

ERNST GRIGAT und ROLF PÜTTER

Chemie der Cyansäureester, IV¹⁾Umsetzung von Cyansäureestern mit amino- bzw. imino-
gruppenhaltigen Substanzen

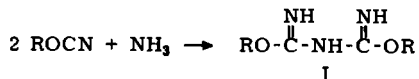
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Zwischenproduktenabteilung
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 15. Mai 1964)

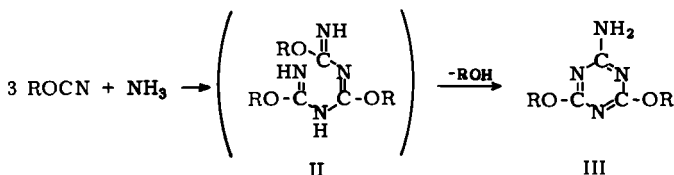
Die Umsetzung der Cyansäureester²⁾ mit Ammoniak führt zu Imino-bis-carbimidsäureestern und 2-Amino-4.6-diaroxy(bzw. -alkoxy)-1.3.5-triazinen. Mit aliphatischen oder aromatischen primären Aminen erhält man je nach Reaktionsbedingungen Imino-bis-carbimidsäureester oder Isoharnstoffe, mit sekundären Aminen schließlich nur Isoharnstoffe.

1. UMSETZUNG VON AMMONIAK MIT CYANSÄUREESTERN

Läßt man bei Raumtemperatur in ätherischer Lösung Ammoniak auf Cyansäureester einwirken, so erhält man in guten Ausbeuten die bisher nicht zugänglichen Imino-bis-carbimidsäureester (I).



In Alkohol oder Wasser als Lösungsmittel erhält man dagegen, vermutlich über II als Zwischenstufe, unter Abspaltung eines Mol. der Hydroxyverbindung 2-Amino-4.6-diaroxy(bzw. -alkoxy)-1.3.5-triazine (III). II konnte nicht gefaßt werden.



Besonders glatt verläuft die Bildung von III in schwach basischem Medium, also wenn man nicht von Ammoniak, sondern beispielsweise von Ammoniumcarbonat oder -hydrogencarbonat ausgeht.

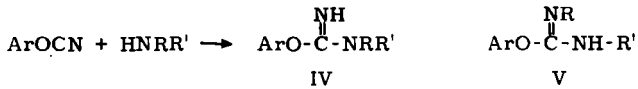
I setzt sich mit Acylierungsmitteln, wie Acetylchlorid oder Orthoameisensäureester, erwartungsgemäß zu Bis-aryloxy-triazinen um.

1) III. Mitteil.: E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3022 [1964], vorstehend.

2) E. GRIGAT und R. PÜTTER, Chem. Ber. 97, 3012 [1964].

2a. UMSETZUNG VON SEKUNDÄREN AMINEN MIT ARYL-CYANATEN

Bei der Einwirkung von sekundären Aminen auf Arylcyanate entstehen in glatter Reaktion die *O*-Aryl-isoharnstoffe IV:

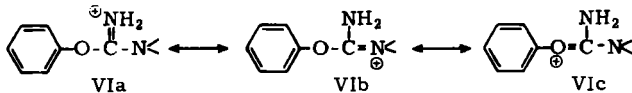


N,N'-disubstituierte Isoharnstoffe der Formel V wurden schon früher aus Carbo-diimiden und Phenolen hergestellt³⁾, *N,N*-disubstituierte Aryl-isoharnstoffe (IV) waren dagegen bisher nicht zugänglich, weil im Gegensatz zu den Alkoholaten⁴⁾ Phenolate nicht an Cyanamide zu addieren sind⁵⁾.

Die *O*-Aryl-isoharnstoffe IV haben schwach basischen Charakter. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 80–100° je nach Substitution mehr oder weniger schnell unter Bildung von Phenol und Cyanamid. Der gleiche Zerfall tritt beim Behandeln mit Lauge ein. Die Salze der Isoharnstoffe sind wesentlich stabiler. Bei den Zersetzungstemperaturen der freien Basen bleiben sie über längere Zeit unverändert. So kann man diese Isoharnstoffe in konz., wäßriger Salzsäure auf 100° erhitzen, ohne daß merkliche Zersetzung eintritt. In siedendem Benzol findet kein Austausch der Aroxygruppe gegen Diäthylamin oder Anilin statt.

Die Iminogruppe von IV ist mittels Carbonsäure- und Sulfonsäurechloriden sowie Halogencyan, aber auch durch Isocyanate⁶⁾ acylierbar. Sie kann auch alkyliert werden⁷⁾.

Von der protonierten Form der *O*-Phenyl-isoharnstoffe (VI) ausgehend, könnte man unter Zugrundelegung der Oxoniumgrenzstruktur VIc erwarten, daß bei einer elektro-



philen Substitution eine *m*-dirigierende Wirkung auftreten könnte. Es zeigte sich jedoch, daß z. B. die Nitrierung in *p*-Stellung erfolgt.

2b. UMSETZUNG VON SEKUNDÄREN AMINEN MIT ALKYL-CYANATEN

Die von einigen stärker dissoziierenden Alkoholen erhaltenen aliphatischen Cyan-säureester²⁾ setzen sich wie die aromatischen Cyanate mit sekundären Aminen zu *O*-Alkyl-isoharnstoffen um. Mit unsubstituierten, niedriggliedrigen *O*-Alkylresten sind Isoharnstoffe bekannt⁴⁾; noch nicht beschrieben sind allerdings gewisse *O*-Alkyl-isoharnstoffe, wie z. B. $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}$, deren Alkylrest über die Umsetzung

der entsprechenden Alkohole zu Cyanaten nun eingeführt werden kann.

3) J. STIEGLITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 573 [1895] und M. BUSCH, G. BLUME und E. PUNGS, J. prakt. Chem. [2] 79, 521 [1909].

4) R. MCKEE, Amer. chem. J. 36, 209 [1906] und 42, 22 [1909].

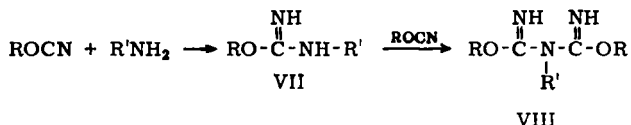
5) F. ARNDT, Liebigs Ann. Chem. 384, 349 [1911].

6) R. HEISS, unveröffentl. Versuche.

7) A. DORLARS, unveröffentl. Versuche.

3. UMSETZUNG VON PRIMÄREN AMINEN MIT CYANSÄUREESTERN

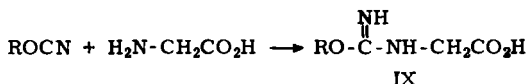
Beim Umsetzen von primären Aminen mit Cyansäureestern reagieren im allgemeinen die primär gebildeten Isoharnstoffe VII sofort weiter zu den Alkyl(bzw. Aryl)-imino-bis-carbimidsäureestern (VIII).



Die Reaktion bleibt dagegen auch bei den primären Aminen auf der Stufe VII stehen, wenn man statt der freien Amine deren Salze umsetzt. Im Falle der aromatischen primären Amine erhält man aus den Hydrochloriden, besonders glatt in Dimethylformamid, die Hydrochloride der Isoharnstoffe. Die freien Basen VII kann man daraus durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Soda nahezu quantitativ isolieren.

Für die Umsetzung aliphatischer primärer Amine zu den Isoharnstoffen setzt man zweckmäßig die Acetate ein. Die Hydrochloride reagieren nicht.

Als primäre Amine können auch Aminosäuren in die Reaktion mit Cyansäureestern eingesetzt werden. Man muß durch Alkalizugabe zum Reaktionsgemisch dafür sorgen, daß die Aminogruppe in hinreichender Konzentration frei zur Verfügung steht, und erhält hierbei im allgemeinen nur einmalige Umsetzung zu den Isoharnstoffen IX.



4. UMSETZUNG VON AROMATISCH-HETEROCYCLISCHEN STICKSTOFFVERBINDUNGEN MIT CYANSÄUREESTERN

Auch Heterocyclen von aromatischem Charakter mit einer NH-Gruppe im Ring, wie Pyrazol, Imidazol, Triazol u. a., lassen sich glatt an Cyansäureester addieren. Im Gegensatz zu den Isoharnstoffen aus primären und sekundären Aminen (VII und IV) sind die so erhaltenen Produkte auch in Form der freien Basen in der Hitze stabil.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Imino-bis-[carbimidsäure-(2-methoxy-phenylester)] (I, $R = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(2)$): Leitet man bei Raumtemperatur unter starkem Rühren und Kühlen einen NH_3 -Strom über eine Lösung von 14.9 g (100 mMol) 2-Methoxy-phenylcyanat in 50 ccm Äther, fällt I ($R = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(2)$) nach kurzer Zeit als Kristallbrei aus. Ausb. 15 g (95% d. Th.), Schmp. 98° (aus Benzol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$ (315.3) Ber. C 60.95 H 5.43 N 13.33 O 20.29
Gef. C 60.44 H 5.55 N 13.58 O 20.33

Analog wurden die Verbindungen in Tab. I hergestellt.

2-Amino-4.6-diphenoxy-1.3.5-triazin (III, $R = \text{C}_6\text{H}_5$): 8.5 g Ammoniumhydrogencarbonat werden in einer Lösung von 23.8 g Phenylcyanat in 50 ccm Äthanol suspendiert und unter gutem Rühren auf 30–40° erhitzt. Das Hydrogencarbonat wird langsam aufgebraucht, das Triazin fällt aus. Ausb. 17 g (91% d. Th.), Schmp. 182–183° (Lit.⁸⁾: 181–182°.

⁸⁾ The Chemistry of Heterocyclic Compounds. s-Triazines and Derivatives, S. 275, Interscience Publishers Inc., New York 1959.

Tab. 2 gibt eine Übersicht über Ausbeuten und Schmelzpunkte weiterer, nach dieser Vorschrift hergestellter Substanzen.

Tab. 1. Dargestellte Imino-bis-carbimidsäureester

$$\text{RO}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$$

R	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
2,4-Dimethyl-phenyl-	87	108°	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₂ (311.4)	Ber. 13.50 Gef. 13.45
Phenyl-	97	102–103°	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₂ (255.3)	Ber. 16.46 Gef. 16.53
β,β,β-Trichlor-äthyl-	91	61–62°	C ₆ H ₇ Cl ₆ N ₃ O ₂ (365.9)	Ber. 11.47 Gef. 11.46

Tab. 2. Dargestellte Triazine

$$\text{RO}-\text{N}(\text{NH}_2)-\text{N}(\text{OR})-\text{N}$$

R	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
2,4-Dimethyl-phenyl-	88	213°	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ (336.4)	Ber. 16.66 Gef. 17.01
3-Chlor-phenyl-	92	223–224°	C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ (350.2)	Ber. 16.00 Gef. 16.20
4-Acetyl-phenyl-		267°	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ O ₄ (364.4)	Ber. 15.38 Gef. 15.75
β,β,β-Trichlor-äthyl-	73	152°	C ₇ H ₆ Cl ₆ N ₄ O ₂ (390.9)	Ber. 14.33 Gef. 14.15

2,4-Diphenoxy-1,3,5-triazin: 6.4 g (0.025 Mol) Imino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (I, R = C₆H₅) und 4.0 g (~ 0.025 Mol) Orthoameisensäure-triäthylester werden miteinander erhitzt. Bei 70° beginnt eine exotherme Reaktion, die Temperatur steigt auf 105° und wird eine weitere Stde. gehalten. Nach Abkühlen saugt man das ausgefallene Produkt ab, nimmt in Äther auf, schüttelt mit Kohle und filtriert. Nach Abziehen des Äthers hinterbleibt das 2,4-Diphenoxy-1,3,5-triazin als farbloses Pulver. Ausb. 3 g (45% d. Th.), Schmp. 120°.

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.91 H 4.18 N 15.80 O 12.6
Gef. C 67.75 H 4.44 N 15.61 O 12.36

tert.-Butylimino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (VIII, R = C₆H₅, R' = t.Bu): Bei 0–5° werden 8.0 g (~ 0.11 Mol) tert.-Butylamin, verdünnt mit 5 ccm Äther, in eine Lösung von 23.8 g (0.20 Mol) Phenylcyanat in 40 ccm Äther getropft. Das Reaktionsgemisch fällt teilweise aus (17 g) und wird teilweise nach Abziehen des Äthers aus dem Rückstand des Filtrates gewonnen (10 g). Ausb. 27 g (87% d. Th.), Schmp. 102° (aus wenig Äther).

C₁₈H₂₁N₃O₂ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.49 O 10.27
Gef. C 69.66 H 7.02 N 13.38 O 10.65
Mol.-Gew. 306 (osmometr. in Aceton)

Weitere, nach der vorstehenden Vorschrift hergestellte Produkte sind in Tab. 3 enthalten.

Tab. 3. Dargestellte Alkyl(bzw. Aryl)-imino-bis-carbimidsäureester

$$\text{RO}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{R}'}{\text{N}}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$$

R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
4-Methyl-phenyl-	Phenyl-	121°	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂ (359.4)	Ber. 11.69 Gef. 11.70
4-Nitro-phenyl-	3-Methyl-1-phenyl-pyrazolyl-(5)-	185°	C ₂₄ H ₁₉ N ₇ O ₆ (501.5)	Ber. 19.55 Gef. 19.42
Phenyl-	Methyl-	119–120°	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂ (269.3)	Ber. 15.61 Gef. 15.63

N,N-Diäthyl-*O*-[4-methyl-phenyl]-isoharnstoff (IV, Ar = C₆H₄·CH₃(4), R = R' = C₂H₅): 21.9 g (300 mMol) Diäthylamin werden bei Raumtemperatur in eine Lösung von 39.9 g (300 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat in 200 ccm Aceton getropft. Die Temperatur steigt und wird durch Kühlen unterhalb von 50° gehalten. Nach beendeter Reaktion wird das Aceton i. Vak. abgezogen und der Isoharnstoff durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 59.2 g (95.5% d. Th.), Sdp._{0.06–0.08} 82–84°.

C₁₂H₁₈N₂O (206.3) Ber. C 69.87 H 8.79 N 13.58 O 7.76
Gef. C 70.16 H 8.73 N 13.21 O 8.02

N-Phenyl-*O*-[2,4-dimethyl-phenyl]-isoharnstoff (IV, Ar = C₆H₃(CH₃)₂(2,4), R = H, R' = C₆H₅): Zu einer Lösung von 25.9 g (200 mMol) Anilinhydrochlorid in 100 ccm Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren 29.4 g (200 mMol) 2,4-Dimethyl-phenylcyanat gegeben. Die Temperatur steigt an und wird nach beendeter Zugabe noch 1/2 Stde. auf 45° gehalten. Bei 30° wird i. Vak. das Dimethylformamid weitgehend abdestilliert und das dabei ausgefallene Hydrochlorid des Isoharnstoffs abgesaugt. Ausb. 50.0 g (90.5% d. Th.), Schmp. 209–211°.

Nach Auflösen in Wasser und Fällen mit Na₂CO₃ erhält man praktisch quantit. den freien Isoharnstoff in farblosen Kristallen vom Schmp. 129–130°.

C₁₅H₁₆N₂O (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.65 O 6.66
Gef. C 75.02 H 6.83 N 11.70 O 6.58
Mol.-Gew. 241 (osmometr. in Aceton)

Tab. 4 gibt eine Übersicht über die Ausbeuten, Schmelz- bzw. Siedepunkte einer Auswahl der hergestellten Isoharnstoffe.



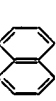

1-Phenoxy-carbimido-1*H*-Benzotriazol: 23.8 g (200 mMol) Phenylcyanat werden bei 10° in eine Lösung von 23.8 g (200 mMol) 1*H*-Benzotriazol in 100 ccm Diäthyläther eingetrofft. Die Lösung erwärmt sich bis zum Sieden. Das Benzotriazol fällt aus und wird nach Erkalten der Lösung isoliert. Ausb. 42.0 g (88.5% d. Th.), Schmp. 122° (aus Äthanol).

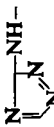
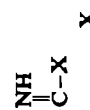
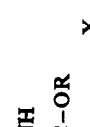
C₁₃H₁₀N₄O (238.3) Ber. C 65.52 H 4.19 N 23.51 O 6.71
Gef. C 65.56 H 4.50 N 23.27 O 6.94

Tab. 5 gibt eine Übersicht über weitere, ähnliche Verbindungen.

N,N-Diäthyl-*O*-[4-methyl-phenyl]-*N'*-acetyl-isoharnstoff: Zu einer Lösung von 10.3 g (50.0 mMol) *N,N*-Diäthyl-*O*-[4-methyl-phenyl]-isoharnstoff (IV, Ar = C₆H₄·CH₃(4), R = R' = C₂H₅) in 50 ccm Aceton werden bei Raumtemperatur zunächst 4.0 g (~ 0.05 Mol) Acetylchlorid gegeben und dann 5.1 g (~ 0.05 Mol) Triäthylamin zugetropft. Triäthylaminhydrochlorid fällt aus und wird abgesaugt. Aus dem öligen Rückstand des Filtrats (12.5 g) erhält

Tab. 4. Dargestellte O-Aryl-isoharnstoffe

R	X	Ausb. (%)	Schmp.	Sdp./Torr	Summenformel	Mol.- Gew.	Ber. N	Gef. N
Phenyl-	N(CH ₃) ₂	82	—	80°/0.5	C ₉ H ₁₂ N ₂ O	164.2	17.06	***)
		92	—	72—73°/0.04—0.06 96°/0.2	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	192.3	14.57	***)
Phenyl-		81	67—69°	—	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂	206.2	13.58	13.46
Phenyl-	NHC ₆ H ₅	66	140—141°	—	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	212.2	13.20	***)
4-Methyl-phenyl-	N(C ₂ H ₅) ₂	95.5	—	82—84°/0.06—0.08	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.3	13.58	13.21
4-Methyl-phenyl-	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	83	—	96—98°/0.06—0.08	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	230.3	12.17	12.20
4-Methyl-phenyl-		93	76°	—	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂	220.3	12.72	12.69
4-Methyl-phenyl-	NHC ₆ H ₄ ·Cl(3)	85	—	*)	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ O	260.7	10.74	10.67
2,4-Dimethyl-phenyl-	NHC ₆ H ₅	89	129—130°	—	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O	240.3	11.66	11.70
2,4-Dimethyl-phenyl-	NHC ₆ H ₄ ·NO ₂ (3)	73	171°	—	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₃	285.3	14.73	14.97
2,4-Dimethyl-phenyl-	NH—[CH ₂] ₁₁ —CH ₃	91	—	*)	C ₂₁ H ₃₆ N ₂ O	332.5	8.43	8.95
2,4-Dimethyl-phenyl-		57	154°	—	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O	290.4	9.65	10.23
2,6-Dimethyl-phenyl-	N(C ₂ H ₅) ₂	83	—	102°/0.6	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O	220.3	12.72	***)
3-Methoxy-phenyl-	N(C ₂ H ₅) ₂	97	—	*)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	223.3	12.60	12.90
3-Methoxy-phenyl-		95	63°	—	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₃	236.3	11.86	***)
4-Nitro-phenyl-	NHC ₆ H ₄ ·CH ₃ (4)	70	101°	—	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃	271.3	15.49	15.54
3-Chlor-phenyl-	NHC ₆ H ₄ ·CH ₃ (4)	45	94°	—	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ O	260.7	10.74	11.04

3-Chlor-phenyl-		70	133°	—	C ₉ H ₈ ClN ₂ O	237.7	29.46	28.64
4-Acetyl-phenyl-	NHC ₆ H ₄ ·CH ₃ (4)	55	96°	—	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	268.3	10.44	10.54
4-Acetamino-phenyl-	NHC ₆ H ₄ ·CH ₃ (4)	66	131°	—	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂	283.3	14.83	***)
β,β,β-Trichlor-äthyl-	NHC ₆ H ₅	86	46–47°	—	C ₉ H ₉ Cl ₃ N ₂ O	267.6	10.47	10.39
β,β,β-Trichlor-äthyl-	NHC ₆ H ₄ ·CH ₃ (4)	88	71–73°	—	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O	281.6	9.96	9.63
β,β,β-Trifluor-äthyl-	N[CH ₂ CH(CH ₃) ₂] ₂	67	—	*)	C ₁₁ H ₂₁ F ₃ N ₂ O	254.3	11.02	11.68
Phenyl-	NHCH ₂ CO ₂ H	94	140°	—	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₃	194.2	14.43	13.98
Phenyl-	NH-(CH ₂) ₃ -CO ₂ H	44	158°	—	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ N ₂	222.3	12.60	12.51
<i>p</i> -Phenylen-		85	151°	—	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄	334.4	16.76	16.72
<i>p</i> -Phenylen-	NHCH ₂ CO ₂ H	94	172°	—	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₆	310.3	18.06	17.35
—C ₆ H ₄ —C(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄ —	NHC ₆ H ₄ ·CH ₃ (4)	77	136°	—	C ₃₁ H ₃₂ N ₄ O ₂	492.6	11.37	10.60
4-Methyl-phenyl-		53	**)	—	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₂	352.4	15.90	16.04
Phenyl-	NH-[CH ₂] ₆ -NH	60	111°	—	C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₂	354.4	15.81	15.75

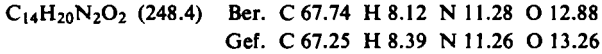
*) Zersetzt sich beim Destillieren in Hydroxyverbindung und Cyanamid. Identifiziert durch Elementaranalyse und Infrarotspektrum (starke Bande bei 6.0 bis 6.1 μ).

***) Wandelt sich beim Schmelzen um.

****) Identifiziert durch IR-Spektren-Vergleich mit ähnlichen Verbindungen aus dieser Reihe.






man nach Vakuumdestillation 8.0 g (64.5% d. Th.) des acylierten Isoharnstoffs. Sdp._{0.3} 120 bis 124°.

Ein Teil des Produktes kristallisiert beim Stehenlassen aus. Schmp. 38°.

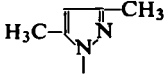



N,O-Diphenyl-*N'*-acetyl-isoharnstoff (Schmp. 70–72°) erhält man analog aus dem *N,O*-Diphenyl-isoharnstoff. (C₁₅H₁₄N₂O₂ (254.3) Ber.N 11.02 Gef.N 11.45).

Tab. 5. Verbindungen RO-C(=NH)-X, die aromatisch-heterocyclische Ringe enthalten

R	X	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	N
3-Chlor-phenyl-		95	78–79°	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O (221.7)	Ber. 18.96 Gef. 19.10
2,4-Dimethyl-phenyl-		88	77–78°	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O (265.3)	Ber. 15.84 Gef. 15.36
Phenyl-		88	62°	C ₁₀ H ₉ N ₃ O (187.2)	Ber. 22.45 Gef. 22.14
2-Methoxy-phenyl-		98	51°	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ (218.2)	Ber. 25.68 Gef. 25.35
2-Methoxy-phenyl-		84	123°		
2,4-Dimethyl-phenyl-		91.5	99–100°	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O (266.3)	Ber. 21.04 Gef. 20.82
3-Nitro-phenyl-		85	160°	C ₁₃ H ₉ N ₅ O ₃ (283.2)	Ber. 24.73 Gef. 24.22
2-Methoxycarbonyl-phenyl-		78	110–112°	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₃ (296.3)	Ber. 18.91 Gef. 18.51
4-Acetyl-phenyl-		91	141–143°	C ₁₅ H ₁₂ N ₄ O ₂ (280.3)	Ber. 19.99 Gef. 19.85
β.β.β-Trichlor-äthyl-		82	103°	C ₉ H ₇ Cl ₃ N ₄ O (293.6)	Ber. 19.08 Gef. 19.20



<i>p</i> -Phenylen-		97	172–174°	C ₁₈ H ₂₀ N ₆ O ₂ (352.4)	Ber. 23.85 Gef. 24.33
<i>p</i> -Phenylen-		95.5	196° (Zers.)	C ₂₀ H ₁₄ N ₈ O ₂ (398.4)	Ber. 28.13 Gef. 27.27

*N,N-Diallyl-O-phenyl-N'-phenylcarbamoyl-isoharnstoff*⁶⁾: In eine Lösung von 6.0 g (~ 28 mMol) *N,N-Diallyl-O-phenyl-isoharnstoff* (IV, Ar = C₆H₅, R = R' = CH₂CH=CH₂) in 30 ccm Leichtbenzin werden bei Raumtemperatur 3.3 g (~ 28 mMol) *Phenylisocyanat* getropft (spontaner Temperaturanstieg auf 40°). Es scheidet sich ein Öl als 2. Phase am Boden ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird das als klares Öl zurückbleibende Reaktionsprodukt bei 90°/15 Torr getrocknet. Ausb. 7.0 g (75% d. Th.).

C₂₀H₂₁N₃O₂ (335.4) Ber. C 71.62 H 6.31 N 12.53 Gef. C 71.72 H 6.39 N 12.50

*N,N,N'-Triäthyl-O-phenyl-isoharnstoff*⁷⁾: 19.2 g (100 mMol) *N,N-Diäthyl-O-phenyl-isoharnstoff* (IV, Ar = C₆H₅, R = R' = C₂H₅) werden langsam unter Rühren und Eiskühlung mit 21.0 g (110 mMol) *Triäthylxoniumfluoroborat* versetzt. Nach einstdg. Nachrühren wird in 100 ccm Eiswasser gegossen, mit 41 ccm 2*n* NaOH auf pH 10 gebracht und die wäßr. Lösung 3 mal mit je 60 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherphase mit Na₂SO₄ wird der Äther abgezogen und der ölige Rückstand destilliert. Ausb. 15 g (68% d. Th.).

C₁₃H₂₀N₂O (220.3) Ber. C 70.88 H 9.15 N 12.71 O 7.26
Gef. C 70.87 H 8.96 N 12.87 O 7.42
