

ÜBER EINE NEUE UMLAGERUNGSREAKTION BEI DINITROSUBSTITUIERTEN
DIPHENYLHARNSTOFFEN

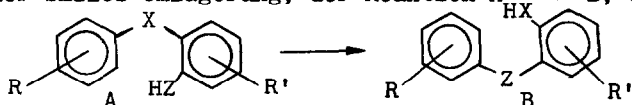
H.-H. Otto

Institut für Pharmazeutische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn

(Received in Germany 7 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

Eine soeben erschienene Mitteilung von Gilman, Levitan und Sternbach¹⁾ in dieser Zeitschrift veranlaßt mich, über eigene vor einiger Zeit durchgeführte Untersuchungen vorläufig zu berichten.

Von der Smiles-Umlagerung, der Reaktion $A \rightarrow B$, die ursprünglich mit



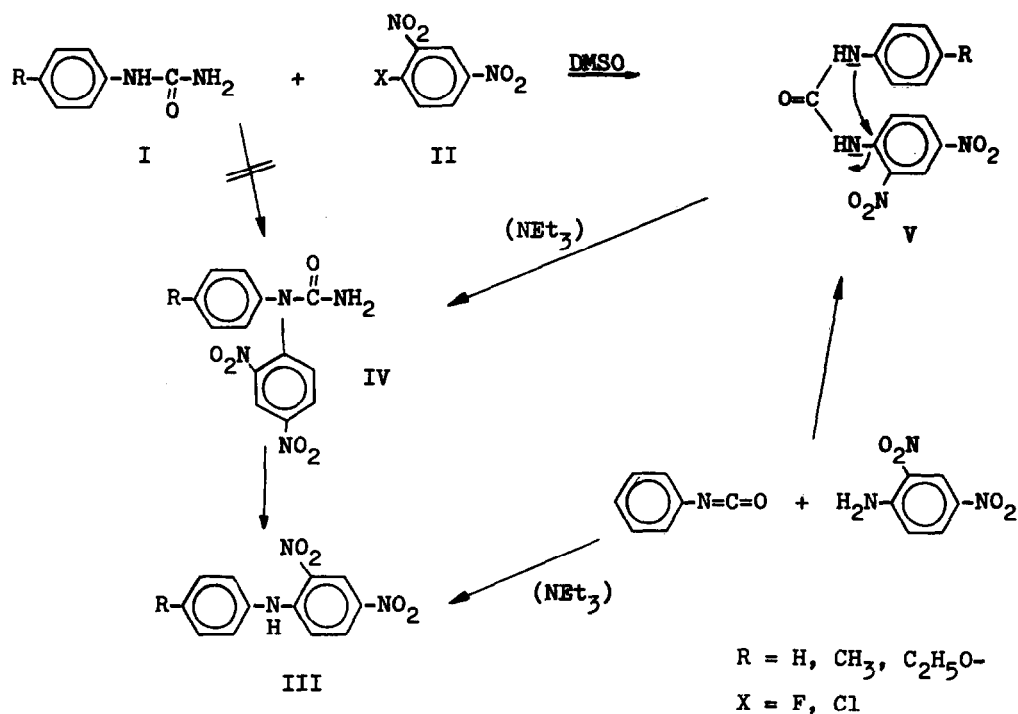
$X = SO_2$ und $Z = O$ oder N gefunden wurde²⁾, ist in mehreren Arbeiten³⁾⁴⁾⁵⁾ gezeigt worden, daß auch andere Kombinationen von Heteroatomen möglich sind. In allen bekannten Fällen befindet sich jedoch zwischen den Gruppen X und Z eine Brücke von 2 Kohlenstoffatomen - meistens ein aromatischer Ring, selten aliphatische Kohlenstoffatome⁶⁾.

Es soll hier eine Reaktion beschrieben werden, die soweit bekannt, das erste Beispiel einer Smiles-Reaktion darstellt, bei der X und Z nur durch 1 Kohlenstoffatom und zwar eine Carbonylgruppe getrennt sind, und bei der X und Z beides Stickstoffatome sind.

Erwärmt man die Arylharnstoffe I einige Zeit mit 2,4-Dinitrohalogenbenzolen II in Dimethylsulfoxid, so erhält man nach dem Aufarbeiten 2,4-Dinitrodiphenylamine III.

Für den ersten Schritt der Reaktion, den nucleophilen Angriff am Halogenaromaten bestehen zwei Möglichkeiten. Greift der sek. Amidstickstoff an, so würden N,N-Diarylharnstoffe IV entstehen, von denen bekannt ist, daß sie thermisch sehr unbeständig sind⁸⁾; sie zerfallen unter Abspaltung

eines sek. Amins. Erfolgt jedoch der Angriff durch den primären Amidstickstoff, so entstehen zunächst die N,N'-Diarylarnstoffe V. Es wird nun angenommen, daß bei der oben beschriebenen Reaktion tatsächlich letzteres der Fall ist, und daß sich die Diarylarnstoffe V im nächsten Schritt in einer Smiles-Reaktion zu den Verbindungen IV umlagern, aus denen dann die Diphenylamine III entstehen. Diese Annahme ist insofern sinnvoll, als zum einen die Nucleophilie des primären Amidstickstoffes größer sein sollte⁹⁾, zum anderen ein Angriff durch den sekundären Amidstickstoff sterisch ungünstiger ist. Des weiteren sprechen folgende experimentelle Befunde für das Auftreten der N,N'-Diarylarnstoffe V und ihre Umlagerung zu IV. Bei der Reaktion von Phenylisocyanat mit 2,4-Dinitranilin erhält man in Benzol bei Raumtemperatur keine Umsetzung, in Dimethylsulfoxid dagegen bei Raumtemperatur teilweise Umsetzung zu V¹⁰⁾. Führt man beide Reaktionen bei Siedetemperatur durch, so wird als Reaktionsprodukt III isoliert. Durch Zusatz von etwas Triäthylamin läßt sich in den beiden letzten Fällen die Reaktion deutlich beschleunigen. Und schließlich erhält man aus V beim Erwärmen in DMSO ausschließlich III. Auch diese Reaktion wird durch Zusatz von Triäthylamin erheblich beschleunigt.



Anmerkungen und Literatur

1. N. W. Gilman, P. Levitan u. L. H. Sternbach, *Tetrahedron Letters* **1970** (47), 4121
2. A. A. Levy, H. C. Rains u. S. Smiles, *J. chem. Soc. London* **1931**, 3264; W. J. Evans u. S. Smiles, *ibid.* **1935**, 181 *ibid.* **1936**, 329
3. I. F. Bunnett u. R. E. Zahler, *Chem. Rev.* **49**, 369 (1951)
4. W. T. Caldwell u. G. C. Schweiker, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5187 (1952)
5. G. E. Bonvicino, L. G. Yogodzinski u. R. A. Hardy jr., *J. org. Chemistry* **27**, 4272 (1962)
6. K. G. Kleb, *Angew. Chem.* **80**, 284 (1968)
7. Die Identität aller erhaltenen Substanzen wurde durch Vergleich mit authentischem Material sichergestellt.
8. Bei Versuchen, die Verbindungen IV aus Nitroharnstoff und III darzustellen, konnte nur die Zersetzung der Nitroharnstoffe beobachtet werden. In allen Fällen wurde III wiedergewonnen, vgl. dazu Houben-Weyl, *Meth. der org. Chemie* 4. Aufl. 1952, Bd. 8, S. 153

9. Vgl. z. B. R. B. Horner u. C. D. Johnson in The Chemistry of Amides, herausg. vom J. Zabicky, Interscience Publ. London 1970 S. 187 f.
10. Daß DMSO die nucleophile Substitution am Aromaten wesentlich beschleunigt, ist seit einiger Zeit bekannt, vgl. z. B. H. Suhr, Ber. Bunsenges. 67, 893 (1963); dto. Chem. Ber. 97, 3277 (1964).