

## Darstellung von Spiro[ox- bzw. -thiazolidin(perhydroox- bzw. -thiazolopyrimidinen)] aus 2-Alkyl-2-ox- bzw. -thiazolinen und Isocyanaten

Reinhard Richter\* und Henri Ulrich

Donald S. Gilmore Research Laboratories, The Upjohn Company, North Haven, Connecticut 06473, USA

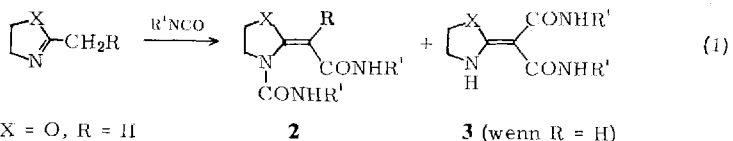
Eingegangen am 20. November 1972

Methylisocyanat und 2-Alkyl-2-oxa(thiazoline bilden cyclische 2:2-Addukte **4**. Mit Arylisocyanaten werden analoge Addukte erhalten, wenn durch Zusatz katalytischer Mengen Bortrifluorid-ätherat die Bildung der bekannten 2:1-Addukte **2** und **3** verhindert wird. Auf chemischem Wege wird die Struktur der 2:2-Addukte aufgeklärt.

### Preparation of Spiro[ox- or -thiazolidin(perhydroox- or -thiazolopyrimidines)] from 2-Alkyl-2-ox- or -thiazolines and Isocyanates

Methyl isocyanate and 2-alkyl-2-ox- or -thiazolines form cyclic 2:2-adducts **4**. Similar adducts are obtained with aryl isocyanates if catalytic amounts of boron trifluoride etherate are added to prevent the formation of the known 2:1-adducts **2** and **3**. The structure of the new adducts is elucidated by chemical means.

Reaktionen zwischen Arylisocyanaten und 2-Alkyl-2-ox- bzw. -thiazolinen (**1**) liefern als isomere 2:1-Addukte 3-Arylcarbamoyl-2-[(arylcarbamoyl)methylen]ox- bzw. -thiazolidine (**2**) und 2-[Bis(arylcarbamoyl)methylen]ox- bzw. -thiazolidine (**3**)<sup>1, 2</sup>; die Struktur dieser Verbindungen und der Mechanismus der Reaktionen konnten kürzlich aufgeklärt werden<sup>2</sup>.



**1a:** X = O, R = H

**b:** X = S, R = H

**c:** X = O, R = CH<sub>3</sub>

Die Adduktbildung verläuft jedoch anders, wenn anstelle der Arylisocyanate Methylisocyanat mit **1** umgesetzt wird. Läßt man äquimolare Mischungen von 2-Methyl-2-oxazolin (**1a**) und Methylisocyanat 16 h bei Raumtemp. stehen, so bildet sich ein 2:2-Addukt **4a** (51% Ausb.). Analog läßt sich mit 2-Methyl-2-thiazolin (**1b**) das 2:2-Addukt **4b** mit 79% Ausbeute gewinnen.

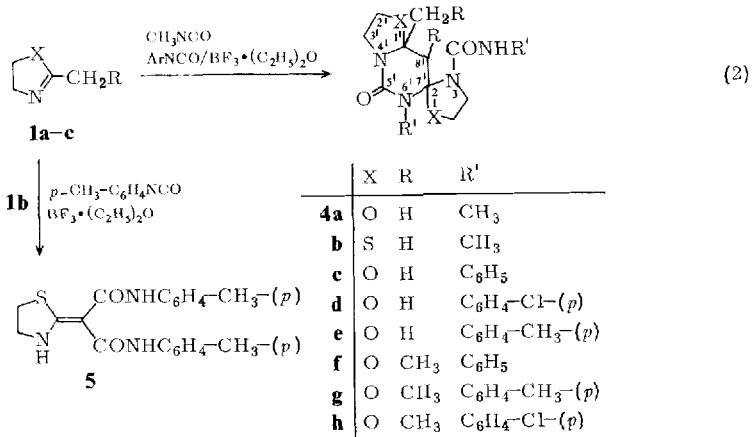
Reaktionen von **1a** und auch 2-Äthyl-2-oxazolin (**1c**) mit Arylisocyanaten im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid-ätherat liefern

<sup>1</sup> R. Nehring und W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. **698**, 167 (1966).

<sup>2</sup> R. Richter und H. Ulrich, Liebigs Ann. Chem. **743**, 10 (1971).

in Dimethylformamid gleichfalls 2 : 2-Addukte: **4c–h** entstehen in Ausbeuten von 36–86%. Die massenspektroskopische Mol.-Masse-Bestimmung am Addukt **4c** ergab den theoretischen Wert von 408. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus dem Thiazolin **1b** und *p*-Tolylisocyanat ein **3** analoges und bisher nicht beschriebenes 2 : 1-Addukt **5**.

Die analytischen Daten, Ausbeuten und Schmelzpunkte der 2 : 2-Addukte sind in der Tabelle auf Seite 1506 zusammengefaßt. Eine Optimierung der Ausbeuten wurde in keinem Falle angestrebt.



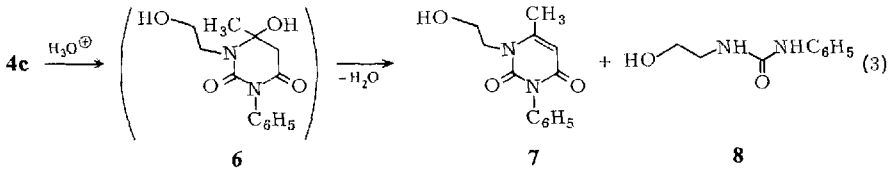
### Strukturbestimmung und Bildungsmechanismus der 2 : 2-Addukte

Für Addukte der molaren Zusammensetzung 2 : 2 (Isocyanat: Ox- bzw. -thiazolin) ist eine ganze Reihe verschiedener Strukturformeln denkbar. Es war daher notwendig, die vorgeschlagene Strukturformel **4**<sup>3)</sup> chemisch oder spektroskopisch zu beweisen.

Mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen sich einige Schlußfolgerungen über den Aufbau von Teilstücken der Addukte ziehen. So zeigt das Auftreten nur eines C-CH<sub>3</sub>-Signals in **4a** und **c** deutlich, daß eine der Methylgruppen des Oxazolins am Bau des Moleküls beteiligt ist. Ein Signal für ein NH-Proton bei δ ~8.10 ppm in **4c** (in DMSO-d<sub>6</sub>) deutet auf das Vorliegen einer C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCONR-Gruppierung hin. Diese und andere spektroskopische Daten (IR, Massenspektrum von **4c**) sind jedoch zu unspezifisch, um eine Ableitung der vorgeschlagenen Strukturformel möglich zu machen.

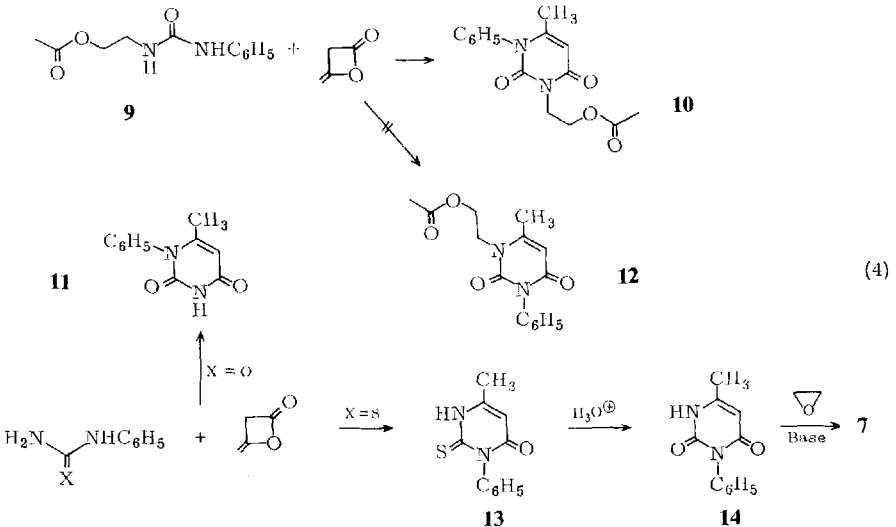
Die Aufklärung der Struktur der 2 : 2-Addukte gelang mit Hilfe einer Abbaureaktion von **4c**. Bei der Hydrolyse dieser Verbindung mit 10proz. Salzsäure bei 95° entsteht unter Spaltung beider Oxazolinringe neben *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N'*-phenylharnstoff (**8**) das Uracil **7**, wahrscheinlich über die hydratisierte Zwischenstufe **6**.

<sup>3)</sup> Die Addukte **4a–e** haben in den Positionen 7' und 8a' zwei und **4f–h** in 7', 8' und 8a drei asymmetrische C-Atome, wodurch für die entsprechenden Verbindungen theoretisch je 4 bzw. 8 stereoisomere Formen möglich sind. Die Bestimmung des sterischen Baus der Addukte wurde bisher nicht versucht.



Zur Sicherung der Struktur (Sitz der *N*-Substituenten) versuchten wir, **7** unabhängig darzustellen. In Anlehnung an eine von *Lacey*<sup>4)</sup> beschriebene und von *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoffen<sup>5)</sup> ausgehende Synthese *N,N'*-disubstituierter 2-Thiouracile wurde das Acetat **9** des Harnstoffs **8** mit Diketen in Eisessig umgesetzt. Das entstandene Uracil **10** erwies sich jedoch als nicht identisch mit dem aus **7** dargestellten Acetat **12**. Beide Verbindungen unterscheiden sich lediglich im Sitz der *N*-Substituenten; NMR-spektroskopisch läßt sich sehr gut zwischen beiden Isomeren unterscheiden.

Demnach verhalten sich *N*-Alkyl-*N'*-arylharnstoffe gegenüber Diketen gerade umgekehrt wie die entsprechenden Thioharnstoffe. Am Phenylharnstoff und Phenylthioharnstoff läßt sich der unterschiedliche Ringschluß ebenfalls nachweisen. Wir fanden, daß mit dem Harnstoff 4-Methyl-3-phenyluracil (**11**)<sup>6)</sup> gebildet wird, während nach *Lacey*<sup>4)</sup> mit dem Thioharnstoff 4-Methyl-1-phenyl-2-thiouracil (**13**) entsteht. Erhitzen von **13** mit konz. Salzsäure auf 170° liefert das isomere 4-Methyl-1-phenyluracil (**14**)<sup>7)</sup>.



4) R. N. *Lacey*, J. Chem. Soc. **1954**, 839.

5) Ein analoges Verfahren wurde auch für die Darstellung von Uracilen aus symm.-disubstituierten Harnstoffen beschrieben; *Carbide and Carbon Chemicals Corp.* (Erf. A. B. *Boese, jr.*), US-Pat. 2138756 vom 29. Nov. 1938, C. A. **33**, 2152 (1939); A. B. *Boese, jr.*, Ind. Eng. Chem. **32**, 16 (1940).

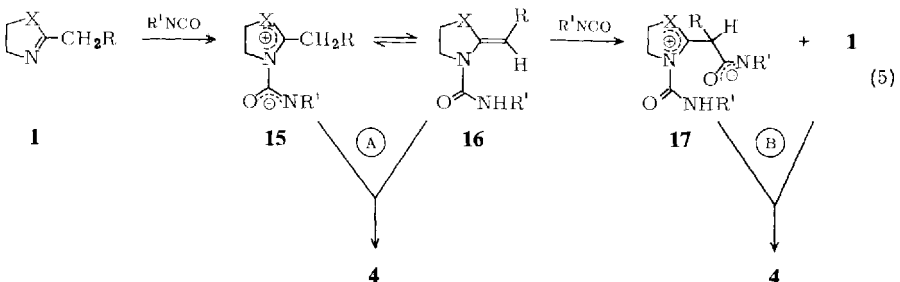
6) R. K. *Ralph*, G. *Shaw* und R. N. *Naylor*, J. Chem. Soc. **1959**, 1169.

7) R. *Behrend*, F. C. *Meyer* und Y. *Buchholz*, Liebigs Ann. Chem. **314**, 209 (1901); R. *Behrend* und F. C. *Meyer*, Ber. Deut. Chem. Ges. **33**, 621 (1900).

Besser läßt sich **14** jedoch nach *Behrend* und Mitarbb.<sup>7)</sup> aus 3-Aminocrotonsäure-äthylester und Phenylisocyanat darstellen. Der in dieser Reaktion neben (1-Imino-äthyl)malonsäure-äthylester-anilid entstehende 3-(3-Phenylureido)crotonsäure-äthylester cyclisiert in Gegenwart von Base zu **14**. Dessen Hydroxyäthylierung mit Äthylenoxid in Analogie zu Angaben von *Frazier, Little* und *Lloyd*<sup>8)</sup> lieferte zu 70% das gewünschte Uracil **7**.

Obwohl bisher unabhängige Syntheseveruche eines 2:2-Addukts nicht erfolgreich waren, ist mit der Darstellung des Hydrolyseprodukts **7** die vorgeschlagene Strukturformel **4** sehr wahrscheinlich gemacht.

Für die Bildung der 2:2-Addukte aus **1** und Isocyanaten sind mehrere Mechanismen denkbar. Die Isolierung von Zwischenstufen, die Rückschlüsse auf den Bildungsweg zugelassen hätten, war bisher nicht erfolgreich. Als sicher darf angenommen werden, daß der einleitende Reaktionsschritt die Bildung eines dipolaren 1:1-Addukts **15** ist. Durch Protonenwanderung entsteht daraus das sehr reaktionsfähige Keten-*O,N*-acetal **16**. Von beiden Verbindungen kann eine Cyclisierung nach dem Schema 1,4-Dipol (**15**) + En-Komponente (**16**) als Dipolarophil zu **4** erwartet werden (Weg A). Andererseits ist auch eine Reaktion von **16** mit weiterem Isocyanat zu dem 1,4-Dipol **17** denkbar, der dann mit der Iminkomponente **1** als Dipolarophil zu **4** reagiert (Weg B). In A und B sind 1,4-dipolare Cycloadditionen verschiedener Reaktantenpaare die produktbildenden Schritte. Im Formelschema (5) sind beide Möglichkeiten verkürzt wiedergegeben; weitere polare Zwischenstufen können in beiden Fällen angenommen werden.



Die Entstehung der Zwischenverbindungen **15**, **16** und **17** wird auch bei der Bildung der acyclischen 2:1-Addukte **2** und **3** nach Gl. (1) angenommen; Protonenwanderung in **17** würde z. B. das 2:1-Addukt **2** liefern. Es ist anzunehmen, daß die Anwesenheit des Bortrifluorid-ätherats die Entstehung von Verbindungen des Typs **2** und **3** in Reaktionen von **1a** und **c**, jedoch nicht **1b**, mit Arylisocyanaten verhindert. Vermutlich bewirkt das Bortrifluorid-ätherat die Stabilisierung polarer oder reaktionsfähiger Zwischenstufen, die helfen, die Reaktionen im Sinne von Gl. (5) und nicht Gl. (1) ablaufen zu lassen. Bei der Umsetzung von Methylisocyanat mit **1a** und **b** ist offenbar der Katalysator für die Bildung der 2:2-Addukte nicht erforderlich, möglicherweise wegen der im Vergleich zu den Arylisocyanaten abgeschwächten Reaktionsfähigkeit des Methylisocyanats.

<sup>8)</sup> T. C. Frazier, E. D. Little und B. E. Lloyd, J. Org. Chem. **25**, 1944 (1960).

## Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen und dampfdruckosmometrischen Mol.-Masse-Bestimmungen wurden von den Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn., ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian-A-60 und -T-60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

### 1) Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 2:2-Addukte 4

a) 6',8a'-Dimethyl-3-(methylcarbamoyl)-5'-oxospiro{oxazolidin-2,7'-perhydrooxazolo[3,2-c]pyrimidin} (**4a**) und -spiro{thiazolidin-2,7'-perhydrothiazolo[3,2-c]pyrimidin} (**4b**): Mischungen aus 0.05 mol Methylisocyanat und 0.05 mol 2-Methyl-2-oxazolin oder -thiazolin (**1a**, **b**) werden unter Feuchtigkeitsausschluß 16 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die glasig oder kristallin erstarrten Ansätze werden mit Aceton/Äther behandelt und die entstandenen farblosen Kristalle der Addukte **4a** und **b** abfiltriert und getrocknet; Analysen, Ausbeuten und Schmp. siehe Tabelle. Zur Analyse wurden Proben aus Dimethylformamid/Äther umkristallisiert.

b) Spiroverbindungen **4c-h**: Mischungen aus 0.02 mol Arylisocyanat und 0.02 mol der 2-Alkyl-2-oxazoline **1a** und **c** in 10 ml Dimethylformamid werden mit 10 mol-% Bortrifluorid-ätherat versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 16 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Beim vorsichtigen Verdünnen der gelben Reaktionslösungen mit Wasser scheiden sich die Addukte **4c-h** in farblosen Kristallen ab. Gleichzeitig entstandene und bisher nicht näher identifizierte gelbe, ölige Produkte werden auf diese Weise in Lösung gehalten. Zur Analyse werden die filtrierten und mit Aceton/Wasser gewaschenen Addukte aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert; Ausbeuten, Analysen und Schmp. siehe Tabelle.

2) 2-[Bis-(*p*-tolylcarbamoyl)methylen]thiazolidin (**5**): Unter den bei **1b**) angegebenen Bedingungen entstehen aus 2.02 g 2-Methyl-2-thiazolin (**1b**) und 2.66 g *p*-Tolylisocyanat 2.1 g (57%) **5**; farblose Kristalle, Schmp. (aus Dimethylformamid/Wasser) 180°.

$C_{20}H_{21}N_3O_2S$  (367.4) Ber. C 65.38 H 5.76 N 11.44 Gef. C 65.21 H 5.91 N 11.70

### 3) 3-(2-Hydroxyäthyl)-4-methyl-1-phenyluracil (**7**)

a) Durch Hydrolyse von **4c**: Eine Suspension von 5.0 g **4c** in 30 ml 10proz. Salzsäure wird in ein auf 95° vorgeheiztes Ölbad gebracht und unter Rühren 45 min bei dieser Temp. gehalten. Die gebildete farblose Lösung wird mit festem  $Na_2CO_3$  behandelt, wobei am Neutralpunkt eine gelbliche Masse abgeschieden wird, die in 25 ml Methylenchlorid aufgenommen wird. Die wäßr. Phase wird zweimal mit je 25 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Lösungen werden mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Beim Stehenlassen scheiden sich 0.20 g (9%) *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N'*-phenylharnstoff (**8**), Schmp. 121° (Lit.<sup>9)</sup>: 122–123°), in farblosen Nadeln ab; identisch im NMR-Vergleich und Misch-Schmp. mit authentischem Material.

Beim Eindampfen des Methylenchlorid-Filtrats hinterbleibt ein gelber, öligler Rückstand, der in Aceton aufgenommen wird. Nach Verdünnen mit Äther scheiden sich beim Stehenlassen farblose Kristalle ab, die filtriert und mit Aceton/Äther gewaschen werden; 1.60 g (53%) **7**, Schmp. 158–160°, aus Aceton/Äther Schmp. 160°. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  ~6.95–7.65 ppm (5, m, arom. H); 5.45 (1, s, Vinyl-H); 3.3–3.9 (4, m,  $CH_2CH_2$ ); 2.9 (1, s, OH); 2.1 (3, s,  $CH_3$ ); das OH-Proton erscheint in DMSO- $d_6$  bei  $\delta$  ~4.82 ppm als Triplett.

$C_{13}H_{14}N_2O_3$  (246.2) Ber. C 63.40 H 5.73 N 11.38 Gef. C 63.72 H 5.98 N 11.33

<sup>9)</sup> L. Knorr und P. Rössler, Ber. Deut. Chem. Ges. **30**, 1280 (1897).

## Analytische Daten der dargestellten Spiroverbindungen 4a—h

	-spiro{oxazolidin-2,7'-perhydro-oxazolo[3,2-c]pyrimidin}	Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Cl	S	Mol.-Masse Gef.
<b>4a</b>	6',8a'-Dimethyl-3-(methylcarbamoyl)-5'-oxo-	187—190°	51	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (284.3)	Ber. 50.69 Gef. 50.74	7.09 7.28	19.71 19.58	—	—	287a) (ClICl <sub>3</sub> )
<b>4b</b>	c:	189—190°	79	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (316.3)	Ber. 45.56 Gef. 45.31	6.37 6.23	17.71 17.60	—	20.23 20.40	
<b>4c</b>	8a'-Methyl-5'-oxo-6'-phenyl-3-(phenylcarbamoyl)-	185—187°	36	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (408.4)	Ber. 64.69 Gef. 64.42	5.92 5.92	13.72 13.54	—	—	408b)
<b>4d</b>	6'-( <i>p</i> -Chlorphenyl)-3-( <i>p</i> -chlorphenylcarbamoyl)-8a'-methyl-5'-oxo-	210—215°	52	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (477.3)	Ber. 55.35 Gef. 55.51	4.65 4.53	11.74 11.55	14.85 15.03	—	480a) (DMF)
<b>4e</b>	8a'-Methyl-5'-oxo-6'- <i>p</i> -tolyl-3-( <i>p</i> -tolylcarbamoyl)-	210°	41	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (436.5)	Ber. 66.03 Gef. 65.82	6.47 6.58	12.84 12.88	—	—	—
<b>4f</b>	8a'-Äthyl-8'-methyl-5'-oxo-6'-phenyl-3-(phenylcarbamoyl)-	210°	86	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (436.5)	Ber. 66.03 Gef. 66.28	6.47 6.49	12.84 12.70	—	—	—
<b>4g</b>	8a'-Äthyl-8'-methyl-5'-oxo-6'- <i>p</i> -tolyl-3-( <i>p</i> -tolylcarbamoyl)-	225—227°	66	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (464.5)	Ber. 67.22 Gef. 67.31	6.94 6.90	12.06 12.11	—	—	—
<b>4h</b>	8a'-Äthyl-6'-( <i>p</i> -chlorphenyl)-3-( <i>p</i> -chlorphenylcarbamoyl)-8'-methyl-5'-oxo-	237—238°	51	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (505.4)	Ber. 57.04 Gef. 57.05	5.19 5.14	11.08 11.25	14.03 14.14	—	—

a) Dampfdruckosmetrisch bestimmt.

b) Massenspektroskopisch mit einem BEC-21-110B-Gerät bestimmt.

c) 6',8a'-Dimethyl-3-(methylcarbamoyl)-5'-oxospiro{thiazolidin-2,7'-perhydrothiazolo[3,2-c]pyrimidin}.

b) *Durch Hydroxyäthylierung von 4-Methyl-1-phenyluracil (14)*: Eine Lösung von 5.0 g **14**<sup>7)</sup> in 50 ml Dimethylformamid wird mit 0.1 g festem Natriumhydroxid versetzt und in ein auf 140° vorgeheiztes Ölbad gebracht. Unter Rühren und intensiver Rückflußkühlung werden 5.0 g Äthylenoxid eingeleitet. Nach 75 min Reaktionsdauer werden 40 ml Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wird im gleichen Volumen Wasser aufgenommen, worauf sich beim Kühlen in Eis farblose Nadeln abscheiden, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen werden; 4.3 g (70%) **7**, Roh-Schmp. 153–155°, nach Umkristallisieren aus Aceton/Äther Schmp. 158°. Das Produkt ist im Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter a) dargestellten Material identisch.

4) *N-(2-Acetoxyäthyl)-N'-phenylharnstoff (9)*<sup>10)</sup>: Die Suspension von 18.0 g *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N'*-phenylharnstoff (**8**) und 8.0 g Acetylchlorid in 50 ml Chloroform wird 30 min zum Sieden erhitzt, wobei sich der Harnstoff unter HCl-Entwicklung auflöst. Der nach Entfernen des Chloroforms i. Vak. verbleibende sirupöse Rückstand liefert beim Behandeln mit Wasser und Anreiben farblose Kristalle; nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen 2.1 g (96%) **9**, Roh-Schmp. 90–95°. Aus Aceton/Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 97–99°.

5) *1-(2-Acetoxyäthyl)-4-methyl-3-phenyluracil (10)*: Zur Lösung von 8.8 g **9** in 20 ml Essigsäure werden bei Siedehitze im Laufe von 10 min 6.0 g Diketen (technisch) getropft. Danach wird der größte Teil der Essigsäure i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei ein gelbes Öl ungelöst zurückbleibt, welches sich beim Anreiben in eine halbkristalline Masse verwandelt. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhält man 8.8 g gelbliche Kristalle, aus denen sich durch Umkristallisieren aus Benzol/Äther 4.0 g (35%) reines **10** gewinnen lassen, Schmp. 138–139°, farblose Blättchen. — <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.2–7.8 ppm (5, m, arom. H); 5.65 (1, s, Vinyl-H); 3.75–4.3 (4, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.9 (3, s, CH<sub>3</sub>-Ring); 1.75 (3, s, CH<sub>3</sub>CO).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (288.3) Ber. C 62.49 H 5.59 N 9.72 Gef. C 62.69 H 5.57 N 9.59

6) *3-(2-Acetoxyäthyl)-4-methyl-1-phenyluracil (12)*: Eine Mischung von 1.25 g **7** und 0.4 g Acetylchlorid in 10 ml Chloroform wird 30 min zum Sieden gehalten. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend entfernt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Ein in Wasser unlösliches Öl liefert beim Anreiben farblose Kristalle, die nach 30 min filtriert und mit Wasser gewaschen werden; 0.9 g (61%) **12**, Schmp. (aus Benzol/Äther) 133–135°. — <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ ~7.0–7.7 ppm (5, m, arom. H); 5.55 (1, s, Vinyl-H); 3.40–4.35 (4, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.2 (3, s, CH<sub>3</sub>CO); 1.9 (3, s, CH<sub>3</sub>-Ring).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (288.3) Ber. C 62.49 H 5.59 N 9.72 Gef. C 62.20 H 5.59 N 9.90

7) *4-Methyl-3-phenyluracil (11)*: Eine Lösung von 13.6 g Phenylharnstoff in 30 ml Essigsäure wird mit 13 g Diketen (technisch), wie unter 5) beschrieben, behandelt. Fraktioniertes Umkristallisieren des Rohprodukts aus Essigsäure/Wasser liefert 0.5 g *N,N'*-Diphenylharnstoff (erste Fraktion, feine Nadeln, Schmp. 245°) und 3.5 g (17%) **11**, farblose Kristalle, Schmp. (unter vorheriger Sublimation) 275–280° (Lit.<sup>6)</sup>; 276°. — <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 9.5 ppm (1, s, NH); 7.2–7.8 (5, m, arom. H); 5.55 (1, s, Vinyl-H); 1.75 (3, s, CH<sub>3</sub>).

<sup>10)</sup> Die Verbindung wird erwähnt bei *All Union Scientific Research Institute for Phytopathology* (Erf. R. V. Strel'tsov, N. K. Bliznyuk und L. E. Kirilina), U.S.S.R. Pat. 227 320 vom 25. Sept. 1968, C. A. **70**, 96385y (1969).