisiert. Farblose Nadeln (1.4 g; 68%), Schmp. 131°C. —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.):  $\delta = 1.17$  (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.09 (sept.,  $^3J = 6.8$  Hz, 1H, CH), 6.9–7.5 (m, 5H, Ph), 8.8 (s, breit, 1H, NH). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 3370 (m), 3030 (w), 2960 (m), 1795 (s), 1770 (s), 1705 (s), 1585 (w), 1465 (s), 1380 (w), 1245 (m), 1205 (m), 1165 (vs), 1145 (s), 1130 (m), 1035 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (70 eV/45°C):  $m/z = 207$  ( $\text{M}^+$ , 48%), 192 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 10), 164 ( $\text{M}^+ - \text{iPr}$ , 43), 94 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (207.2) Ber. C 63.76 H 6.32 N 6.76 Gef. C 63.76 H 6.30 N 6.84

*Röntgenstrukturanalyse von 1 dbc* ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ): Ein Kristall (aus Petrolether) von ca.  $0.3 \times 0.4 \times 0.7$  mm<sup>3</sup> wurde auf einem Nonius-Diffraktometer CAD4 mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung bis  $\Theta_{\text{max}} = 24^\circ$  vermessen (Graphitmonochromator, Meßbreite in  $\Theta = 1.0^\circ$ , Meßzeit pro Reflex 20 s). Kristalldaten: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 8.917(4)$ ,  $b = 11.127(5)$ ,  $c = 15.445(7)$  Å,  $\beta = 104.51(8)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1484.5$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1.206$  gcm<sup>-3</sup>. Von 2314 unabhängigen Reflexen lagen 513 unter der Beobachtungsgrenze von  $F_{\text{min}} = 2\sigma(F)$ .

Tab. 3. Atomparameter für **1 dbc**. Die xyz-Werte sind mit  $10^4$  multipliziert.  $\bar{\sigma}$  ist der über die drei Koordinaten gemittelte Fehler in  $10^{-3}$  Å. Die  $U_{jk}$ -Werte (in Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-2\pi^2(U_{11}a^*2h^2 + 2U_{23}b^*c^*kl)]$

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{23}$	$u_{13}$	$u_{12}$	$\bar{\sigma}^2(u)$
O1	4004	4248	1728	2	89	90	55	-17	18	-2	1
O2	7651	5297	4134	2	61	64	76	10	2	-12	1
O3	3109	5236	2765	2	66	94	68	-27	12	-2	1
N	5665	5224	2891	2	65	67	54	6	13	-6	1
C1	4243	4812	2403	2	69	64	51	5	14	-2	1
C2	6353	4796	3651	2	57	58	57	-1	14	-2	1
C3	8163	6413	3796	3	74	67	97	14	13	-17	2
C4	9440	6876	4529	6	113	106	162	32	-17	-55	4
C11	1567	4916	2339	3	63	78	87	-26	8	5	2
C12	862	4096	2758	4	79	112	131	-6	35	-7	3
C13	-694	3829	2370	5	89	108	224	-15	56	-4	4
C14	-1440	4397	1609	5	72	90	229	-54	6	8	4
C15	-733	5203	1193	4	96	102	168	-22	-27	22	3
C16	840	5477	1565	3	83	90	117	-7	-3	4	2
C21	5882	3742	4110	2	54	50	52	-1	12	2	1
C22	5172	2752	3630	2	78	59	51	-6	20	-4	1
C23	4649	1816	4055	2	87	54	65	-5	22	-11	1
C24	4829	1853	4967	2	82	60	66	7	28	-0	1
C25	5564	2816	5453	2	81	66	49	3	17	7	1
C26	6108	3753	5034	2	63	54	52	-3	6	4	1

Ein Strukturvorschlag wurde mit 500 starken Reflexen ( $E_{\text{min}} = 1.30$ ) bestimmt (MUL-TAN-Programm<sup>27</sup>) und für die Nicht-Wasserstoffatome isotrop bis  $R = 0.137$  verfeinert. Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter und berechneter Wasserstofflagen (isotrop, durch Differenz-Fourier-Synthese bestätigt) wurde die Verfeinerung bei  $R = 0.038$  für

die 1801 beobachteten Reflexe abgebrochen ( $R_w = 0.032$ , individuelle Gewichte; für alle Reflexe:  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.036$ ). Die Atomparameter sind in Tab. 3, die Atomabstände und -winkel in Tab. 2 angegeben (vgl. Abb. 1)<sup>28)</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

**1abb:** 31084-70-5 / **1bab:** 101934-56-9 / **1bac:** 101934-57-0 / **1cbb:** 101934-58-1 / **1cbc:** 101934-59-2 / **1dab:** 101934-61-6 / **1dba:** 101934-62-7 / **1dbb:** 33243-90-2 / **1dbc:** 101934-63-8 / **1dca:** 101934-64-9 / **1dcc:** 101934-60-5 / **7ba:** 39739-60-1 / **7cb:** 58910-26-2 / **7dc:** 93979-16-9 / **8da:** 7471-86-5 / **8db:** 825-60-5 / **8dc:** 35590-18-2 / **9a:** 79-22-1 / **9b:** 541-41-3 / **9c:** 1885-14-9 / **10bac:** 101934-65-0

- <sup>1)</sup> R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel und E.-U. Würthwein, Chem. Ber. **117**, 1597 (1984).
- <sup>2)</sup> R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein und R. Allmann, Chem. Ber. **118**, 3089 (1985).
- <sup>3)</sup> R. Kupfer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1986.
- <sup>4)</sup> R. Gompper, H. E. Noppel und H. Schaefer, Angew. Chem. **75**, 918 (1963).
- <sup>5)</sup> B.-G. Baccar, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C **264**, 352 (1967).
- <sup>6)</sup> B.-G. Baccar und F. Matthis, C. R. Acad. Sci. Paris, Serie C **261**, 274 (1965).
- <sup>7)</sup> M. A. Pérez, C. A. Dorado und J. L. Soto, Synthesis **1983**, 483.
- <sup>8)</sup> F. J. Cuadrado, M. A. Pérez und J. L. Soto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1984**, 2447.
- <sup>9)</sup> R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, Chem. Ber. **118**, 643 (1985); R. Kupfer und E.-U. Würthwein, ebenda **119**, 857 (1986).
- <sup>10)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann und M. Nagel, Chem. Ber. **118**, 3632 (1985); E.-U. Würthwein und R. Kupfer, ebenda **119**, 1557 (1986).
- <sup>11)</sup> R. Kupfer und E.-U. Würthwein, Tetrahedron Lett. **26**, 3547 (1985).
- <sup>12)</sup> H. L. Wheeler, P. T. Walden und H. F. Metcalf, Am. Chem. J. **20**, 64 (1898).
- <sup>13)</sup> V. Grakauskas, J. Org. Chem. **36**, 3251 (1971).
- <sup>14)</sup> T. Migita, M. Chiba, M. Kosugi und S. Nakaido, Chem. Lett. **1978**, 1403.
- <sup>15)</sup> In Lit.<sup>2)</sup> zitierte Literatur.
- <sup>16)</sup> S. Hünig und M. Kiessel, Chem. Ber. **91**, 380 (1958).
- <sup>17)</sup> R. Allmann, R. Kupfer und E.-U. Würthwein, in Vorbereitung.
- <sup>18)</sup> U. Petersen, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. E4, S. 227ff., Thieme-Verlag, Stuttgart 1983.
- <sup>19)</sup> C. K. Johnson, ORTEP-Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.
- <sup>20)</sup> J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **102**, 939 (1980).
- <sup>21)</sup> J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre und M. D. Newton, Program No. 368, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind., USA.
- <sup>22)</sup> J. S. Binkley, R. A. Whiteside, K. Raghavachari, R. Seeger, D. J. De Frees, 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.
- <sup>23)</sup> W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **110**, 2463 (1977).
- <sup>24)</sup> M. Simonetta und S. Carrà in The Chemistry of Carbocyclic Acids and Esters (Hrsg. S. Patai), S. 1ff., Interscience, London 1969.
- <sup>25)</sup> E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen; vgl. auch B. Hoesterey, W. C. Nelly und S. D. Worley, Chem. Phys. Lett. **94**, 311 (1983).
- <sup>26)</sup> H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie, Eine Einführung, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- <sup>27)</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- <sup>28)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 751, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.