

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Grambal; Jiří Mollin; Miloslav Hejsek

Studium der Derivate von Hydroxylamin Synthese einiger 1,3- Disubstituierter
Hydroxythioharnstoffe und ihrer Reaktionen

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
11 (1971), No. 1, 351--357

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119952>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

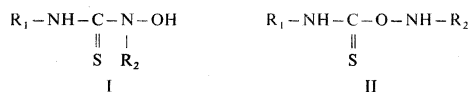
**STUDIUM DER DERIVATE VON HYDROXYLAMIN
 SYNTHESE EINIGER 1,3-DISUBSTITUIERTER
 HYDROXYTHIOHARNSTOFFE UND IHRER REAKTIONEN**

E. GRAMBAL, J. MOLLIN UND M. HEJSEK

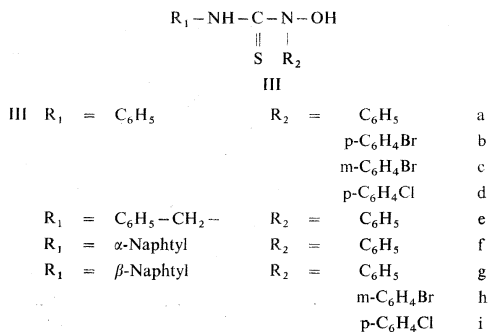
(Eingelangt am 4. 7. 1969)

Es wurden einige 1,3-disubstituierte Hydroxythioharnstoffe vorbereitet. Am Modellstoff 1,3-Diphenylhydroxythioharnstoff wurde die Reaktivität studiert. Die Ergebnisse der Experimente wurden durch Zersetzung des Stoffes in neutralem und saurem Medium interpretiert.

In dem vorhergehenden Bericht dieser Reihe¹⁾ wurde die Aufmerksamkeit auf die Isomerie der Hydroxythioharnstoffe nach Formel I und II gelenkt.



Zur Erweiterung des experimentiellen Materials wurden einige weitere Derivate von 1,3-Hydroxythioharnstoffen der allgemeinen Formel III mit der Absicht vorbereitet, die chemische Reaktivität dieser Stoffe zu untersuchen.



Von den vorbereiteten Stoffen wurden UV Spektren in Alkohol untersucht. Die gemessenen Werte sind graphisch in Abb. 1 und 2 angegeben. Der Verlauf der Extinktions-Kurven IIIa, IIIb und IIIc deutet an, daß die Einführung des Atoms Br in das Molekül den Wert der Extinktions-Koeffizienten erhöht. Eine analoge Schluß-

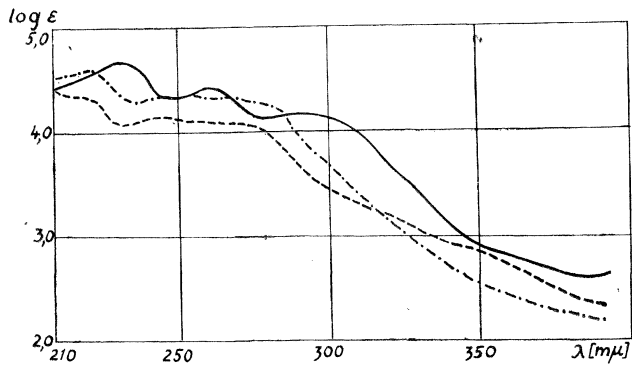


Abbildung 1. UV Spektren von 1 β -Naphthyl-3p-chlorphenylhydroxythioharnstoff (—), 1-Phenyl-3p-chlorphenylhydroxythioharnstoff (---), 1-Phenyl-3p-bromphenylhydroxythioharnstoff (-.-).

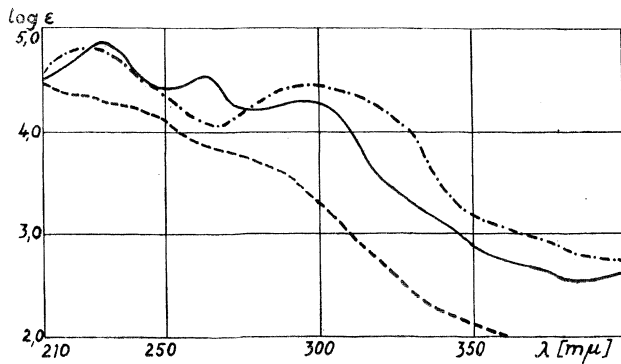


Abbildung 2. UV Spektren von 1 β -Naphthyl-3-phenylhydroxythioharnstoff (—), 1-Benzyl-3-phenylhydroxythioharnstoff (---), 1 α -Naphthyl-3-phenylhydroxythioharnstoff (-.-).

folgerung ergibt sich ebenfalls aus dem Vergleich der Spektren IIIg und IIIh. Die Spektren 1-Naphtyl und 2-Naphtyl der Derivate sind unterschiedlich. Die Spektralwerte der gemessenen Stoffe ändern sich mit der Dauer nur wenig.

Dieses experimentielle Material ergab die Möglichkeit weiterer synthetischer Studien, einerseits wegen Azyliationsmöglichkeiten, andererseits wegen der Möglichkeit des Abschlusses des Dihydrooxdiazol-Zyklus, wie es bei Amidoxim²⁾ zutrifft,

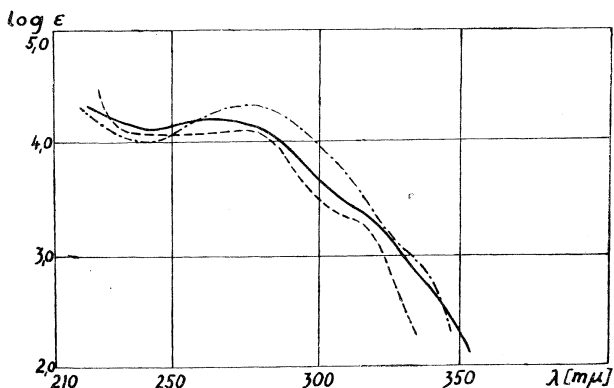


Abbildung 3. UV Spektren der frischen (---) und etwa 4 Stunden alten (—) Lösung des 1,3-Diphenylhydroxythioharnstoffes in Gleichstellung mit dem Spektrum des 1,3-Diphenylthioharnstoffes.

weitere kann eine Fähigkeit der Moleküle zu Alkyliations-Reaktionen erwartet werden. Als Modellstoff wurde 1,3-Diphenylhydroxythioharnstoff gewählt. Obwohl alle Reaktionen unter Berücksichtigung der niedrigen Thermostabilität des Ausgangsstoffes bei Laboratoriumstemperatur vorgenommen wurden, führte keine Reaktion zum gewünschten Ziel. Aus diesem Grunde wurde die Stabilität des Modellstoffes IIIa in alkoholischen und sauren, wässrig-alkoholischen Lösungen nur mit dem Ziel der primären Zersetzungsreaktion verfolgt. Eine Isolierung der Reaktionsprodukte und das Studium der Kinetik ihrer weiteren Veränderungen sind nicht das Ziel dieser Arbeit.

Mit Rücksicht darauf, daß es bekannt ist, daß der saure Charakter von IIIa mit der Zeit verschwindet¹⁾, wurde zur Veränderungsindikation eine neutralisierende Titration unter Benützung von Thymolphthaleine benützt, dessen Farbübergang im alkalischeren Bereich, als pK des untersuchten Stoffes, liegt. Die kinetische Studie wurde bei verschiedenen Temperaturen in Äthanol durchgeführt. Aus der Analyse

der gemessenen Kurven geht hervor, daß die Gesamtveränderung des Stoffes kompliziert ist. In der ersten Phase ist es möglich, den Reaktionsverlauf als Reaktion der ersten Ordnung zu bezeichnen. Diese Voraussetzung wurde durch die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration beglaubigt. Diese Konzentrationsänderungen bestätigen eine streng monomolekulare Reaktion. Das Reaktionsprodukt unterliegt in diesem Medium einer weiteren Reaktion, welche, bei dem bisherigen Material schwer genaue Schlüsse ziehen läßt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Wärme ist in Tabelle I angegeben. Aus der Ab-

Tabelle I

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur im gegebenen Medium

Medium		20°	30°	40°	50°	60 °C
Alkohol	k	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$1,295 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$8,27 \cdot 10^{-4}$
	lnk	-9,57	-8,94	-8,32	-7,66	-7,08
Alkohol 66%+ Wasser 34%	k		$2,81 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-4}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$
	lnk		-8,17	-7,66	-7,32	-7,26
Alkohol 66%+ Wasser 34%+ HCl (pH = 3,1)	k		$5,04 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$		
	lnk		-9,86	-9,58		
	1/T	$3,41 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$

hängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von Wärme wurde unter Zuhilfenahme der Arrhenius-Gleichung die Aktivationsenergie der Zersetzung im Werte von $13,5 \pm 0,6 \text{ Kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ errechnet.

Es ist bekannt aus der Literatur, daß durch Erwärmung von 1,3-Diphenylhydroxythioharnstoff in Alkohol 1,3-Diphenylthioharnstoff entsteht. In Übereinstimmung mit dieser Behauptung sind auch unsere spektroskopischen Messungen (Abb. 3), welche ein Spektrum einer frischen und einer cca 4 Stunden alten Lösung zeigen. Aus den Titrationsdaten (Tab. I) ist ersichtlich, daß in der Lösung der ursprüngliche Stoff praktisch verschwand, daß aber das gefundene Spektrum dem Spektrum von 1,3-Diphenylhydroxythioharnstoff und 1,3-Diphenylthioharnstoff sehr ähnlich ist. Kinetische Messungen zeigen an, daß die Reaktion mindestens über ein Zwischenprodukt verlaufen muss. Daraus kann geurteilt werden, daß das gemessene Spektrum der Lösung nach Ablauf von 4 Stunden einem Gemisch des Zwischenproduktes und des Endstoffes entspricht.

Weiter wurde Zersetzung des Modellstoffes im wässrig-alkoholischen Medium von 66% Äthanol untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Zersetzung eine kinetische Gleichung der ersten Ordnung entspricht. Die gemessenen Geschwindig-

keitskonstanten und Aktivationsenergien sind in Tab. I und Tab. II angegeben. Vergleiche mit analogen Werten, die im alkoholischen Medium zur Zersetzung des Stoffes gefunden waren zwar ergeben, daß die Geschwindigkeitskonstante unter Laborbedingungen etwas höher ist, daß aber der Wert der Aktivationsenergie auf

Tabelle II

Die Aktivationsenergien im gegebenen Medium

Medium	E (Kcal. Mol ⁻¹)
Alkohol	13,5
Alkohol 66%+ Wasser 34%	7,9
Alkohol 66%+ Wasser 34%+ HCl (pH = 3,1)	5,5

ungefähr den halben Wert absinkt. Daraus ergibt sich, daß an der Zersetzung des untersuchten Stoffes auch Wassermoleküle beteiligt sind. Ihre Konzentration ist allerdings im Vergleich mit dem untersuchten zu hoch und deshalb haben sie keinen Einfluß auf die Reaktionsordnung. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind deshalb keine echten Geschwindigkeitskonstanten, doch erlauben sie immerhin die Feststellung des Wertes der Aktivationsenergie.

Analog gemessen wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von IIIa in 66% Äthanol unter Ansäuern mit HCl. Die Messwerte pH dieser Lösungen waren 3,1 pH. Auch in diesem Falle handelt es sich um eine Reaktion der ersten Ordnung; auch wenn der Einfluss der Wasser-Moleküle und H⁺ Ionen nicht übersehen werden darf. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. I angegeben. Die aus diesen Werten nach der Arrhenius-Gleichung berechnete Aktivationsenergie wurde im Werte von 5,5 Kcal. Mol⁻¹ gefunden.

Eine Ausscheidung von Schwefel, in der Literatur bei Stoffänderungen angegeben, wurde weder in diesem, noch in dem vorhergehenden Falle beobachtet.

Vom rein-kinetischen Standpunkt gesehen, haben die in dieser Arbeit angeführten Ergebnisse nur Orientierungscharakter. Trotzdem erlauben sie eine Schätzung der Möglichkeiten der Reaktivität der untersuchten Stoffe und unter diesem Aspekt sind sie in voller Übereinstimmung mit unseren Experimenten.

In der Literatur leider fehlen kinetische Messungen, welche einen genauen Vergleich der gefundenen Werte mit Werten der erwarteten Reaktionen bei ähnlichen Stoffen erlauben. Trotzdem kann behauptet werden, daß die gefundenen Aktivations-

energien bedeutend niedriger, als die Aktivationsenergien gewöhnlicher Reaktionen sind. Daraus geht ein komplizierter Reaktionsverlauf der untersuchten Stoffe hervor, welcher in seiner Grundlage in einigen Fällen die Reaktion der Zersetzungsprodukte sein kann. Besonders auffallend ist das Absinken der Aktivationsenergie in Gegenwart von H^+ Ionen, welches eindeutig einen glatten Verlauf der einfachen Azylationen ausscheidet wobei es zu einer Entstehung von saurem Medium kommt.

Hier entspringen alle Schwierigkeiten der Azylationen, welche in ihrer Realisation sehr kompliziert sein können.

EXPERIMENTIELLER TEIL

Es wurden vorbereitet: Phenylhydroxylamin³⁾, p-Bromphenylhydroxylamin⁴⁾, m-Bromphenylhydroxylamin⁵⁾, p-Chlorphenylhydroxylamin⁶⁾, Benzylisothiocyanat⁷⁾, α -Naphthylisothiocyanat⁸⁾, β -Naphthylisothiocyanat⁹⁾.

Equimolare ätherische Lösungen wurden bei Laboratoriumstemperatur vermischt und 24 Stunden zur Reaktion belassen. Die ausgeschiedenen Hydroxythioharnstoffe wurden abgesaugt, mit Äther durchgewaschen, an der Luft getrocknet und analysiert. Die gefundenen Schmelzpunkte und Analysenergebnisse gibt Tab. III. an.

Tabelle III

Die Analysenergebnisse der synthetisierten Stoffe

Stoff		Mol. Gew.	Schmp.	C	H	N	
III	b	323,16	134	48,50	3,41	8,66	Ber.
				48,36	3,60	8,48	Gef.
	c	323,16	118—9	48,50	3,41	8,66	Ber.
				48,40	3,30	8,92	Gef.
	d	278,70	126	56,30	3,94	9,71	Ber.
				56,15	3,95	9,93	Gef.
	e	258,27	151—3	65,10	5,46	10,85	Ber.
				65,00	5,53	10,76	Gef.
	f	294,30	130	69,37	4,80	9,52	Ber.
				69,58	4,81	9,72	Gef.
	g	294,30	134	69,37	4,80	9,52	Ber.
				69,23	4,91	9,30	Gef.
	h	373,22	191	54,66	3,77	7,44	Ber.
				54,71	3,48	7,52	Gef.
	i	328,78	151	62,31	3,97	8,50	Ber.
				62,46	4,20	8,32	Gef.

UV Spektren wurden in alkoholischen Lösungen mittels Spektrophotometer Beckman DU gemessen.

Kinetische Messungen wurden unter Zuhilfenahme von 10^{-3} – 10^{-2} M Lösung 1,3-Diphenylhydroxythioharnstoff durchgeführt.

LITERATUR

- [1] Grambal F., Mollin J., Hejsek M.: Mh. für Chem. **101**, 120 (1970)
- [2] Tiemann F.: Ber. **22**, 2 412, (1889).
- Zimmer H.: Ber. **22**, 3 140 (1889).
- [3] Gilman H.: Organic Syntheses Vol 1, Seite 445 John Wiley, N. York 1961.
- [4] Bamberger E.: Ber. **28**, 1 218 (1895).
- [5] Bamberger E., Knecht M.: Ber. **29**, 863 (1896).
- [6] Bamberger E., Baudisch O.: Ber. **42**, 3 568 (1909).
- [7] Henricke H.: Ann. **344**, 19 (1906).
- [8] Von Hoffmann A. W.: Ber. **15**, 985 (1882).
- [9] Cosiner C.: Ber. **14**, 58 (1881).

Shrnutí

STUDIUM DERIVÁTŮ HYDROXYLAMINU. SYNTHESY NĚKTERÝCH 1,3-DISUBSTITUOVANÝCH HYDROXYTHIOMOČOVIN A JEJICH REAKCÍ

F. GRAMBAL, J. MOLLIN, M. HEJSEK

Byly připraveny některé 1,3-disubstituované hydroxythiomocoviny. Na modelové látce 1,3-difenylhydroxythiomocovině byla studována její reaktivita. Výsledky experimentů byly interpretovány rozkladem látky v neutrálním a kyselém prostředí.

Summary

A STUDY OF HYDROXYLAMINE-DERIVATIVES. THE SYNTHESSES OF SOME 1,3-DISUBSTITUTED HYDROXYTHIOUREA AND THEIR REACTIONS

F. GRAMBAL, J. MOLLIN, M. HEJSEK

Some 1,3-disubstituted hydroxythioureae have been prepared. On a model substance of 1,3-diphenylhydroxythiourea was studied its reactivity and experimental results were interpreted by decomposition of this substance in a neutral as well as acid media.