

MARKIERTE VERBINDUNGEN XVI (1)  
 N,N'-DIPHENYLHARNSTOFF-(CARBOXYL- $^{14}\text{C}$ ) AUS N-BENZOYL -  
 (CARBOXYL- $^{14}\text{C}$ )-O-PHENYLCARBAMOYL-HYDROXYLAMIN.

E. Zörkendörfer, M.H. Khorgami\* und F. Boberg.  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Uni-  
 versität Clausthal, Aubenstelle D-3 Hannover,  
 Am Kleinen Felde 30.  
 Received on May 23, 1973

## SUMMARY

*N-Benzoyl-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ )-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamine (1x) is synthesized from benzoic acid-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) via benzo-hydroxamic acid-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ). -Decomposition of 1x in various systems - without solvent, solutions in toluene, dioxane, dioxane/ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  - yield N,N'-Diphenylurea -(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) with different molar radioactivities. Mechanisms with the intermediates benzo-hydroxamic acid and phenylisocyanate are discussed.*

## ZUSAMMENFASSUNG

*N-Benzoyl-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ )-O-phenylcarbamoylhydroxylamin (1x) wird aus Benzoesäure-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) über Benzhydroxamsäure -(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) dargestellt. - Zersetzung von 1x in verschiedenen Systemen - ohne Lösungsmittel, Lösungen in Toluol, Dioxan, Dioxan/ $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  - liefert in Abhängigkeit vom System N,N'-Diphenylharnstoff-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) (2x) unterschiedlicher Aktivität, was Mechanismen mit den Zwischenstufen Benzhydroxamsäure und Phenylisocyanat erklären.*

\* ) Faculty of Science, University of Teheran/Iran

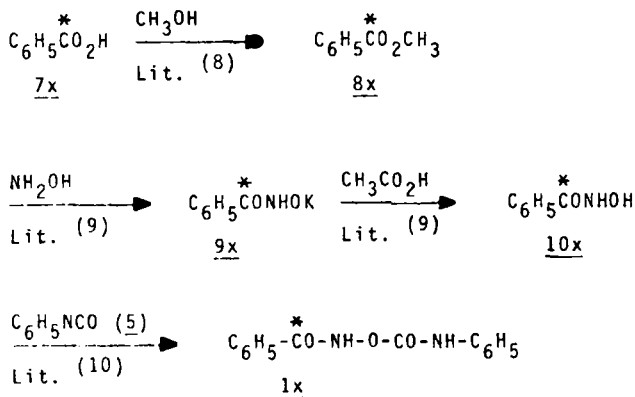


Reaktionsschema 1

Rajappa und Iyer (5) als Alternative auch die cyclische Zwischenstufe 6 (Reaktionsschema 1).

Wir haben die Reaktion mit *N*-Benzoyl-(carbonyl-<sup>14</sup>C)-*O*-phenyl-carbamoyl-hydroxylamin (1x) untersucht, das nach Reaktionsschema 2 dargestellt wird.

Literaturangaben beziehen sich auf die nicht-markierten Verbindungen. Nichtmarkierte Verbindungen werden nur durch Ziffern, <sup>14</sup>C-markierte Verbindungen durch Ziffern und x gekennzeichnet.



Reaktionsschema 2

Bei 200° oder in der Siedehitze der in Tabelle 1 genannten Systeme liefert 1x <sup>14</sup>C-markierten Diphenylharnstoff (2x), dessen Aktivität mit den Bedingungen variiert. Danach existieren verschiedene Wege zum Diphenylharnstoff.

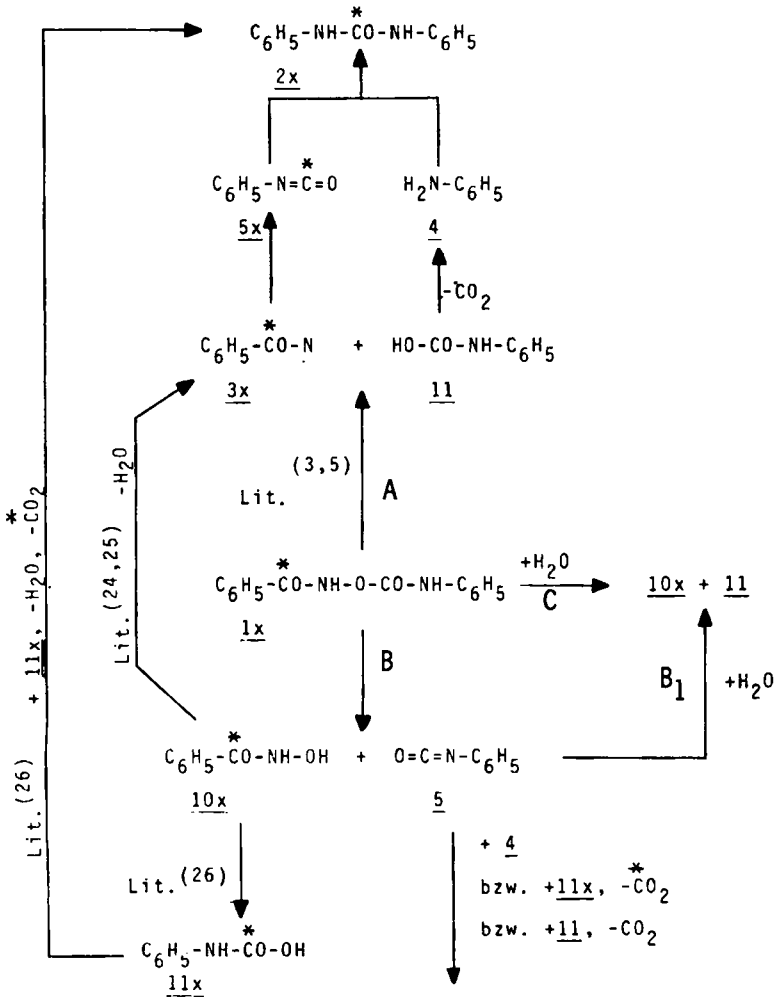
Sowohl O-acylierte Benzhydroxamsäuren (11-16) wie auch die Ester der Phenylcarbaminsäure (17-20) liefern beim Erhitzen Phenylisocyanat bzw. bei Anwesenheit von Wasser N.N'-Diphenylharnstoff (21).

N.N'-Diphenylharnstoff entsteht auch beim Erhitzen von N-Benzyliden-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamin (O-Phenylcarbamoyl-benzal-

Tabelle 1: Relative Molaktivitäten von Benzhydroxamsäure-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (10x<sub>2</sub>), N-Benzoyl-(carbonyl-<sup>14</sup>C)-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamin (1x) und daraus hergestelltem N.N'-Diphenylharnstoff-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (2x)

Vers.	Bedingungen	rel. Molaktivität [%]
2	<u>10x<sub>2</sub></u> aus <u>8x<sub>2</sub></u>	101.1
3	<u>1x</u> aus <u>10x<sub>2</sub></u> + <u>5</u>	100
4a	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /3 Stdn. 200°	*65.7
4b <sub>1</sub>	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /Toluol/2 Stdn. 110°	70.9
4b <sub>2</sub>	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /Toluol/4 Stdn. 110°	81.8
4c <sub>1</sub>	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /Dioxan/5.5 Stdn. 100°	39.4
4c <sub>2</sub>	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /Dioxan/13 Stdn. 100°	50.4
4d	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /Dioxan/H <sub>2</sub> O/4.5 Stdn. 100°	7.42
4e	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /H <sub>2</sub> O/0.5 Stdn. 100°	24.0
4f	<u>2x</u> aus <u>1x</u> /H <sub>2</sub> O/NaOH/0.5 Stdn. 100°	52.9

oxim) (22,23). - Damit bieten sich für die Bildung von *N,N'*-Diphenylharnstoff (2x) aus *N*-Benzoyl-(carbonyl-<sup>14</sup>C)-*O*-phenylcarbamoylhydroxylamin (1x) die Wege A mit <sup>14</sup>C-markiertem Phenylisocyanat (5x) und B mit nichtaktivem Phenylisocyanat (5) an (Reaktionsschema 3).



Reaktionsschema 3

Dünnschichtchromatographisch oder mittels Farbreaktion wird Benzhydroxamsäure (10) nachgewiesen, und zwar in größeren Mengen in den wäßrigen Systemen 4d und 4e. Das spricht für die bevorzugte Bildung von 10x durch Hydrolyse (Weg C); wasserliefernde Schritte aus Schema 3 lassen auch die hydrolytische Spaltung von 1x in nichtwäßrigen Systemen zu. Im nichtwäßrigen System dürfte dann allerdings die Bildung von 10x nach Weg B mehr Gewicht haben. - Den Beweis für die Spaltung nach B oder die Hydrolyse nach C bringt die Isolierung markierter Benzhydroxamsäure mit derselben Molaktivität wie ihr Ausgangsmaterial 1x bei Versuch 4d.

Die Spaltung von nichtmarkiertem N-Benzoyl-O-phenylcarbamoylhydroxylamin (1) bei Gegenwart von markierter Benzhydroxamsäure (10x<sub>1</sub>) zu markiertem Diphenylharnstoff (2x) beweist, daß 10x ein Zwischenprodukt für 2x ist. Nach Tabelle 2 entsteht in wäßrigen Systemen weniger markierter Diphenylharnstoff, was die bevorzugte Weiterreaktion von 10x im wasserfreien System erklärt.

Tabelle 2: N.N'-Diphenylharnstoff-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (2x) durch Spaltung von 1 bei Gegenwart von 10x<sub>1</sub>

Versuch	5a	5b	5c	5d
Molverhältnis <u>10x<sub>1</sub></u> / <u>1</u>	0.0525	0.0639	0.0612	0.0473
ml Lösungsmittel	125 Toluol	20 Dioxan	15 Dioxan, 5 Wasser	100 H <sub>2</sub> O
Reaktionszeit/ Temperatur	4 Stdn./ 110°	13 Stdn./ 100°	4 Stdn./ 100°	0.5 Stdn./ 100°
Molaktivitätsverhältnis <u>2x</u> / <u>10x<sub>1</sub></u>	0.0292	0.0316	0.0059	0.0070

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Forschung und Technologie ermöglicht worden. Dafür bedanken wir uns auch an dieser Stelle.

## Beschreibung der Versuche

Allgemeines. - Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte sind nach Tottoli (Apparat von Büchi) und mit der Kofler-Bank bestimmt.

Farbreaktion auf Benzhydroxamsäure (27,28). - Die Lösung von 10 mg Substanz in 3 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 2 ml H<sub>2</sub>O wird mit 20 µl 2-proz. wäBr. FeCl<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Benzhydroxamsäure wird durch Rotfärbung erkannt.

Dünnschichtchromatographie = DC. - DC-Alufolien Aluminiumoxid F 254 neutral (Typ E), Schichtdicke 0.2 mm der Fa. Merck, Laufmittel Aceton/Methanol (4:1), Sichtbarmachen durch UV-Lampe, R<sub>F</sub>-Werte: 2 : ≈ 0.7, 1 : ≈ 0.2, 10 : ≈ 0.01.

Gaschromatographie = GC. - F6-Gerät der Fa. Perkin-Elmer mit WLD, 2 m Stahlsäule, 3 mm Ø, 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60 - 80 mesh, Helium als Trägergas, Säulentemperatur 120<sup>0</sup>, Einspritzblock 300<sup>0</sup>, Empfindlichkeit E<sub>2</sub>.

Aktivitätsmessung. - Flüssigkeitsszintillationsspektrometer: Packard-Tri-Carb 3375; Szintillatorsystem: 5.0 g PPO + 0.3 g Dimethyl-POP in 667 ml Toluol + 333 ml Äthanol. Löscheffekte werden mit der Extrapolationsmethode nach Kirchhoff (29) erfaßt. Mit ca. 20 mg Substanz in 15 ml Szintillatorlösung werden bei

jeweils 3 Einwaagen 5 mal  $10^5$  Impulse gemessen.

Markierte Verbindungen

1) Benzoessäuremethylester-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) ( $8x$ ) (8)

Apparatur: 2 l-Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr. - Zur Lösung von 200  $\mu\text{C}$  Benzoessäure-(carboxyl- $^{14}\text{C}$ ) (Radiochemical Centre, Amersham; 56 mC/mMol), in 425 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $< 0.03\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ) gibt man 200 g Benzoessäure, rührt unter Erwärmen, bis alles gelöst ist, kocht kurz auf, gibt tropfenweise 17 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu und kocht 6.5 Stdn. unter Rückfluß. Man destilliert 200 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab, gibt 300 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu, neutralisiert mit  $\text{NaHCO}_3$  und extrahiert die wäbr. Phase zweimal mit 200 ml Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml gesättigter wäbr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, dann zweimal mit je 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand. Ausbeute 175 g  $8x_1$  vom Sdp.  $199^\circ$ ; Sdp.  $199^\circ$  nach Lit. (8); GC nur 1 Peak.

$8x_1$ :  $280 \cdot 10^6$  Zerf.  $\cdot \text{Min.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;

$8x_2$ : Verdünnung von  $8x_1$  mit 8.

2) Benzhydroxamsäure-(carbonyl- $^{14}\text{C}$ ) ( $10x$ ) (9)

Unter Rühren gibt man die Lösung von 28 g KOH in 70 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  zur Lösung von 23.3 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 120 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ , kühlt dann 5 Min. im Eisbad, saugt ausgefallenes KCl ab und wäscht mit wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$ . 22 g  $8x$  nach 1) werden unter Rühren tropfenweise zum Filtrat gegeben. Man filtriert sofort, läßt das Filtrat über Nacht im Kühlschrank stehen, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig  $\text{CH}_3\text{OH}$ . 12.2 g weißes Kristallisat werden unter Erwärmen in 56 ml 1.25 n Essigsäure gelöst. Man filtriert und läßt nach dem Erkalten über Nacht im Kühlschrank kristallisieren, saugt ab, wäscht



mit wenig H<sub>2</sub>O und trocknet im Exsikkator über festem NaOH.

Ausbeute 7.7 g 10x, farblose Kristalle vom Schmp. 126 - 128°; Schmp. 125 - 128° nach Lit. (9).

Umkristallisieren von 2 g 10x aus 20 ml Essigester liefert 0.5 g 10x vom Schmp. 126.5 - 128° zur Aktivitätsbestimmung.

10x<sub>1</sub> aus 8x<sub>1</sub>:  $276 \cdot 10^6$  Zerf. · Min.<sup>-1</sup> · Mol<sup>-1</sup>;

10x<sub>2</sub> aus 8x<sub>2</sub>:  $64.9 \cdot 10^6$  Zerf. · Min.<sup>-1</sup> · Mol<sup>-1</sup>.

### 3) N-Benzoyl-(carbonyl-<sup>14</sup>C)-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamin (1x)

Man löst unter Feuchtigkeitsausschluß 13.3 g 10x<sub>2</sub> nach 2) in 45 ml mit NaOH getrocknetem Pyridin, tropft unter Rühren und Eiskühlung 12 ml Phenylisocyanat zu, entfernt das Eisbad, rührt noch 10 Min., gibt 240 ml Normalbenzin/Chloroform (3:1) zu, saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit 200 ml Normalbenzin. Zweimaliges Kristallisieren aus 200 ml Athanol liefert 13.5 g 1x; weiße Prismen, die bei 176 - 178° unter Gasentwicklung schmelzen, wieder erstarren und dann bei 238° endgültig schmelzen; Zers.P. 171 - 173° nach Lit. (4), 180° nach Lit. (2), Wiedererstarren und Schmelzen bei 232° nach Lit. (2); löslich in 2-proz. NaOH; Farb-reaktion mit FeCl<sub>3</sub> negativ; DC nur 1 Fleck.

1x:  $64.2 \cdot 10^6$  Zerf. · Mol<sup>-1</sup> · Min.<sup>-1</sup>.

### 4) Zersetzung von N-Benzoyl-(carbonyl-<sup>14</sup>C)-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamin (1x) zu N,N'-Diphenylharnstoff-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (2x)

2x fällt nach a - f in weißen Nadeln an. Die Dünnschichtchromatogramme zeigen nur einen Fleck. Ausbeuten und Molaktivitäten

gelten für die aus Toluol umkristallisierten Produkte.

a) ohne Lösungsmittel

In einem Sublimierapparat werden 0.85 g 1x innerhalb von 30 Min. auf  $200^{\circ}$  erhitzt und dann noch 3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Man kristallisiert das Sublimat um.

0.25 g 2x:  $42.5 \cdot 10^6$  Zerf.  $\cdot$  Mol $^{-1}$   $\cdot$  Min. $^{-1}$ .

b) in Toluol

0.5 g 1x werden in 125 ml Toluol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; beim Erkalten kristallisiert 2x in Nadeln aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig Toluol und kristallisiert um ( $b_1$ ).

0.25 g 2x von  $b_1$ :  $45.5 \cdot 10^6$  Zerf.  $\cdot$  Mol $^{-1}$   $\cdot$  Min. $^{-1}$ .

Die Mutterlauge mit 1x, 2x und 10x<sub>2</sub> (DC) wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel bis auf 50 ml ab, isoliert 2x und arbeitet wie oben auf ( $b_2$ ).

0.05 g 2x von  $b_2$ :  $52.5 \cdot 10^6$  Zerf.  $\cdot$  Mol $^{-1}$   $\cdot$  Min. $^{-1}$ .

c) in Dioxan

0.85 g 1x werden in 20 ml Dioxan 5.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man entnimmt 5 ml Reaktionslösung ( $c_1$ ) und kocht den Rest weitere 7.5 Stdn. ( $c_2$ ).

Von  $c_1$  und  $c_2$  wird das Lösungsmittel abgedampft. Man rührt die Rückstände jeweils 15 Min. mit 40 ml 2-proz. wäbr. NaOH, saugt vom Ungelösten ab und wäscht mit  $H_2O$ . Der Filterrückstand wird umkristallisiert.

0.1 g 2x von  $c_1$ :  $25.3 \cdot 10^6$  Zerf.·Mol<sup>-1</sup>·Min.<sup>-1</sup>;

0.35 g 2x von  $c_2$ :  $32.4 \cdot 10^6$  Zerf.·Mol<sup>-1</sup>·Min.<sup>-1</sup>.

d) in Dioxan/H<sub>2</sub>O

0.85 g 1x werden in 15 ml Dioxan + 5 ml H<sub>2</sub>O 4.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man dampft das Lösungsmittel ab, rührt den Rückstand (2x + 10x) 15 Min. mit 40 ml 2-proz. wäBr. NaOH, saugt ab, wäscht mit H<sub>2</sub>O und kristallisiert den Filtrerrückstand um.

0.2 g 2x:  $4.76 \cdot 10^6$  Zerf.·Mol<sup>-1</sup>·Min.<sup>-1</sup>.

Das alkalische Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und dreimal mit 30 ml Äther extrahiert. Man dampft den Äther ab, kristallisiert den Rückstand aus Toluol um und erhält 0.1 g 10x vom Schmp. 124 - 126°.

10x:  $65.7 \cdot 10^6$  Zerf.·Mol<sup>-1</sup>·Min.<sup>-1</sup>.

e) in H<sub>2</sub>O

0.7 g 1x werden in 100 ml H<sub>2</sub>O 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten saugt man Ungelöstes ab, wäscht es mit H<sub>2</sub>O und kristallisiert um.

0.3 g 2x:  $15.4 \cdot 10^6$  Zerf.·Mol<sup>-1</sup>·Min.<sup>-1</sup>.

f) in H<sub>2</sub>O/NaOH

0.7 g 1x und 0.1 g NaOH werden in 60 ml H<sub>2</sub>O 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Man arbeitet nach e) auf.

0.3 g 2x:  $34.0 \cdot 10^6$  Zerf.·Mol<sup>-1</sup>·Min.<sup>-1</sup>.

5) Zersetzung von N-Benzoyl-O-phenylcarbamoyl-hydroxylamin (1) +  
Benzhydroxamsäure-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (10x<sub>1</sub>) zu N.N'-Diphenylharn-  
stoff-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (2x)

Nach Tabelle 3 werden die Lösungen mit 1 und 10x<sub>1</sub> unter Rückfluß gekocht. Mit Toluol wird nach 4b), mit Dioxan nach 4c), mit Dioxan/H<sub>2</sub>O nach 4d) und mit H<sub>2</sub>O nach 4e) aufgearbeitet. Ausbeuten und Molaktivitäten der zweimal aus Toluol umkristallisierten Präparate stehen in Tabelle 3.

Tabelle 3: N.N'-Diphenylharnstoff-(carbonyl-<sup>14</sup>C) (2x) durch Spaltung von 1 bei Gegenwart von 10x<sub>1</sub>

Versuch	5a	5b	5c	5d
<u>10x<sub>1</sub></u> [mg]	14.2	15.5	20.7	5.42
<u>1x</u> [mg]	507	453	632	214
Lösungsmittel [ml]	125 Toluol	20 Dioxan	15 Dioxan, 5 Wasser	100 H <sub>2</sub> O
Rückfluß [Std.]	4	13	4	0.5
Ausbeute <u>2x</u> [mg]	190	140	180	50
MA von <u>2x</u> [10 <sup>6</sup> Zerf. Min. <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup> ]	8.11	8.77	1.66	1.93

## Literaturverzeichnis

- 1) XV. Mitteilung: Zörkendörfer, E.-  
J. Labelled Compounds [Brüssel], im Druck.

- 2) Hurd, C.D. und Bauer, L.-  
J. Amer. chem. Soc. 76: 2791 (1954).
- 3) Stolberg, M.A., Tweit, R.C., Steinberg, G.M. und Wagner-Jauregg, T.-  
J. Amer. chem. Soc. 77: 765 (1955).
- 4) Grigat, E. und Pütter, R.-  
Chem. Ber. 98: 1359 (1965);  
Deutsche Auslegeschrift 1267208 vom 7. Nov. 1964  
[C.A. 69: 86601f (1968)].
- 5) Nagarajan, K., Rajappa, S. und Iyer, V.S.-  
Tetrahedron [London] 23: 1049 (1967).
- 6) Hackley, B.E., Jr., Plapinger, R., Stolberg, M. und Wagner-Jauregg, T.-  
J. Amer. chem. Soc. 77: 3651 (1955).
- 7) Mukaiyama, T. und Nohira, H.-  
J. org. Chemistry 26: 782 (1961).
- 8) Organikum, S. 367, 369,  
3. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,  
Berlin 1964.
- 9) Hauser, C.R. und Renfrow, W.B., Jr.-  
Org. Synthesis, Vol. II, S. 67.
- 10) Marquis, R.-  
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 143: 1163 (1906).
- 11) Thiele, J. und Pickard, R.H.-  
Liebigs Ann. Chem. 309: 189 (1899).
- 12) Pieschel, F.-  
Liebigs Ann. Chem. 175: 305 (1875).

- 13) Scheuing, G. und Hensle, A.-  
Liebigs Ann. Chem. 440: 87 (1924).
- 14) Lwowski, W.-  
Angew. Chem. 79: 922 (1967).
- 15) Khorgami, M.H. und Darvich, M.R.-  
Bull. Fac. Science, Teheran Univ. 3 (4): 9 (1972)  
[C.A. 77: 61478g (1972)].
- 16) Walling, C. und Naglieri, A.N.-  
J. Amer. chem. Soc. 82: 1820 (1960).
- 17) Leuckart, R. und Schmidt, M.-  
Ber. dtsh. chem. Ges. 18: 2338 (1885).
- 18) Leuckart, R.-  
J. prakt. Chem. [2] 41: 301 (1890).
- 19) Petersen, S.-  
Liebigs Ann. Chem. 562: 205 (1949).
- 20) Petersen, S. — Houben-Weyl-Müller,  
Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. VIII, S.127,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
- 21) Busch, M., Blume, G. und Pungs, E.-  
J. prakt. Chem. [2] 79: 513 (1909).
- 22) Goldschmidt, H.-  
Ber. dtsh. chem. Ges. 22: 3101 (1889).
- 23) Brady, O.L. und Dunn, F.P.-  
J. chem. Soc. [London] 1916: 672.
- 24) Lossen, W.-  
Liebigs Ann. Chem. 175: 313 (1875).

- 25) Tiemann, F.—  
Ber. dtsh. chem. Ges. 24: 4162 (1891).
- 26) Caronna, G. und Maggio, F.—  
Gazz. chim. ital. 83: 527 (1953).
- 27) Abdoh, Y., Khorgami, M.H. und Kowsar-Nechan, M.T.—  
Lebensm.-Wiss. u. Technol. 5: 219 (1972).
- 28) Mathis, F.—  
Bull. Soc. chim. France 1953: 11.
- 29) Kirchhoff, K.— Privatmitteilung.