

Walter Ried und Wulf Merkel¹⁾

Über die Umlagerung von *N*-arylsubstituierten Nitryloxyformamidinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

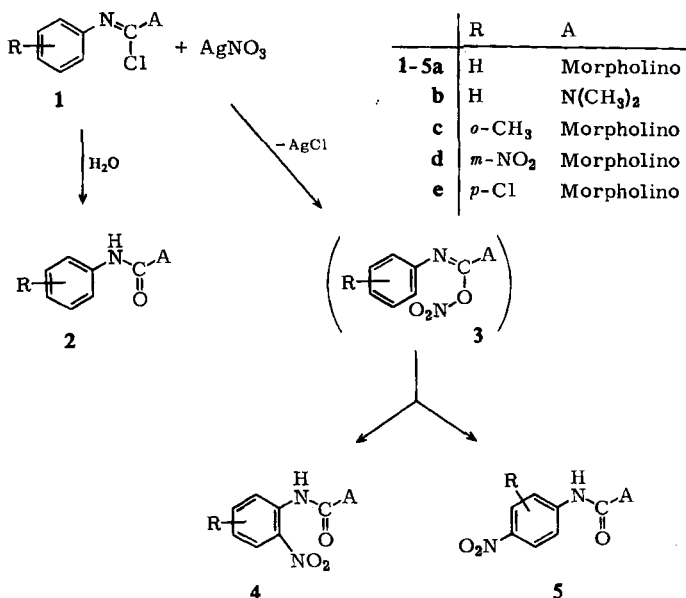
(Eingegangen am 28. Oktober 1971)

Die Umsetzung der Chlorformamidine **1** mit Silbernitrat führt über die intermediär entstehenden Nitryloxyformamidine **3** unter Umlagerung zu den *o*- und *p*-Nitro-phenylharnstoffen **4**, **5**.

Rearrangement of *N*-Aryl-substituted Nitryloxyformamidines

The reaction of chloroformamidines **1** with silver nitrate leads to the formation of nitryloxyformamidines **3** as intermediates which immediately rearrange to the corresponding *o*- and *p*-nitrophenylureas **4**, **5**.

N-Arylsubstituierte Chlorformamidine **1** reagieren mit Silbernitrat bei Raumtemperatur sowohl in polaren als auch in unpolaren absoluten aprotischen Lösungsmitteln (Benzol, THF, Acetonitril) zu den entsprechenden *o*- und *p*-Nitro-phenylharnstoffen **4**, **5**. Die Umsetzung erfolgt in absolutem 1,2-Dimethoxy-äthan wegen der



¹⁾ Teil der Dissertation *W. Merkel*, Univ. Frankfurt/Main 1971.

besseren Löslichkeit des Silbernitrats besonders gut. Sofort nach Zugabe des Lösungsmittels zu dem Gemisch von Chlorformamidin und Silbernitrat setzt die Reaktion, erkennbar am baldigen Auftreten der gelben Farbe des *o*-Nitro-phenylharnstoffs **4**, ein.

Die Strukturen der Nitrophenylharnstoffe wurden sowohl spektroskopisch (NMR, IR, UV, siehe Tab. 2) als auch teilweise durch unabhängige Synthese über die entsprechenden Isocyanate gesichert.

Die Strukturermittlung soll am Beispiel der Isomeren **4d** und **5d** erläutert werden: Von den grundsätzlich denkbaren vier Konstitutionsisomeren konnten zwei durch Analyse des Aufspaltungsbildes der aromatischen Protonen im NMR-Spektrum ausgeschlossen werden. Man findet beidemal den typischen Fall eines ABX-Spektrums, das nach der Näherung erster Ordnung ausgewertet werden kann. Nach dem Aufspaltungsbild müssen jeweils zwei aromatische Protonen nebeneinander und vom dritten durch andere Substituenten getrennt stehen.

Die Elektronenspektren ermöglichen schließlich die eindeutige Strukturzuordnung. *o*-Nitro-phenylharnstoffe absorbieren normalerweise längerwellig als ihre Isomeren im Bereich um 380 m μ (tiefgelb), *p*-Nitro-phenylharnstoffe dagegen schon um 340 m μ .

m-Nitro-phenylharnstoffe konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Als einziges Nebenprodukt tritt jeweils der durch normale Hydrolyse des Chlorformamidins gebildete nicht nitrierte Harnstoff **2** auf. Da die Chlorformamide sehr wasserempfindlich sind und schon an der Luft durch Bildung des entsprechenden Harnstoffs verwittern, ist es schwierig, dieses Nebenprodukt völlig zu vermeiden.

In Parallelversuchen mit den durch Hydrolyse entstandenen Harnstoffen und Silbernitrat konnte gesichert werden, daß eine Nitrierung dieser Harnstoffe unter den aufgezeigten Versuchsbedingungen nicht stattfindet. Sie kommen daher als Zwischenprodukte bei der Reaktion nicht in Frage. Bei Zugabe von H₂¹⁸O zum Reaktionsansatz ließ sich nur feststellen, daß die Ausbeute an nitrierten Harnstoffen sinkt, weil die Hydrolyse als Nebenreaktion abläuft. Ein Einbau von ¹⁸O in die Nitrophenylharnstoffe ist massenspektrometrisch nicht nachzuweisen. Es muß daher als sicher angenommen werden, daß das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe aus dem Nitrat-Ion stammt. Daraus folgt aber, daß als Reaktionszwischenstufe die nicht isolierbaren Nitryloxyformamide **3** im ersten Reaktionsschritt entstehen. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt dann der Übergang zu den entsprechenden *o*- und *p*-Nitro-phenylharnstoffen **4**, **5**.

Beim Studium von Umlagerungsreaktionen an aromatischen Systemen kommt der quantitativen Produktanalyse eine große Bedeutung zur Aufklärung des Mechanismus zu.

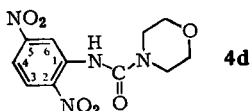
Es wurden deshalb verschieden substituierte Chlorformamide eingesetzt und die entstandenen „Nitrophenylharnstoffe“ möglichst quantitativ durch Säulenchromatographie an Kieselgel (teilweise mit Uvicord-Aufzeichnung) aufgetrennt. Tab. 1 gibt Auskunft über die durchschnittlich erhaltenen Ausbeuten an Umlagerungsprodukten.

Bei Berücksichtigung des statistischen Verhältnisses der vorhandenen freien Positionen des Benzolkerns ist somit das *p*-Umlagerungsprodukt gegenüber dem *o*-Um-

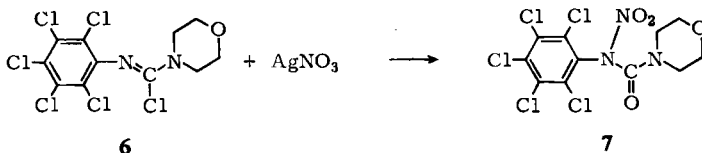
Tab. 1. Ausbeuten an *o*- und *p*-Umlagerungsprodukten 4, 5

Edukte	R	Produkte		Verhältnis <i>o/p</i>
		<i>o</i> -Umlagerung	<i>p</i> -Umlagerung	
1a	H	45–50%	25–30%	~1.73
1b	H	43%	25%	~1.7
1c	<i>o</i> -CH ₃	25–30%	50–60%	~0.5
1d	<i>m</i> -NO ₂	25–30%	40–45%	~0.63
1e	<i>p</i> -Cl	90–95%	–	

lagerungsprodukt deutlich bevorzugt. Im Falle des Edukts **1d** sind theoretisch zwei verschiedene *o*-Umlagerungsprodukte zu erwarten. Es kann jedoch nur das 4-[2,5-Dinitro-phenylcarbamoyl]-morpholin (**4d**) isoliert werden.



Die Blockierung der Kernsubstitution durch Einsatz eines am Benzolkern perchlorierten Chlorformamidins führt zur Bildung eines *N*-Nitro-harnstoffs. So entsteht aus Morpholino-pentachlorphenylimino-methylchlorid (**6**) mit Silbernitrat das 4-[Nitropentachlorphenyl-carbamoyl]-morpholin (**7**) mit 70–80% Ausb.



Das Fehlen einer N–H-Bande im IR-Spektrum wie auch die für einen Harnstoff relativ hohe C=O-Valenzschwingung bei 1710/cm und die beiden für eine Nitramin-Gruppierung charakteristischen Valenzschwingungen bei 1580 (asymm.) und 1295/cm (symm.) sichern die angegebene Struktur.

Da die Nitroxymidamide nur als nicht isolierbare Zwischenstufe auftreten, kann kein echtes Kreuzungsexperiment zur Klärung der Frage nach dem inter- oder intramolekularen Charakter der Umlagerung durchgeführt werden. Bei Zugabe von reaktiven Abfängermolekülen lassen sich jedoch aus den erhaltenen Produkten gewisse Schlüsse über den Ablauf der Umlagerung ziehen.

So konnte nachgewiesen werden, daß die Abfänger teilweise nitriert werden. Dies war jedoch bei Zugabe eines großen Überschusses an Veratrol nur in sehr geringem Maße der Fall, während ein Überschuß von 4-tert.-Butyl-phenol schon zu isolierbaren Mengen an 2-Nitro-4-tert.-butyl-phenol führte. Die Umlagerungsprodukte bilden aber weiterhin das Hauptprodukt. Außerdem kann man eine größere Menge nicht nitrierten Harnstoff isolieren. Die Nitrierung von zugefügten Abfängermolekülen ist aber kein eindeutiger Beweis für eine intermolekulare Umlagerung^{2,3)}.

²⁾ D. V. Banthorpe, J. A. Thomas und D. L. H. Williams, J. chem. Soc. [London] 1965, 6135.

³⁾ M. J. S. Dewar in: de Mayo, Molecular Rearrangements, Vol. I, S. 295, Academic Press, New York 1963.

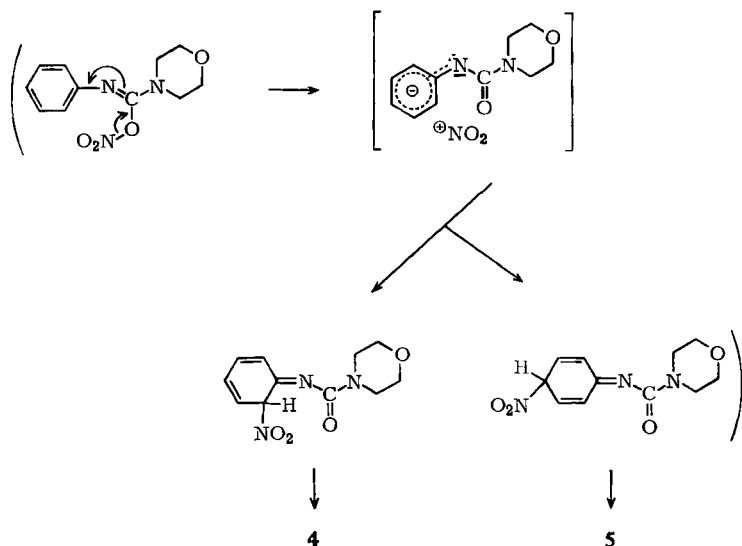
Der Abfänger könnte direkt mit dem Substrat, mit einem Zwischenprodukt des intramolekularen Umlagerungsprozesses oder mit Spaltprodukten, die durch Nebenreaktionen auftreten, reagieren. 4-*tert*-Butyl-phenol oder Veratrol reagieren unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht mit Silbernitrat. Das als reaktive Zwischenstufe auftretende Nitryloxyformamidin könnte aber, eine gewisse Lebensdauer vorausgesetzt, gegenüber dem Abfänger als nitrierendes Agens fungieren.

Die leichte Abgabe eines Protons vom Abfänger an das Nitryloxyformamidin dürfte dabei diese Nebenreaktion fördern. So führt der Zusatz eines mehrfachen Überschusses von Veratrol kaum zu einer Veränderung der Ausbeute an Nitrophenylharnstoffen, während bei Zugabe der zweifachen Menge β -Naphthol im Falle des Chlorformamidins **1e** nur etwa 45% des *o*-Nitro-phenylharnstoffs **4e** und etwa 50% nicht nitrierter Harnstoff **2e** gebildet werden.

Die Frage nach dem inter- oder intramolekularen Charakter der eigentlichen Umlagerung kann also noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

Diskussion des Mechanismus

Wir schlagen folgenden Umlagerungsmechanismus vor, der unserer Meinung nach mit den bisherigen experimentellen Ergebnissen am besten im Einklang steht.



Die Heterolyse der N–O-Bindung im Nitryloxyformamidin, die zur Bildung⁷ des energetisch günstigeren Harnstoffsystems führt, stellt die Triebkraft der Reaktion dar und führt zu einer Ladungsübertragung in Richtung des aromatischen Rings. Das Nitronium-Ion gleitet innerhalb eines solvatisierten Ionenpaares in die *o*- oder *p*-Position unter Bildung eines ungeladenen σ -Komplexes, der sich dann in die Produkte umwandelt. Erst wenn der aromatische Kern durch Substituenten blockiert ist, wandert die NO_2^+ -Gruppe an das N-Atom des Harnstoffrests.

Das niedrige *o/p*-Verhältnis stützt besonders den Ionenpaarmechanismus. Bei einem Abrollmechanismus⁴⁾ oder einem π -Komplexmechanismus nach *Dewar*⁵⁾ sollte dagegen das *o*-Produkt stark bevorzugt sein.

Es ist nun noch formal möglich, daß die Umlagerung des Nitryloxyformamidins zuerst in Analogie zur *Chapman*-Umlagerung⁶⁾ zur *N*-Nitroverbindung, also zu einem Nitramid, führt, das sich dann weiter umlagert. Die Bildung der Verbindung **7** könnte dafür sprechen. **7** ist jedoch sehr stabil (Zersetzung bei 140°) und spaltet die Nitrogruppe auch in Gegenwart „elektronenreicher Aromaten“ erst bei höherer Temperatur ab. Es ist daher schwer einzusehen, warum eine eventuell auftretende Nitramid-Zwischenstufe in allen anderen Fällen nicht nachzuweisen ist, obwohl Nitramine als auch Nitramide in neutralen aprotischen Lösungsmitteln recht beständig sind.

Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der beschriebenen Umlagerung sind im Gange.

Wir danken den *Farbwerken Bayer AG*, Leverkusen/Rh., und den *Farbwerken Hoechst AG* für Chemikalienspenden, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines IR-Gitterspektrographen sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen Modell 337 (KBr-Preßlinge), NMR-Spektren mit dem Varian HA 100 und die qualitativen Elektronenspektren mit dem Beckman DB-Spektrophotometer aufgenommen.

Die Schmelzpunkte wurden im Kupfer-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

Um die Entstehung von Nebenprodukten durch „Lichtreaktion“ der Silbersalze auszuschließen, wurden alle Reaktionsansätze durch Umwickeln mit Aluminiumfolie vor direkter Lichteinstrahlung geschützt.

Allgemeine Methode zur Darstellung der Chlorformamide 1a, c–e und 6: Die Chlorformamide wurden in Anlehnung an ein Patent⁷⁾ aus den entsprechenden *N*-Aryl-isocyanidchloriden⁸⁾ dargestellt:

0.1 Mol des *Isocyanidchlorids* wird in etwa 300 ccm absol. Äther vorgelegt. Danach tropft man unter starkem Rühren bei 0 bis –10° langsam eine Lösung von 0.2 Mol *Morpholin* bzw. *Dimethylamin* in 300 ccm absol. Äther hinzu. Es fällt flockiges Aminhydrochlorid aus. Nach Filtrieren wird der Äther abgedampft und die zurückbleibende gelblichweiße kristalline Masse mit etwa 100–300 ccm *n*-Hexan (je nach Löslichkeit des Chlorformamidins) ausgekocht. Die heiße *n*-Hexan-Lösung wird abfiltriert.

⁴⁾ *D. V. Banthorpe, E. D. Hughes und D. L. H. Williams*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 5349.

⁵⁾ *M. J. S. Dewar* in *Theoretical Organic Chemistry*, The Kekule Symp., Butterworths Scientific Publications, London 1959.

⁶⁾ Siehe Zusammenfassung: *J. W. Schulenberg und S. Archer*, *Org. Reactions* **14**, 1 (1965).

⁷⁾ *Farbenfabriken Bayer AG*, Brit. Pat. 888 646 (1962), *C. A.* **57**, 13 696 e (1962).

⁸⁾ Übersichtsartikel in: *H. Ulrich*, *The Chemistry of Imidoyl Halides*, S. 16, Plenum Press, New York 1968.

Morpholino-phenylimino-methylchlorid (**1a**) kristallisiert beim Abkühlen in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 65° aus. Ausb. 70–80%, siehe auch l. c.⁹⁾. — IR: C=N 1640 und 1660/cm.

C₁₁H₁₃ClN₂O (224.7) Ber. C 58.80 H 5.83 N 12.47 Gef. C 58.63 H 5.73 N 12.39
Eigenschaften von **1c** siehe l. c.¹⁰⁾, Ausb. ~80%.

Morpholino-[3-nitro-phenylimino]-methylchlorid (**1d**) fällt zum größten Teil mit dem Aminhydrochlorid aus. Die Reaktionslösung wird deshalb eingedampft und die zurückbleibende feste Masse mit heißem Chloroform extrahiert. Danach wird filtriert, eingedampft und aus Benzol umkristallisiert. Gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 128°, Ausb. 60–70%. — IR: C=N 1640/cm.

C₁₁H₁₂ClN₃O₃ (269.7) Ber. C 48.99 H 4.48 Cl 13.14 N 15.58
Gef. C 47.9 H 4.4 Cl 12.6 N 15.5

Morpholino-[4-chlor-phenylimino]-methylchlorid (**1e**) ist unter l. c.⁷⁾ beschrieben.

Morpholino-pentachlorphenylimino-methylchlorid (**6**) kristallisiert aus *n*-Hexan in farblosen Nadeln vom Schmp. 154–156° aus. Ausb. ~80%. — IR: C=N 1650/cm.

C₁₁H₈Cl₆N₂O (396.9) Ber. C 33.29 H 2.04 N 7.06 Gef. C 33.58 H 2.65 N 6.62

N,N-Dimethyl-*N'*-phenyl-chlorformamidin (**1b**) wurde nach l. c.¹¹⁾ dargestellt.

Allgemeine Vorschrift der Umsetzung der Chlorformamide 1a–e mit Silbernitrat: Zu einem Gemisch aus 10 mMol *Chlorformamidin* **1** und etwa 15 mMol fein gepulvertem trockenem *Silbernitrat* in einem vor direkter Lichteinstrahlung geschützten Kolben werden etwa 50 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan gegeben. Es wird etwa 2–4 Stdn., je nach Reaktivität des Chlorformamidins, bei Raumtemp. heftig gerührt. Die Lösung wird (mit Ausnahme von **1c**) durch den entstehenden *o*-Nitro-phenylharnstoff tief gelborange. Sodann wird vom Silberchlorid und von Silbernitrat-Resten abfiltriert und die Lösung eingedampft. Durch fraktionierte Kristallisation (siehe Tab. 2) kann man dann die Reinstoffe erhalten. Die quantitative Trennung der beiden Isomeren gelingt aber nur säulenchromatographisch (Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm, Essigester/Benzol 4:1). Der meist tiefgelbe *o*-Nitro-phenylharnstoff **4** wird zuerst eluiert. Die zweite Fraktion enthält den *p*-Nitro-phenylharnstoff **5** und oft auch noch den entsprechenden nicht nitrierten Harnstoff **2**. Eine quantitative Trennung der letzteren kann nur durch nochmalige Säulenchromatographie und Uvicord-Aufzeichnung erreicht werden.

4-[Nitro-pentachlorphenyl-carbamoyl]-morpholin (**7**): 10 mMol des *Chlorformamidins* **6** werden mit 15 mMol *Silbernitrat* in 1,2-Dimethoxy-äthan etwa 10 Stdn. bei Raumtemperatur oder 2 Stdn. bei 60° (mehr Nebenprodukte) umgesetzt. Nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Silberchlorids wird die hellgelbe Reaktionslösung eingedampft und der weiße Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Zers.-P. 142°, Ausb. 70%.

C₁₁H₈Cl₅N₃O₄ (423.5) Ber. C 31.20 H 1.90 Cl 41.86 N 9.92
Gef. C 31.31 H 2.09 Cl 41.28 N 10.08

Abfangreaktionen

Zu einem Gemisch aus 10 mMol *Morpholino-phenylimino-methylchlorid* (**1a**), 15 mMol fein gepulvertem trockenem *Silbernitrat* und 20 mMol *4-tert.-Butyl-phenol* werden etwa 50–100 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan gegeben und etwa 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wird dann filtriert und das Filtrat eingedampft. Durch Säulenchromatographie (siehe allgemeine Vorschrift) trennt man die erhaltenen Verbindungen auf. Die erste Fraktion enthält

⁹⁾ K. Itoh, A. Nozawa und Y. Ishii, Organometal. Chem. Syn. 1, 23 (1970/71).

¹⁰⁾ W. Ried und P. Weidemann, Chem. Ber. 104, 3329 (1971).

¹¹⁾ E. J. Du Pont de Nemours Co., Brit. Pat. 874928 (1959), C. A. 56, 9978f (1962).

Tab. 2. Schmp., IR-Banden (KBr), UV-Maxima (qualitativ in 1,2-Dimethoxy-Äthan) und Analysen der dargestellten isomeren Harnstoffe 4,5

Verbindung	Schmp.	Kristallform (umkrist. aus)	IR-Banden (cm ⁻¹)			λ _{max} (nm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C=O	NO ₂	N-H asymm. symm.			C	H	N
4a 4-[2-Nitro-phenyl]carbamoyle]-morpholin	137°	tiefgelbe Nadeln (Äthanol), gut lösl. in CHCl ₃	1685 1710	1500 1345	3380 3130	374 278	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ (251.2)	Ber. 52.58 Gef. 52.99	5.22 5.23	16.73 16.77
5a 4-[4-Nitro-phenyl]carbamoyle]-morpholin	213—215°	gelbbraune Nadeln (Methanol), wenig lösl. in CHCl ₃	1670	1495 1320	3415 3140	333	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ (251.2)	Ber. 52.58 Gef. 52.5	5.22 5.3	16.73 17.1
4b <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -[2-nitro-phenyl]-harnstoff ¹²⁾	72°	gelbe Nadeln (Benzol/ <i>n</i> -Hexan)	1685	1500 1340	3342 3120	—	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₃ (209.3)	Ber. 51.67 Gef. 51.7	5.30 5.3	20.09 20.0
5b <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -[4-nitro-phenyl]-harnstoff	218—220°	ockergelbe Nadeln (Äthanol)	1660	1495 1320	3355	333	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₃ (209.3)	Ber. 51.67 Gef. 51.51	5.30 5.35	20.09 20.08
4c 4-[6-Nitro-2-methyl-phenyl-carbamoyl]-morpholin	183°	weißgelbe Nadeln (Benzol)	1640	1535 1355	3320	332 267	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ (265.3)	Ber. 54.33 Gef. 54.13	5.70 5.61	15.84 15.26
5c 4-[4-Nitro-2-methyl-phenyl-carbamoyl]-morpholin	193—195°	schmutzig-weiße Nadeln (Äthanol)	1635	1500 1340	3190	330	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ (265.3)	Ber. 54.33 Gef. 54.20	5.70 5.70	15.84 15.88
4d 4-[2,5-Dinitro-phenyl]carbamoyle]-morpholin	162°	tiefgelbe Nadeln (Methanol)/CHCl ₃	1675 1690	1560 1340	3350 3120	389 270	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₆ (296.2)	Ber. 44.60 Gef. 44.47	4.08 4.01	18.91 18.86
5d 4-[3,4-Dinitro-phenyl]carbamoyle]-morpholin	181° (Zers.)	gelbbraune Nadeln (Äthanol)	1680	1540 1330	3415 3100	338	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₆ (296.2)	Ber. 44.60 Gef. 44.45	4.08 4.04	18.91 18.84
4e 4-[4-Chlor-2-nitro-phenyl-carbamoyl]-morpholin	148—149°	tiefgelbe Nadeln (Methanol)	1710	1490 1330	3350 3120	384	C ₁₁ H ₁₂ ClN ₃ O ₄ (285.7)	Ber. 46.24 Gef. 46.16	4.23 4.26	14.71 14.46

¹²⁾ F. Swartz, J. Amer. chem. Soc. **19**, 316 (1897) (als gelbes Öl beschrieben!).

nicht umgesetztes 4-*tert*-Butyl-phenol (~80%) und 2-Nitro-4-*tert*-butyl-phenol (10–15%, als Na-Salz isoliert), die durch Wasserdampfdestillation roh getrennt werden können. Aus der zweiten und dritten Fraktion erhält man etwa 30% nicht nitrierten Harnstoff **2a** und die nitrierten Harnstoffe **4a** und **5a**, zusammen mit etwa 60% Ausb.

Zu einem Gemisch aus 10 mMol *Morpholino*-[4-chlor-phenylimino]-methylchlorid (**1e**), 15 mMol *Silbernitrat* und 20 mMol β -*Naphthol* werden 100 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan gegeben und etwa 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wird filtriert und das Filtrat eingedampft. Durch Säulenchromatographie wurden etwa 50% nicht nitrierter Harnstoff **2e** und 45% des *o*-Nitro-phenylharnstoffs **4e** isoliert.

Darstellung von 4-[2-Nitro-phenylcarbamoyl]-morpholin (4a) über das entsprechende Iso-cyanat: In die Lösung von 1 Mol 2-Nitro-anilin in 750 ccm Chlorbenzol wird unter Eiskühlung und starkem Rühren ein stetiger Strom von *Phosgen* eingeleitet. Es fällt ein gelbes Salz aus. Nach etwa 4 Stdn. wird die Suspension unter weiterer Phosgenzuführung bis zum Sieden erwärmt. Nach 1–2 Stdn. bildet sich eine klare Lösung. Nun wird die Phosgenzufuhr gestoppt und das überschüss. Phosgen mit Stickstoff ausgeblasen. In die noch warme Lösung läßt man dann unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1,2 Mol *Morpholin* in 200 ccm Chloroform tropfen. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, aus der beim Abkühlen eine hellgelbe Substanz ausfällt. Diese wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird eingedampft und die zurückbleibende tiefgelbe Substanz aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 40–50%.

4-[6-Nitro-2-methyl-phenylcarbamoyl]-morpholin (**4c**) läßt sich aus 6-Nitro-2-methyl-anilin in analoger Weise darstellen. Das bei der Phosgenierung zuerst entstehende 6-Nitro-2-methyl-phenylisocyanat kann nach Ausblasen des überschüss. Phosgens mit Stickstoff durch Hochvakuumdestillation isoliert werden. Man erhält es als tiefgelbe Substanz vom Schmp. 68–70°. Ausb. etwa 60%.