

## GERHARD MÜLLER und RUDOLF MERTEN

## Urethane und Isocyanate aus Olefinen

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

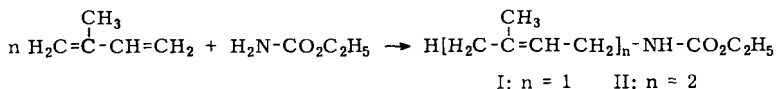
(Eingegangen am 8. Oktober 1964)

Olefine reagieren mit Carbamidsäureestern zu *N*-substituierten Urethanen, aus denen die zugrundeliegenden Isocyanate durch Einwirkung höhersiedender Isocyanate hergestellt werden.

## 1. DIE ANLAGERUNG VON URETHAN AN OLEFINE

Eine kürzlich erschienene Mitteilung amerikanischer Autoren über die Herstellung von Isocyanaten aus Olefinen durch Anlagerung von Isocyan säure<sup>1)</sup> veranlaßt uns, über eigene Arbeiten zur Umwandlung von Olefinen in Isocyanate zu berichten.

Bei der Untersuchung von Reaktionen acylierter Aldehydaminale mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von sauren Katalysatoren wurde als Nebenreaktion die Alkylierung von Urethan (Carbamidsäure-äthylester) durch Olefine beobachtet<sup>2,3)</sup>. So wurde beispielsweise durch Anlagerung von Urethan an Isopren der *N*-[ $\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-carbamidsäure-äthylester (I) sowie in geringerer Menge das telomere 1:2-Addukt II erhalten.



Eine ähnliche Alkylierungsreaktion stellt z. B. die Umsetzung von Harnstoff mit tert.-Butylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zum *N*-tert.-Butylharnstoff dar<sup>4)</sup>.

Von dieser Beobachtung ausgehend, wurde die Alkylierung von Urethan mit einer Reihe von Olefinen systematisch untersucht (Tab. 1). Es zeigte sich, daß solche Olefine zur Alkylierungsreaktion geeignet sind, die sich kationisch polymerisieren lassen<sup>5)</sup>.

Zur Durchführung der Additionsreaktion ist die Anwesenheit eines sauren Katalysators erforderlich; vorwiegend wurde BF<sub>3</sub>-Ätherat, in einzelnen Fällen auch konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen von 50–100° und wurde in Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, Toluol oder Eisessig, vorgenommen.

Die Mengenverhältnisse zwischen eingesetztem Olefin und Urethan können weitgehend variiert werden. So ist es beispielsweise günstig, zur möglichst quantitativen Umsetzung des Olefins Urethan im Überschuß zu verwenden, während umgekehrt durch Umsetzung des Urethans mit überschüssigem Olefin die Bildung von telomeren

<sup>1)</sup> F. W. HOOVER und H. S. ROTHROCK, J. org. Chemistry **29**, 143 [1964].

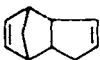
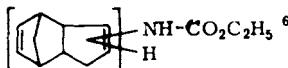
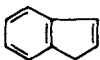
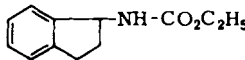
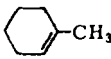
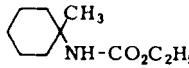

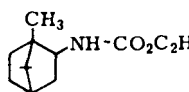

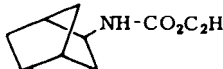
<sup>2)</sup> R. MERTEN und G. MÜLLER, Angew. Chem. **74**, 866 [1962].

<sup>3)</sup> R. MERTEN und G. MÜLLER, Chem. Ber. **97**, 682 [1964].

<sup>4)</sup> M. T. HARVEY, S. CAPLAN, Amer. Pat. 2247495, C. A. **35**, 6267 [1941]; Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 153, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

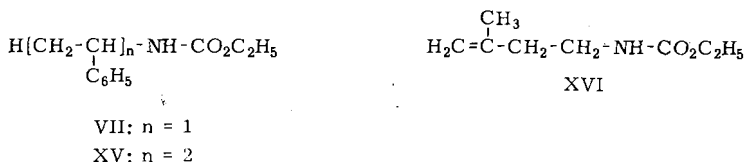
<sup>5)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER AG. (Erf. G. MÜLLER und R. MERTEN), Belg. Pat. 625748, C. A. **59**, 9910 [1963].

Tab. 1. *N*-Substituierte Urethane aus Olefinen und Urethan

Olefin	→	Addukt	Verb.-Nr.	% Ausb.
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	→	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	I	32
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}=\text{CH}_2$	→	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	III	37
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	→	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	IV	70
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	→	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	V	55
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	→	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	VI	31
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	→	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	VII	62
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	→	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	VIII	47
	→		IX	74
Tripropylen	→	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	X	15
	→		XI	13.5
	→		XII	34
	→		XIII	40
	→		XIV	47

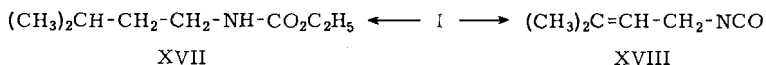
<sup>6)</sup> Diese Formulierung soll nur eine erfolgte Addition an Dicyclopentadien wiedergeben, jedoch nichts über die Struktur des Addukts aussagen.

Produkten gefördert wird. Diese telomeren Produkte können neben dem 1:1-Addukt in geringer Menge auch schon bei der Umsetzung von äquivalenten Mengen der Reaktionspartner gebildet werden. Während z. B. durch Reaktion von Styrol mit einem geringen Überschuß an Urethan bei 100° neben dem normalen Addukt VII (49%) schon das 2:1-Addukt XV (9%) entsteht, werden bei der Umsetzung von 1 Mol Urethan mit 2 Mol Styrol bei 140° 49% des 1:1-Adduktes VII und 14% des Telomeren XV erhalten.

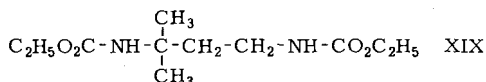


Die Anlagerung von Urethan an Isopren ist eine recht komplexe Reaktion. Das bei 70–100° erhaltene Reaktionsgemisch läßt sich durch Destillation in einen niedrigsiedenden und einen hochsiedenden Teil zerlegen. Der niedrigsiedende besteht aus einem Gemisch isomerer 1:1-Addukte, das nach dem IR- und NMR-Spektrum vorwiegend durch 1.4-Addition entstanden ist und in dem I überwiegt; daneben ist in geringerer Menge die durch 1.2-Addition gebildete Verbindung XVI enthalten.

I (im Gemisch mit wenig XVI) wurde in das  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allylisocyanat (XVIII) (s. S. 1101) und durch katalytische Hydrierung in das *N*-[ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-propyl]-urethan (XVII) übergeführt.



Das Produkt XVIII enthält in geringer Menge das XVI entsprechende isomere Isocyanat. Der hochsiedende Anteil besteht nach der Elementaranalyse, dem IR- und NMR-Spektrum aus einem Addukt (XIX) von 2 Moll. Urethan an 1 Mol. Isopren.



XIX konnte auch durch unabhängige Umsetzung von I mit Urethan hergestellt werden.

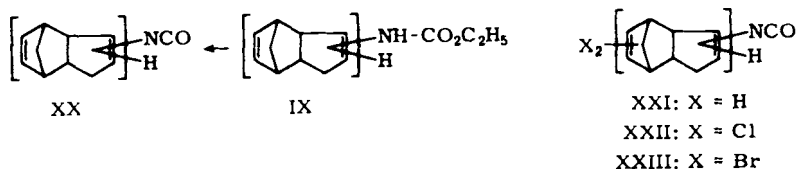
Telomere Produkte vom Typ II bilden sich bei dieser Reaktionsführung nur in unbedeutender Menge. Ihr Anteil erhöht sich, wenn die Reaktionstemperatur auf 150° gesteigert wird, bleibt aber trotzdem noch verhältnismäßig niedrig (5–10%).

Eine ähnlich komplexe Reaktion ist die Anlagerung von Urethan an Butadien in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ -Ätherat bei 90°, die in nennenswertem Maße erst bei Anwendung relativ großer Katalysatormengen erfolgt und zu einem Gemisch von 1:1- (20–25%) und telomeren Addukten führt. Nach der destillativen Auftrennung zeigen die IR-Spektren der einzelnen Fraktionen stark ausgeprägte *trans*-CH=CH-Banden, ein

Beweis für vorwiegend erfolgte 1.4-Addition. Daneben sind im Spektrum schwache Banden für die  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppe vorhanden, die auf eine teilweise 1.2-Addition hindeuten.

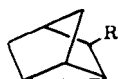
Außer den in Tab. 1 aufgeführten wurde eine Anzahl weiterer Olefine auf ihre Reaktion mit Urethan untersucht. Mit Äthylen, Propylen, Buten und Cyclohexen konnte praktisch keine Anlagerung erzielt werden; Chloropren und Cycloheptatrien lieferten nur sehr geringe Ausbeuten an Addukt, während Pinen und Limonen in nicht ganz einheitlicher Weise mit Urethan reagierten.

In sehr glatter Reaktion setzt sich Dicyclopentadien mit Urethan zu einem Addukt um, wobei die dimere Form des Cyclopentadiens reagiert. Die Struktur des erhaltenen *N*-[Dihydro-dicyclopentadienyl]-urethans IX konnte bisher noch nicht eindeutig aufgeklärt werden. IX wurde in 80-proz. Ausbeute in ein Dihydro-dicyclopentadienyl-isocyanat XX und durch katalytische Hydrierung in ein *N*-[Tetrahydro-dicyclopentadienyl]-urethan übergeführt, aus dem ein Tetrahydro-dicyclopentadienyl-isocyanat XXI hergestellt wurde.



Durch Anlagerung von Chlor bzw. Brom an XX werden ein Dichlor-tetrahydro-dicyclopentadienyl-isocyanat XXII und ein Dibrom-Derivat XXIII erhalten.

Während bei der Mehrzahl der durchgeführten Anlagerungsreaktionen das Grundgerüst des Olefins im Addukt erhalten bleibt, wurden bei der Addition von Urethan an Camphen und Norbornadien Umlagerungsreaktionen festgestellt. Camphen reagiert zu einem Addukt, das nach Aussage des NMR-Spektrums unter Wagner-Meerwein-Umlagerung entstanden ist und dem wir in Analogie zur Chlorwasserstoff-Anlagerung an Camphen die Struktur XIII des *N*-Isobornyl-carbaminsäure-äthylesters zuordnen. Bei der Umsetzung von Urethan mit Norbornadien in Gegenwart von  $\text{BF}_3$ -Ätherat wurde ein Reaktionsgemisch erhalten, das zu etwa 87% aus dem unter Homoallylumlagerung entstandenen *N*-[Nortricyclyl-(3)]-carbaminsäure-äthylester (XIV) und zu etwa 13% aus dem normalen Addukt, dem *N*-Norbornenyl-carbaminsäure-äthylester besteht. XIV läßt sich leicht zum 3-Amino-nortricyclen (XXIV) verseifen und mit hoher Ausbeute in das Nortricyclyl-(3)-isocyanat (XXV) überführen.



XIV: R =  $\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$

XXIV: R =  $\text{NH}_2$

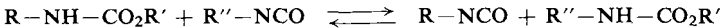
XXV: R =  $\text{NCO}$

Additionsreaktionen mit anderen *N*-unsubstituierten Carbaminsäureestern liefern entsprechende Ausbeuten, bei Verwendung *N*-monosubstituierter Carbaminsäureester werden nur geringe Ausbeuten an Addukt erhalten.

Die Übertragung der Carbaminsäureester-Alkylierungsreaktion auf die Schwefelanaloga des Urethans gelang bisher nicht.


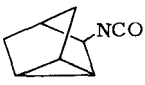
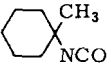
2. DIE UMWANDLUNG *N*-SUBSTITUIERTER URETHANE IN ISOCYANATE

Dieser Weg zur Herstellung *N*-substituierter Urethane bietet eine Möglichkeit, von den Olefinen zu den entsprechenden Isocyanaten zu gelangen. Läßt man höher-siedende Mono- oder Polyisocyanate, wie sie z. T. großtechnisch zugänglich sind (z. B. Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-(4,4'), durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und nachfolgende Phosgenierung erhaltenes Polyphenylmethylpolyisocyanat), bei 200–240° auf *N*-monosubstituierte Urethane einwirken, so werden die den Urethanen zugrunde liegenden Isocyanate in Freiheit gesetzt. Diese können als leichter flüchtige Komponente während der Umsetzung, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Wahrscheinlich findet eine Gleichgewichtsreaktion nach dem Schema



statt, die durch Entfernung des niedriger siedenden Isocyanats ganz auf eine Seite verschoben werden kann. In Analogie zur Umesterung kann diese Art Umsetzung als „Umurethanierung“ bezeichnet werden. Auf diese Weise sind zahlreiche, z. T. neue Isocyanate zugänglich, von denen einige in Tab. 2 aufgeführt sind.

Tab. 2. Isocyanate aus *N*-substituierten Urethanen

Verb.-Nr.	Isocyanat	% Ausb.	Verb.-Nr.	Isocyanat	% Ausb.
XVIII	$(CH_3)_2C=CH-CH_2-NCO$	34	XX		80
XXVI	$(CH_3)_3C-NCO$	80	XXX	$C_9H_{19}-NCO$	54
XXVII	$C_2H_5-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-NCO$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad CH_3$	65	XXV		82
XXVIII	$H_3C-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-NCO$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad CH_3$	59	XXXI	$C_6H_5-NCO$	65
XXIX	$C_6H_5-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-NCO$	79	XXXII	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-NCO$	31
			XXXIII		87

Dieses Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten bietet gegenüber bekannten Methoden präparative Vorteile. Diese Isocyanate können auch durch Phosgenierung der betreffenden Amine gewonnen werden; die Abtrennung der mitentstandenen Carbamidsäurechloride und die Vermeidung von Spaltreaktionen erfordert jedoch besondere Vorsichtsmaßregeln. Zudem werden die Amine z. T. durch RITTER-Reaktion aus den gleichen Olefinen über die zusätzliche Stufe der Amide hergestellt. Gegenüber

der Spaltung von *N,N'*-di- und -trisubstituierten Harnstoffen durch schwerer flüchtige Isocyanate<sup>7)</sup> oder durch Diphenylcarbonat<sup>8)</sup> bietet sich in vielen Fällen der Vorteil der allgemeinen Zugänglichkeit der *N*-substituierten Urethane.

Die Kombination der Urethanalkylierung durch Olefine mit der Umurethanierung der gebildeten *N*-monosubstituierten Urethane eröffnet somit einen präparativ interessanten Weg zur Herstellung von Isocyanaten aus Olefinen, ohne daß dabei eine Amin-Zwischenstufe durchlaufen wird.

Für die Umurethanierungsreaktion, die ohne Lösungsmittel oder in überschüssigem Polyisocyanat durchgeführt werden kann, sind die aufgeführten großtechnisch zugänglichen Polyisocyanate besonders geeignet. Es können jedoch auch andere höhersiedende Isocyanate Verwendung finden, z. B. Naphthyl-(1)-isocyanat, 3,4-Dichlor-phenylisocyanat usw. Vorteilhaft für die Reaktion ist die Mitverwendung von sauren Katalysatoren, wie *p*-Toluolsulfonsäure oder Chlorwasserstoff.

### 3. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Struktur von zahlreichen hergestellten *N*-substituierten Urethanen und Isocyanaten wurde durch spektroskopische Daten bestätigt.

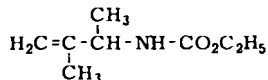
a) IR-Spektren (zusammen mit Frau Dr. D. LAUERER, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen).

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer M 221 mit Gitter aufgenommen. Die Hauptbanden sind im Versuchsteil bei den einzelnen Verbindungen angeführt. Die Zuordnung ergibt sich aus den bekannten Regeln.

b) NMR-Spektren (zusammen mit Herrn Dr. WALZ, Ing.-Abt. AP der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen).

Die Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen, Meßfrequenz 60 MHz. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungsparameter wurden nach vorhergehender Sweep-Eichung der Skala des Registrierpapiers entnommen. Alle beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard (3%) und sind positiv in Richtung abnehmender Feldstärke ( $\delta$ -Werte). Eine Extrapolation der chemischen Verschiebung auf unendliche Verdünnung wurde nicht ausgeführt. Die Meßtemperatur betrug etwa 30°. Als Lösungsmittel diente, soweit erforderlich, CCl<sub>4</sub>.

Die bei der Umsetzung von Urethan mit Isopren erhaltene Fraktion b) (S. 1104) stellt ein Gemisch von zwei Komponenten dar, denen nach dem Kernresonanzspektrum die Strukturen I und XVI zukommen. Sowohl nach der Integration des NMR-Spektrums wie auch nach dem Gaschromatogramm liegt I mit ca. 70% und XVI mit ca. 30% vor. Die statt XVI noch mögliche Alternative







kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da in diesem Fall eine Methylgruppe als Dublett (CH—CH<sub>3</sub>) und die Methingruppierung als Quartett gefunden werden müßte. Statt dessen finden wir zwei Triplets, wie es die Struktur XVI erfordert.

<sup>7)</sup> W. BUNGE, Angew. Chem. 72, 1002 [1960].

<sup>8)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. H. MORSCHER und C. SKOPALIK), Dtsch. Bundes-Pat. 1154090, C. A. 60, 2758 [1964].

Tab. 3. NMR-Daten der untersuchten Verbindungen (Kopplungskonstanten in Hz)

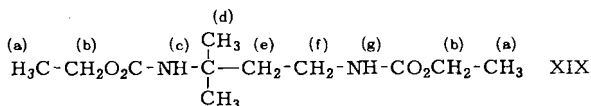
Substanz		Signale in ppm (in Klammern Multiplizität)					
		a	b	c	d	e	f
(a)	(b) (c) (d) (e) (f)	1.67	5.22	3.71	6.13	4.05	1.18
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ I			(3)	(3)	(3)	(4)	(3)
				$J_{bc}7.5$	$J_{cd}7.0$		$J_{ef}7.0$
(a)	(b) (c) (d) (e) (f)	0.85	1.07	1.26	5.50	4.00	1.18
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ V		(3)	(4)	(1)	(1)	(4)	(3)
		$J_{ab}7.5$					$J_{ef}8.0$
 NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> *) XIII							
(a)	(b) (c) (d)	0.92	1.70	1.53	3.30		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$ XXXII		(2)	(Multiplett)		(3)		
		$J_{ab}7$			$J_{cd}7$		
 NH-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> **) XIV							
(a)	(b) (c)	1.75	5.30	3.78			
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NCO}$ XVIII			(3)	(2)			
				$J_{bc}7$			
(c)	(b) (a)	1.35	4.50	7.20			
 CH-NCO XXIX		(2)	(4)	(1)			
			$J_{ab}6.5$				
 NCO H(a) ***) XXV							

\*) Die Protonen am Ring und die Methylgruppen erscheinen im Bereich von 0.8–1.8 ppm, die Methylengruppe finden wir bei 3.98 ppm und das NH-Signal als breite, verschmierte Bande bei 4.9 ppm.

\*\*) Das Proton (a) erscheint als Dublett bei 3.50 ppm ( $J_{ab} = 6$  Hz), das Proton (b) finden wir bei 5.30 ppm, ebenfalls als Dublett. Die Methylengruppe des Urethans liegt als Quartett bei 4.08 ppm. Die restlichen Protonenresonanzsignale erscheinen im Bereich von 1.0–2.0 ppm.

\*\*\*) Das Resonanzsignal des Protons (a) liegt bei 3.38 ppm ohne erkennbare Spin-Spin-Kopplung. Die restlichen Signale erscheinen im Bereich von 1.20–2.00 ppm.

Für die Fraktion f) (S. 1104) ist die Struktur eines Bisurethans XIX zutreffend.



Wir finden folgende Signale:

$\delta_a = 1.18$ ppm	Triplett	
$\delta_b = 4.00$ ppm	Quartett	$J_{ab} = 7$ Hz
$\delta_c = 5.65$ ppm	Singulett	
$\delta_d = 1.28$ ppm	Singulett	
$\delta_e = 1.75$ ppm		
$\delta_f = 3.20$ ppm		
$\delta_g = 5.90$ ppm		

Die Verbindung ist praktisch einheitlich.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Bank bestimmt. Sie sind nicht korrigiert.

*N*-[ $\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-carbamidsäure-äthylester (I), *N*-[3-Methyl- $\Delta^3$ -butenyl]-carbamidsäure-äthylester (XVI), [1.1-Dimethyl-propylen-(1.3)]-bis-carbamidsäureäthylester (XIX) und *N*-[3.7-Dimethyl- $\Delta^2$ .6-octadienyl]-carbamidsäure-äthylester (II): Zu einer Lösung von 356 g (4.0 Mol) Urethan und 100 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 800 ccm wasserfreiem Toluol werden im Verlauf von 8 Std. bei  $70^\circ$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 328 g (4.8 Mol) Isopren zugetropft. Man läßt 10 Std. bei  $100^\circ$  nachreagieren, schüttelt die Reaktionslösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, trocknet, entfernt das Lösungsmittel und destilliert zunächst i. Wasserstrahlvak., dann an der Ölpumpe. Man erhält folgende Fraktionen:

1. Sdp. <sub>15</sub> 96–102°	13.0 g	4. Sdp. <sub>0.15</sub> 143–145°	7.0 g
2. Sdp. <sub>15</sub> 102–138°	90.5 g	5. Sdp. <sub>0.15</sub> 145–173°	124.0 g
3. Sdp. <sub>15</sub> 138–160°	13.5 g	6. Sdp. <sub>0.15</sub> 173–190°	7.0 g
Rückstand 12.0 g			

Die Fraktionen 2.–4. wurden vereinigt und redestilliert.

a) Sdp. <sub>15</sub> 102–115°	12.0 g	$n_D^{20}$ 1.4520
b) Sdp. <sub>15</sub> 115–124°	61.0 g	$n_D^{20}$ 1.4575
c) Sdp. <sub>15</sub> 124–136°	12.5 g	$n_D^{20}$ 1.4605
d) Sdp. <sub>15</sub> 136–168°	12.5 g	$n_D^{20}$ 1.4695

Ferner wurden die Fraktionen 5. und 6. vereinigt und redestilliert.

e) Sdp. <sub>0.1</sub> 106–144°	20.0 g	$n_D^{20}$ 1.4714
f) Sdp. <sub>0.1</sub> 144–149°	99.0 g	$n_D^{20}$ 1.4700
g) Sdp. <sub>0.1</sub> 149–169°	5.0 g	$n_D^{20}$ 1.4795

Die einzelnen Fraktionen a)–g) wurden elementaranalytisch, gaschromatographisch, IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Frakt. b) besteht zu etwa 70% aus I und zu etwa 30% aus XVI. Frakt. c) besteht ebenfalls vorwiegend aus diesen beiden Komponenten, wobei der Anteil an I noch höher liegt. IR von b) und c): 3335 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1525 (Amid II), 3073/cm (=C–H-Valenz).

Analyse der Fraktionen b) und c):

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (157.2)	Ber. C 61.1 H 9.6 N 8.9
	Frakt. b) Gef. C 62.7 H 9.7 N 8.8
	Frakt. c) Gef. C 62.4 H 9.9 N 8.4

Frakt. f) besteht praktisch einheitlich aus XIX.

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (246.3)	Ber. C 53.6 H 9.0 N 11.4	Gef. C 56.9 H 9.0 N 10.8
--	--------------------------	--------------------------



Läßt man bei der analogen Addition von Isopren an Urethan 10 Stdn. bei 150° nachreagieren, so werden 27 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>0.35</sub> 180–195°,  $n_D^{20}$  1.4903, erhalten, die vorwiegend aus II besteht. Nach der Redestillation ergibt sich für II ein Sdp.<sub>0.1</sub> 150–160°. IR: 3330 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1525/cm (Amid II).

$C_{13}H_{23}NO_2$  (225.3) Ber. C 69.3 H 10.3 N 6.2 Gef. C 71.4 H 10.2 N 6.4

*N*-[ $\gamma$ , $\gamma$ -Dimethyl-propyl]-carbamidsäure-äthylester (XVII): Durch Hydrierung von 157 g (1.0 Mol) der Frakt. b) in 250 ccm Äthanol bei 55–76° in Gegenwart von Raney-Nickel „B“ werden 102 g (64%) XVII vom Sdp.<sub>14</sub> 107–114° erhalten,  $n_D^{20}$  1.4370.

$C_8H_{17}NO_2$  (159.2) Ber. C 60.3 H 10.8 N 8.8 Gef. C 62.7 H 10.9 N 8.6

Umsetzung von I mit Urethan zu XIX: Zu einer Lösung von 36 g (0.4 Mol) Urethan und 10 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat in 100 ccm wasserfreiem Toluol werden bei 70° in 2 Stdn. unter N<sub>2</sub> 50 g (0.32 Mol) I (Gemisch mit ca. 30% XVI) zugetropft. Man läßt 2 Stdn. bei 100° nachreagieren, schüttelt die Reaktionslösung mit Wasser aus, trocknet und engt ein. Der Rückstand wird destilliert. Man erhält 20 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>0.15</sub> 60–68°,  $n_D^{20}$  1.4578, deren IR-Spektrum mit dem des eingesetzten I übereinstimmt, sowie 16 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>0.15</sub> 130–132°,  $n_D^{20}$  1.4655, deren IR-Spektrum identisch mit dem von XIX ist.

*N*-[ $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -Trimethyl-allyl]-carbamidsäure-äthylester (III): Zu einer Lösung von 89 g (1.0 Mol) Urethan und 30 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat in 30 ccm Toluol werden bei 90° in 5 Stdn. unter Stickstoffatmosphäre 82 g (1.0 Mol) 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) zugetropft. Man läßt 10 Stdn. bei 90° reagieren, schüttelt die Reaktionslösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus und engt ein. Der flüssige Rückstand wird destilliert. Man erhält 63 g (37%) III vom Sdp.<sub>19</sub> 132–142°,  $n_D^{20}$  1.4655.

$C_9H_{17}NO_2$  (171.2) Ber. C 63.1 H 10.0 N 8.2 Gef. C 64.9 H 10.1 N 8.1

Neben III isolierten wir 12.5 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>19</sub> 142–154°, deren IR-Spektrum mit dem von III übereinstimmt;  $n_D^{20}$  1.4703. IR: 3330 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1520/cm (Amid II).

*N*-[*tert*-Butyl]-carbamidsäure-äthylester (IV): Zu einer Lösung von 534 g (6.0 Mol) Urethan und 150 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat in 1 l wasserfreiem Benzol, die sich in einem Autoklav befindet, werden in 6 Stdn. bei 70° 7.2 Mol Isobutylen zugepumpt. Man läßt weitere 12 Stdn. bei 70° reagieren, schüttelt die Reaktionslösung mit Wasser aus, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand. Man erhält 599 g (70%) IV vom Sdp.<sub>14</sub> 70°,  $n_D^{20}$  1.4265. IR: 3335 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1530/cm (Amid II).

$C_7H_{15}NO_2$  (145.2) Ber. C 57.9 H 10.4 N 9.7 Gef. C 58.2 H 10.4 N 9.8

*N*-[ $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl-propyl]-carbamidsäure-äthylester (V): In einem Autoklav werden zu einer Lösung von 356 g (4.0 Mol) Urethan und 120 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat in 700 ccm wasserfreiem Benzol unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 4 Stdn. bei 90° 280 g (4.0 Mol) 2-Methylbuten-(2) zugepumpt. Man hält die Reaktionslösung weitere 10 Stdn. bei 90°, arbeitet wie üblich auf und erhält 352 g (55%) V vom Sdp.<sub>12</sub> 80°,  $n_D^{20}$  1.4350. IR: 3340 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1520/cm (Amid II).

$C_8H_{17}NO_2$  (159.2) Ber. C 60.3 H 10.8 N 8.8 Gef. C 60.6 H 10.9 N 8.9

*N*-[1,1,3,3-Tetramethyl-butyl]-carbamidsäure-äthylester (VI): Zu einer Lösung von 356 g (4.0 Mol) Urethan und 100 g konz. Schwefelsäure in 600 ccm Eisessig werden bei 50° in 8 Stdn. 480 g (ca. 4.3 Mol) Diisobutylen zugetropft. Man läßt weitere 10 Stdn. bei 50° reagieren, destilliert dann ca. 300 ccm Eisessig ab, rührt das Reaktionsgemisch in 1 l Eiswasser ein, neutralisiert und schüttelt mehrmals mit Benzol aus. Die Benzollösungen werden vereinigt, getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Destillation des verbliebenen Rückstands

liefert 247 g (31 %) *VI* vom Sdp.<sub>18</sub> 114–116°,  $n_D^{20}$  1.4449. IR: 3340 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1530/cm (Amid II).

$C_{11}H_{23}NO_2$  (201.3) Ber. C 65.6 H 11.5 N 7.0 Gef. C 65.7 H 11.2 N 7.0

*N*-[ $\alpha$ -Methyl-benzyl]-carbamidsäure-äthylester (*VII*) und *N*-[1.3-Diphenyl-butyl]-carbamidsäure-äthylester (*XV*): Zu einer Lösung von 178 g (2.0 Mol) *Urethan* und 60 ccm  $BF_3$ -Ätherat in 300 ccm wasserfreiem Toluol werden im Verlauf von 8 Stdn. bei 100° unter Stickstoffatmosphäre 104 g (1.0 Mol) *Styrol* zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 10 Stdn. bei 100° gehalten, dann mit Wasser zur Entfernung des sauren Katalysators ausgeschüttelt, eingengt und destilliert. Man erhält 119 g (62 %) *VII* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 110–113°,  $n_D^{20}$  1.5132. IR: 3340 (NH-Valenz), 1710 (C=O), 1530 (Amid II), 1610 (C=C Aromat), 762, 695/cm (monosubst. Aromat).

Das Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit. Unter diesen Versuchsbedingungen entsteht *XV* nur in Spuren.

$C_{11}H_{15}NO_2$  (193.2) Ber. C 68.4 H 7.8 N 7.3 Gef. C 68.6 H 7.9 N 7.1

Werden jedoch unter gleichen Bedingungen 356 g (4.0 Mol) *Urethan* mit 364 g (3.5 Mol) *Styrol* in Gegenwart von 100 ccm  $BF_3$ -Ätherat unter Verwendung von 600 ccm wasserfreiem Toluol als Lösungsmittel umgesetzt, so entstehen 334 g (49 %) *VII* und 47 g (9 %) *XV* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 187–193°,  $n_D^{20}$  1.5499. IR: 3315 (NH-Valenz), 1690 (C=O), 1525 (Amid II), 1594 (C=C Aromat), 752, 687/cm (monosubst. Aromat).

$C_{19}H_{23}NO_2$  (297.4) Ber. C 76.7 H 7.8 N 4.7 Gef. C 76.8 H 7.8 N 5.0

89 g (1.0 Mol) *Urethan* werden mit 208 g (2.0 Mol) *Styrol* in 200 ccm wasserfreiem Xylool und in Gegenwart von 50 ccm  $BF_3$ -Ätherat zunächst 4 Stdn. auf 120–140° und dann weitere 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Man erhält nach der Aufarbeitung 95 g (49 %) *VII* und 42.5 g (14 %) *XV*.

*N*-[ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzyl]-carbamidsäure-äthylester (*VIII*): Zu einer Lösung von 356 g (4.0 Mol) *Urethan* und 100 ccm  $BF_3$ -Ätherat in 600 ccm wasserfreiem Toluol werden im Verlauf von 8 Stdn. bei 100° unter Stickstoff 413 g (3.5 Mol)  $\alpha$ -Methyl-styrol zugetropft. Man läßt 10 Stdn. bei 100° reagieren, arbeitet in der üblichen Weise auf und erhält 340 g (47 %) *VIII* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 112–115°,  $n_D^{20}$  1.5640. IR: 3300 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1520 (Amid II), 1600, 1595 (C=C Aromat), 763, 697/cm (monosubst. Aromat).

$C_{12}H_{17}NO_2$  (207.3) Ber. C 69.5 H 8.3 N 6.8 Gef. C 70.1 H 8.3 N 6.6

*N*-[Dihydro-dicyclopentadienyl]-carbamidsäure-äthylester (*IX*): Zu einer Lösung von 445 g (5.0 Mol) *Urethan* und 300 ccm  $BF_3$ -Ätherat in 800 ccm wasserfreiem Toluol werden bei 80° in 7 Stdn. unter  $N_2$  528 g (4.0 Mol) *Dicyclopentadien* zugetropft. Man läßt 3 Stdn. bei 80°, dann 20 Stdn. bei 95–100° reagieren, arbeitet wie schon beschrieben auf und erhält 654 g (74 %) *IX* vom Sdp.<sub>0.1</sub> 130–132°,  $n_D^{20}$  1.5191. IR: 3325 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1530 (Amid II), 3046 (=C–H-Valenz), 1612/cm (C=C-Valenz).

Das Produkt kristallisiert nach einiger Zeit.

$C_{13}H_{19}NO_2$  (221.3) Ber. C 70.6 H 8.7 N 6.3 O 14.5  
Gef. C 70.6 H 8.5 N 6.3 O 14.5

182 g *IX* in 300 ccm Äthanol werden mit 35 g Raney-Nickel „B“ bei 60–100° hydriert. Man erhält 153 g *N*-[Tetrahydro-dicyclopentadienyl]-carbamidsäure-äthylester vom Sdp.<sub>0.15</sub> 132–135°,  $n_D^{20}$  1.5038. Die Verbindung kristallisiert beim Stehenlassen.

$C_{13}H_{21}NO_2$  (223.3) Ber. C 70.0 H 9.5 N 6.3 Gef. C 70.1 H 9.5 N 6.2

Das IR-Spektrum beweist die gesättigte Natur der Verbindung.

*N-Isononyl-carbamidsäure-äthylester (X)*: Zu einer Lösung von 178 g (2.0 Mol) Urethan und 60 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 250 ccm wasserfreiem Benzol werden in 6 Stdn. bei 70° unter  $\text{N}_2$  252 g (2.0 Mol) *Trippropylen* (Isononylen) zugetropft. Man hält weitere 8 Stdn. bei 70° und arbeitet wie beschrieben auf. Es sind 64 g (15%) *X* vom Sdp.<sub>11</sub> 120–130° entstanden,  $n_D^{20}$  1.4488. Außerdem erhält man 13 g einer bei 130–145°/11 Torr siedenden Fraktion,  $n_D^{20}$  1.4557.. IR: 3335 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1525/cm (Amid II).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (215.3) Ber. C 67.0 H 11.7 N 6.5 Gef. C 67.5 H 11.5 N 6.4

*N-[Indanyl-(1)]-carbamidsäure-äthylester (XI)*: Zu einer Lösung von 178 g (2.0 Mol) Urethan und 25 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 350 ccm wasserfreiem Toluol werden in 8 Stdn. bei 90–100° unter  $\text{N}_2$  203 g (1.75 Mol) *Inden* zugetropft. Man läßt weitere 10 Stdn. bei 90–100° reagieren, arbeitet wie üblich auf und erhält 48.5 g (13.5%) *XI* vom Sdp.<sub>0.15</sub> 126–132°. Das Reaktionsprodukt kristallisiert und schmilzt aus Cyclohexan bei 77°. IR: 3285 (NH-Valenz), 1680 (C=O), 1535 (Amid II), 746/cm (*o*-subst. Aromat).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (205.3) Ber. C 70.2 H 7.4 N 6.8 Gef. C 70.7 H 7.4 N 6.5

*N-Isobornyl-carbamidsäure-äthylester (XIII)*: Zu einer Lösung von 430 g (ca. 4.8 Mol) Urethan und 200 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 400 ccm wasserfreiem Benzol wird in 8 Stdn. unter  $\text{N}_2$  bei 70° eine Lösung von 544 g (4.0 Mol) *Camphen* in 300 ccm wasserfreiem Benzol zugetropft. Man läßt weitere 20 Stdn. bei 70° reagieren, arbeitet wie beschrieben auf und erhält 356 g (40%) *XIII* vom Sdp.<sub>0.12</sub> 115–116°,  $n_D^{20}$  1.4873. IR: 3350 (NH-Valenz), 1700 (C=O), 1520/cm (Amid II).

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (225.3) Ber. C 69.3 H 10.3 N 6.2 Gef. C 69.1 H 10.3 N 6.3

*N-[Nortricycl-(3)]-carbamidsäure-äthylester (XIV)*: Zu einer Lösung von 445 g (5.0 Mol) Urethan und 100 ccm  $\text{BF}_3$ -Ätherat in 800 ccm wasserfreiem Toluol werden bei 80° in 7 Stdn. unter  $\text{N}_2$  368 g (4.0 Mol) *Norbornadien* zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stdn. bei 95–100° gehalten und wie üblich aufgearbeitet. Es resultieren 340 g (47%) *XIV* vom Sdp.<sub>14</sub> 138–140°. Das Reaktionsprodukt kristallisiert beim Stehenlassen, Schmp. 64° (aus Cyclohexan). IR: 3278 (NH-Valenz), 1678 (C=O), 1535 (Amid II), 3075, 3055/cm (Dreiring CH-Valenz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (181.2) Ber. C 66.3 H 8.3 N 7.7 Gef. C 66.4 H 8.3 N 8.0

1 g Substanz verbraucht bei der katalyt. Hydrierung in Dioxan (Hydrierzeit 20 Min.) in Gegenwart von  $\text{PtO}_2$  nach ADAMS 16 ccm *Wasserstoff* (0°/760 Torr). Das entspricht einem Gehalt an *XIV* von 87%.

Nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan verbraucht 1 g Substanz bei der katalyt. Hydrierung unter analogen Bedingungen 7 ccm *Wasserstoff*, entsprechend einem Gehalt an *XIV* von 94%.

*3-Amino-nortricyclen (XXIV)*: Eine Lösung von 724 g (4.0 Mol) *XIV* und 500 g *KOH* in 1 l Äthanol und 1 l Wasser wird im Autoklav 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Danach sind zwei Schichten entstanden. Die obere Schicht wird abgetrennt, etwas eingeeengt, dann mit Wasser versetzt und mit der unteren Schicht wieder vereinigt. Diese Lösung wird nun dreimal mit 250 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösungen werden vereinigt, getrocknet und eingedampft. Der flüssige Rückstand wird i. Wasserstrahlvak. destilliert. Man erhält 274 g (63%) *XXIV* vom Sdp.<sub>15</sub> 53°,  $n_D^{20}$  1.4982. Die Titration mit *n* HCl ergibt einen Amingehalt von 99.3%.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$  (109.2) Ber. C 77.0 H 10.2 N 12.8 Gef. C 76.7 H 10.2 N 12.8

1 g Substanz verbraucht bei der Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von  $\text{PtO}_2$  nach ADAMS bei 0°/760 Torr 23 ccm *Wasserstoff*. Das entspricht einem Gehalt an *XXIV* von 89% und einem Gehalt an isomerem Norbornenylamin von 11%.

*N*-[1-Methyl-cyclohexyl]-carbamidsäure-äthylester (XII): Zu einer Lösung von 135 g (1.52 Mol) Urethan und 40 ccm BF<sub>3</sub>-Ätherat in 400 ccm wasserfreiem Toluol tropft man bei 90° in 6 Stdn. 89 g (0.93 Mol) 1-Methyl-cyclohexen-(1), hergestellt durch Wasserabspaltung aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) mittels konz. Schwefelsäure. Man läßt 20 Stdn. bei 90° nachreagieren, arbeitet in der schon wiederholt beschriebenen Weise auf und erhält nach der Destillation 58 g (34%) XII vom Sdp.<sub>15</sub> 122–124°,  $n_D^{20}$  1.4663. IR: 3350 (NH-Valenz), 1705 (C=O), 1520 (Amid II), 960, 1037/cm (Cyclohexanring).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (185.3) Ber. C 64.8 H 10.3 N 7.6 Gef. C 64.7 H 10.6 N 7.6

$\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl-allylisocyanat (XVIII): Ein Gemisch von 79 g (ca. 0.5 Mol) I (im Gemisch mit ca. 30% XVI), 95 g Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4') und 30 g eines durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhaltenen Polyphenylmethyl-polyisocyanats wird mehrere Stdn. auf 230°/350–100 Torr erhitzt. Dabei destillieren 43 g rohes XVIII über. Nach der Redestillation über eine Kolonne erhält man 13 g eines Isocyanats vom Sdp.<sub>760</sub> 143°,  $n_D^{20}$  1.4395,  $n_D^{25}$  1.4375 (NCO-Gehalt 37%), das vorwiegend XVIII enthält (Lit.<sup>1)</sup>: Sdp.<sub>760</sub> 139–140°,  $n_D^{25}$  1.4393. IR: 2270 (NCO), 3080 (=C–H-Valenz), 1670, 1645 (C=C-Valenz), 865/cm (C=CH-Wagging).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO (111.1) Ber. C 64.8 H 8.2 N 12.6 Gef. C 65.7 H 8.4 N 12.6

Als Destillationsrückstand verbleiben 25 g I. Ausb. an XVIII (bez. auf umgesetztes I) 34%.

Umsetzung mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthanol liefert den flüssigen *N*-[ $\gamma$ - $\gamma$ -Dimethyl-allyl]-carbamidsäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthylester], (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH–CH<sub>2</sub>–NH–CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Sdp.<sub>0.09</sub> 118–120°,  $n_D^{20}$  1.4685.

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (228.3) Ber. C 63.1 H 10.6 N 12.3 Gef. C 63.3 H 10.6 N 12.3

*tert.*-Butylisocyanat (XXVI): Ein Gemisch aus 580 g (4.0 Mol) IV, 522 g Toluylendiisocyanat (Isomerenmischung) und 250 g eines wie oben erhaltenen Polyphenylmethyl-polyisocyanats wird mehrere Stdn. auf 170–180° erhitzt; gegen Ende der Reaktion wird schwaches Vakuum angelegt. Dabei destilliert XXVI ab. Nach der Redestillation erhält man 315 g (ca. 80%) XXVI vom Sdp. 84–86°,  $n_D^{20}$  1.3872. Das IR-Spektrum entspricht der Struktur.

*a.a.*-Dimethyl-propylisocyanat (XXVII): Ein Gemisch aus 795 g (5.0 Mol) V, 500 g Toluylendiisocyanat (Isomerenmischung) und 5 g *p*-Toluolsulfonsäure wird mehrere Stdn. bei 150–205° gerührt, gegen Ende der Reaktion wird der Druck etwas vermindert. Aus dem Reaktionsgemisch destilliert XXVII ab. Redestillation liefert 367.5 g (65%) XXVII vom Sdp.<sub>760</sub> 113 bis 116°,  $n_D^{20}$  1.4049, NCO-Gehalt 36%. IR: 2270/cm (NCO).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO (113.2) Ber. C 63.7 H 9.8 N 12.4 Gef. C 64.5 H 10.1 N 12.5

Umsetzung von XXVII mit *p*-Chlor-anilin liefert den *N*-[*a.a.*-Dimethyl-propyl]-*N'*-[*p*-chlorphenyl]-harnstoff, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–NH–CO–NH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl(*p*), Schmp. 164° (aus Benzol).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O (240.7) Ber. C 59.9 H 7.1 N 11.6 Gef. C 59.9 H 7.2 N 11.6

Das IR-Spektrum beweist die Harnstoffstruktur.

1.1.3.3-Tetramethyl-butylisocyanat (XXVIII): Ein Gemisch von 603 g (3.0 Mol) VI, 570 g Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4') und 180 g eines Polyphenylmethyl-polyisocyanats wird mehrere Stdn. zunächst unter Normaldruck, dann unter vermindertem Druck auf 210° erhitzt; dabei destilliert rohes XXVIII ab. Man redestilliert über eine Kolonne und erhält 275 g (59%) XXVIII vom Sdp.<sub>31</sub> 71–75°,  $n_D^{20}$  1.4269. IR: 2270/cm (NCO). Als höhersiedende Fraktion gewinnt man 84 g (14%) VI zurück.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO (155.2) Ber. C 69.6 H 11.0 N 9.0 Gef. C 69.6 H 11.0 N 9.1

Umsetzung von XXVIII mit  $H_2O/Pyridin$  liefert den *N,N'*-Bis-[1.1.3.3-tetramethyl-butyl]-harnstoff,  $(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-NH-CO-NH-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ , vom Schmp.  $153^\circ$  (aus Cyclohexan).

$C_{17}H_{36}N_2O$  (284.3) Ber. C 71.8 H 12.8 N 9.9 Gef. C 71.1 H 12.7 N 9.6

*$\alpha$ -Methyl-benzylisocyanat (XXIX)*: Ein Gemisch von 174 g (0.9 Mol) VII, 190 g *Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4')* und 60 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* wird mehrere Stdn., zuletzt unter vermindertem Druck, auf  $220^\circ$  erhitzt. XXIX destilliert dabei ab. Redestillation des Rohprodukts liefert 104 g (79%) reines XXIX, Sdp.<sub>12</sub>  $86-89^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5151. IR: 2260 (NCO), 1600, 1492 (C=C Aromat), 758, 696/cm (monosubst. Aromat).

$C_9H_9NO$  (147.2) Ber. C 73.5 H 6.2 N 9.5 Gef. C 73.7 H 6.4 N 9.3

*Dihydro-dicyclopentadienyl-isocyanat (XX)*: 442 g (2.0 Mol) IX werden zusammen mit 400 g *Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4')* und 100 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* unter vermindertem Druck (75–28 Torr) mehrere Stdn. auf  $220^\circ$  erhitzt. Dabei destillieren 339 g rohes XX ab. Nach der Redestillation über eine Kolonne erhält man 278 g (80%) reines XX vom Sdp.<sub>15</sub>  $121-122^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5130, NCO-Gehalt 23.7%. IR: 2270 (NCO), 3042 (=C–H-Valenz), 1610/cm (C=C-Valenz).

$C_{11}H_{13}NO$  (175.2) Ber. C 75.4 H 7.5 N 8.0 Gef. C 75.4 H 7.5 N 8.0

*Tetrahydro-dicyclopentadienyl-isocyanat (XXI)*: Wie vorstehend werden 296 g (1.33 Mol) *N*-[*Tetrahydro-dicyclopentadienyl*]-carbamidsäure-äthylester mit 250 g *Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4')* und 80 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* bei  $220^\circ$  zur Reaktion gebracht. Es resultieren 167 g (71%) XXI vom Sdp.<sub>14</sub>  $126-132^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5023, NCO-Gehalt 22.8%.

$C_{11}H_{15}NO$  (177.2) Ber. C 74.5 H 8.5 N 7.9 Gef. C 74.6 H 8.8 N 7.7

Das IR-Spektrum entspricht dem gesättigten Charakter der Verbindung.

*Dichlor-tetrahydro-dicyclopentadienyl-isocyanat (XXII)*: Zu einer Lösung von 34.5 g Chlor in 300 ccm  $CCl_4$  werden bei 0 bis  $-10^\circ$  im Verlauf von ca. 4 Stdn. 85 g (0.485 Mol) XX, gelöst in 100 ccm  $CCl_4$ , zugetropft. Man läßt über Nacht bei  $0^\circ$  stehen, entfernt dann das Lösungsmittel und gewinnt durch Destillation 86 g (72%) XXII als gelbes Öl vom Sdp.<sub>0.15</sub>  $128-130^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5353, NCO-Gehalt 16.95%. IR: 2260/cm (NCO).

$C_{11}H_{13}Cl_2NO$  (246.1) Ber. C 53.7 H 5.3 Cl 28.9 N 5.7  
Gef. C 53.8 H 5.6 Cl 29.4 N 5.8

*Dibrom-tetrahydro-dicyclopentadienyl-isocyanat (XXIII)*: Zu einer Lösung von 48 g Brom in 100 ccm  $CCl_4$  werden bei 0 bis  $-10^\circ$  53 g (0.3 Mol) XX, gelöst in 100 ccm  $CCl_4$ , zugetropft. Man läßt 2 Stdn. bei 0 bis  $-10^\circ$  stehen, entfernt das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand. Man erhält 64.5 g (64%) XXIII vom Sdp.<sub>0.1</sub>  $149-150^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.5701, NCO-Gehalt 12.15%.

$C_{11}H_{13}Br_2NO$  (335.1) Ber. C 39.4 H 3.9 N 4.2 Gef. C 40.7 H 4.0 N 4.2

*Isononylisocyanat (XXX)*: 118 g (0.55 Mol) X werden zusammen mit 100 g *Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4')* und 35 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* mehrere Stdn. unter etwas vermindertem Druck auf  $220^\circ$  erhitzt. Dabei erhält man 71.5 g Destillat. Redestillation liefert 50 g (54%) XXX vom Sdp.<sub>31</sub>  $94-99^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4277, NCO-Gehalt 23.0%. IR: 2270/cm (NCO).

$C_{10}H_{19}NO$  (169.3) Ber. C 71.0 H 11.3 N 8.3 Gef. C 72.1 H 11.1 N 8.4

*Nortricyclyl-(3)-isocyanat (XXV)*: Ein Gemisch von 543 g (3 Mol) XIV, 600 g *Diphenylmethan-diisocyanat-(4.4')* und 150 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* wird unter vermindertem Druck mehrere Stdn. auf  $220^\circ$  erhitzt. Dabei destillieren 400 g rohes XXV ab.

Nach der Redestillation erhält man 331 g (82%) reines *XXV* vom Sdp.<sub>13</sub> 67–69°,  $n_D^{20}$  1.4873, NCO-Gehalt 31.1%. IR: 2270 (NCO), 3065/cm (Dreiring CH-Valenz).

$C_8H_9NO$  (135.2) Ber. C 71.1 H 6.7 N 10.4 Gef. C 71.0 H 6.8 N 10.4

1 g Substanz verbraucht bei der katalyt. Hydrierung in Dioxan (Hydrierzeit 20 Min.) in Gegenwart von  $PtO_2$  nach ADAMS 16 ccm *Wasserstoff* (0°/760 Torr). Das entspricht einem Gehalt an *XXV* von 90%.

Umsetzung von *XXV* mit  $H_2O$ /Pyridin liefert *N,N'*-Di-[*nortricyclyl*-(3)]-*harnstoff* vom Schmp. 269–270°.

$C_{15}H_{20}N_2O$  (244.2) Ber. C 73.7 H 8.3 N 11.5 Gef. C 73.7 H 8.3 N 11.4

*Phenylisocyanat* (*XXXI*): 82.5 g (0.5 Mol) *N*-Phenyl-carbaminsäure-äthylester und 87 g (0.5 Mol) *Toluylen-diisocyanat* (Isomerenmischung) werden unter vermindertem Druck mehrere Stdn. auf 210° erhitzt. Dabei destilliert *XXXI* ab, das nach der Redestillation in einer Menge von 33 g erhalten wird, Sdp.<sub>25</sub> 65–66°. Als Destillationsrückstand verbleiben 12.5 g Ausgangsurethan. Ausb. an *XXXI* (bez. auf umgesetzten *N*-Phenyl-carbaminsäure-äthylester) 65%. Das IR-Spektrum von *XXXI* stimmt mit dem von authent. Material überein.

$\gamma,\gamma$ -*Dimethyl-propylisocyanat* (*XXXII*): 80 g (~0.5 Mol) *XVII* werden zusammen mit 80 g *Diphenylmethan-diisocyanat*-(4.4') und 60 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* mehrere Stdn. auf 220–240° erhitzt. 27 g rohes *XXXII* destillieren ab. Nach der Redestillation erhält man 17.5 g (31%) *XXXII* vom Sdp.<sub>760</sub> 132–134°,  $n_D^{20}$  1.4113, NCO-Gehalt 34.5%. IR: 2270/cm (NCO).

$C_6H_{11}NO$  (113.2) Ber. C 63.7 H 9.8 N 12.4 Gef. C 63.0 H 10.0 N 11.4

*1-Methyl-cyclohexylisocyanat* (*XXXIII*): 74 g (0.4 Mol) *XII*, 100 g *Diphenylmethan-diisocyanat*-(4.4') und 50 g eines *Polyphenylmethyl-polyisocyanats* werden mehrere Stdn. auf 220°, gegen Ende der Reaktion unter vermindertem Druck, erhitzt. Dabei destillieren 55 g rohes *XXXIII* ab. Nach der Redestillation erhält man 48.5 g (87%) *XXXIII* vom Sdp.<sub>25</sub> 72–74°,  $n_D^{20}$  1.4509, NCO-Gehalt 29.4%. IR: 2250 (NCO), 960, 1037/cm (Cyclohexanring).

$C_8H_{13}NO$  (139.2) Ber. C 69.0 H 9.4 N 10.0 Gef. C 69.2 H 9.6 N 10.1

Umsetzung von *XXXIII* mit *Anilin* liefert den *N*-[*1-Methyl-cyclohexyl*]-*N'*-phenyl-*harnstoff* vom Schmp. 194°.

$C_{14}H_{20}N_2O$  (232.3) Ber. C 72.4 H 8.7 N 12.0 Gef. C 72.4 H 8.8 N 12.1