

Eine neue Methode zur reduktiven Entfernung phenolischer Hydroxygruppen

Erich Vowinkel* und Christian Wolff

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Eingegangen am 23. November 1973

Phenole können in einem zweistufigen Verfahren über ihre Isoharnstoffderivate dehydroxyliert werden. Die Phenole werden zunächst an Carbodiimide addiert und die dabei gebildeten *O*-Arylisoharnstoffe sodann bei Raumtemperatur hydrogenolytisch in die aromatischen Kohlenwasserstoffe und disubstituierte Harnstoffe gespalten. Die reduktive Spaltung ist gegen sterische Faktoren empfindlich. Der Prozeß kann auch in einem Eintopfverfahren durchgeführt werden.

A New Method for the Reductive Removal of Phenolic Hydroxy Groups

Phenols can be dehydroxylated in a two-step process *via* their isourea derivatives. In the first step the phenols add to carbodiimides to give the *O*-arylisoureas. Subsequent hydrogenation at room temperature yields the aromatic hydrocarbons and disubstituted ureas. Steric effects are of influence in the reductive cleavage. The entire process can also be accomplished without isolation of the intermediate isoureas.

Bei der Synthese komplizierterer aromatischer Verbindungen ist es manchmal erforderlich, zusätzliche Hydroxygruppen einzuführen, um bestimmte Positionen zu aktivieren oder zu blockieren. Für ihre anschließende Entfernung gibt es nur relativ wenige Methoden, die im wesentlichen darauf beruhen, die Phenole in solche Derivate zu verwandeln, deren *O*-Aryl-Bindung entweder hydrogenolytisch oder durch Reduktion mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak gespalten werden kann.

Zum letzten Reaktionstyp gehören das Diarylätherverfahren von Sowa und Mitarbb.¹⁾ und das häufiger verwendete Aryl-diäthyl-phosphat-Verfahren von Kenner und Williams²⁾, das kürzlich von Rossi und Bunnett³⁾ neu bearbeitet wurde. Die hydrogenolytische Spaltung wurde bei Arylsylaten von Kenner³⁾ und Murray⁴⁾ und bei Aryltetrazolyläthern von Musliner und Gates⁵⁾ mit gutem Erfolg angewendet. Beide Spaltungstypen haben ihre Grenzen. Während bei der katalytischen Reduktion z. B. olefinische Doppelbindungen mitreduziert werden, sind bei der Spaltung mit Alkalimetallen bei mehrkernigen Phenolen weitergehende Reduktionen beobachtet worden.

1) F. J. Sowa und P. A. Sartoretto, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 603 (1937); F. J. Sowa, L. Kranzfelder und J. J. Verbanc, ebenda **59**, 1488 (1937); F. J. Sowa und F. C. Weber, ebenda **60**, 94 (1938).

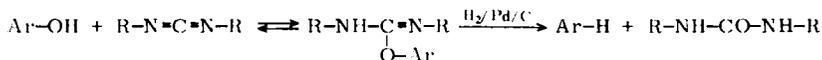
2) G. W. Kenner und N. R. Williams, J. Chem. Soc. **1955**, 522.

3) R. A. Rossi und J. F. Bunnett, J. Org. Chem. **38**, 2314 (1973).

4) G. W. Kenner und M. A. Murray, J. Chem. Soc. **1949**, 178.

5) W. J. Musliner und J. W. Gates, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4271 (1966).

Wie wir jetzt fanden, können Phenole auch über ihre *O*-Arylisoharnstoffe mit sehr guten Ausbeuten und unter milden Bedingungen zu den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Sie werden in einem zweistufigen Verfahren zunächst an ein Carbodiimid addiert^{6,7)} und die dabei erhaltenen *O*-Arylisoharnstoffe sodann hydrogenolytisch gespalten.



Darstellung der *O*-Arylisoharnstoffe

Bei der Umsetzung der Phenole mit den Carbodiimiden muß das Carbodiimid im Überschuß (2–3 Äquivalente) eingesetzt werden, um das Gleichgewicht weitgehend auf die Seite der gewünschten Isoharnstoffäther zu verschieben. Zur Isolierung werden die *O*-Arylisoharnstoffe dann entweder direkt oder nach vorherigem Zersetzen überschüssigen Carbodiimids mit Essigsäure durch Kristallisation abgetrennt bzw. als Oxalat oder Pikrat gefällt.

Im Falle der Umsetzung mit Diisopropylcarbodiimid trennten wir das überschüssige Carbodiimid destillativ bei 20°C/10⁻³ Torr ab. Eine Reinigung der *O*-Arylisoharnstoffe durch Destillation scheidet aus, da sie bei höherer Temperatur in ihre Ausgangskomponenten zerfallen.

Die Ausbeuten sind im allgemeinen gut; wo sie wegen geringer Kristallisationstendenz relativ niedrig liegen, ist das präparativ kaum gravierend, da das nicht umgesetzte Phenol verhältnismäßig einfach und nahezu quantitativ zurückgewonnen werden kann.

Tab. 1. Dargestellte *O*-Arylisoharnstoffe

Phenol	Carbodiimid	<i>O</i> -Arylisoharnstoff		
		Isoharnstoff	% Ausb. -pikrat	-oxalat
Phenol	Dicyclohexyl-	79	—	—
4-Hydroxybiphenyl	Di- <i>o</i> -tolyl-	68	—	—
4-Hydroxybiphenyl	Di- <i>p</i> -tolyl-	54	—	—
4-Hydroxybiphenyl	Diisopropyl-	82	—	99
4-Hydroxybiphenyl	Dicyclohexyl-	79	—	—
1-Naphthol	Dicyclohexyl-	—	—	54
2-Naphthol	Dicyclohexyl-	—	63	—
2-Methoxyphenol	Dicyclohexyl-	72	—	—
3-Methoxyphenol	Dicyclohexyl-	69	—	89
4-Methoxyphenol	Dicyclohexyl-	75	96	—
4-Methoxycarbonylphenol	Dicyclohexyl-	92	—	93
4-Chlorphenol	Dicyclohexyl-	—	—	85
2,6-Dimethylphenol	Dicyclohexyl-	—	62	—

⁶⁾ M. Busch, G. Blume und E. Pungs, J. Prakt. Chem. (2) 79, 513 (1909).

⁷⁾ E. Vowinkel, Chem. Ber. 96, 1702 (1963).

Hydrogenolyse der *O*-Arylisoharnstoffe

Die Hydrogenolyse im zweiten Reaktionsschritt verläuft sehr schnell; sie ist z. B. im Falle unserer Standardverbindung, des *O*-(4-Biphenyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffs, in 30–45 min bei Raumtemperatur beendet, wenn man mit Pd/CaCO₃ oder Pd/C als Katalysatoren hydriert. Andere Katalysatoren, wie Pd/Kieselgur und PtO₂, sind wesentlich weniger aktiv.

Als günstigste Lösungsmittel erwiesen sich Essigester und Isopropylalkohol. Benzol, Dioxan, THF oder DMF sind zwar geeignet, verlängern jedoch die Hydrierdauer. Zusatz von Basen oder Säuren wirkt allgemein verlangsamernd.

Weiterhin wird die reduktive Spaltung durch die eingesetzten Carbodiimide beeinflusst. Wie der Vergleich der *O*-Biphenylisoharnstoffe verschiedener Carbodiimide zeigt, führt die Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff bei den Dicyclohexyl- bzw. Diisopropylderivaten praktisch zu quantitativen Biphenylausbeuten; bei den entsprechenden Isoharnstoffen des Di-*p*-tolylcarbodiimids und des Di-*o*-tolylcarbodiimids sinken sie geringfügig ab. Die Hydrogenolysegeschwindigkeit spricht zugunsten des DCC⁸⁾-Produktes.

Tab. 2. Hydrogenolyse der *O*-Biphenylisoharnstoffe verschiedener Carbodiimide

<i>O</i> -(4-Biphenyl)- isoharnstoffe	Lösungsmittel	Biphenyl % Ausb.	Hydrierdauer (min)
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl-	Isopropylalkohol	99	45
<i>N,N'</i> -Diisopropyl-	Isopropylalkohol	98	60
<i>N,N'</i> -Di- <i>o</i> -tolyl-	Benzol	93	120
<i>N,N'</i> -Di- <i>p</i> -tolyl-	Dioxan	94	90

Die Isolierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist einfach; der Ansatz wird lediglich mit Methylenchlorid über wenig Kieselgel filtriert, um den eingesetzten Katalysator und die disubstituierten Harnstoffe abzutrennen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir z. B. im Falle des *O*-(4-Biphenyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffs sofort schmelzpunktrees Biphenyl.

Wie wir bei der Überprüfung verschiedener *O*-Aryl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffe fanden, verläuft die Hydrogenolyse glatt und mit etwa gleicher Geschwindigkeit (40–60 min) in durchweg sehr guten Ausbeuten (Tab. 3).

Bereitet die Isolierung der *O*-Arylisoharnstoffe Schwierigkeiten, wie etwa beim Weg über die Oxalate oder Pikrate, so kann man auch auf ihre Abtrennung verzichten und das Phenol-Carbodiimid-Reaktionsgemisch in einem Eintopfverfahren direkt hydrieren. Allerdings verläuft die reduktive Spaltung dann langsamer (1–9 h), da zunächst das überschüssige Carbodiimid zum disubstituierten Formamidin⁹⁾ reduziert wird und das Amidin den Katalysator vermutlich zum Teil desaktiviert. Die Isolierung der Kohlenwasserstoffe ist auch hier einfach, denn das Formamidin wird beim Filtrieren über Kieselgel vollständig zurückgehalten.

⁸⁾ DCC = Dicyclohexylcarbodiimid.

⁹⁾ J. C. Jochims, Chem. Ber. **98**, 2128 (1965).

Tab. 3. Reduktive Spaltung der *O*-Aryl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffe (P – präparativ, GC = gaschromatographisch ermittelt)

Aryl	Produkt	% Ausb.	
		P	GC
Phenyl-	Benzol	—	95
4-Biphenyl-	Biphenyl	99	—
2-Methoxyphenyl-	Anisol	—	91
3-Methoxyphenyl-	Anisol	—	91
4-Methoxyphenyl-	Anisol	—	93
4-Methoxycarbonylphenyl-	Benzoessäure-methylester	—	89

Auch bei dieser Variante sind die Ausbeuten in vielen Fällen gut. Phenol, 2-Hydroxybiphenyl, 4-Hydroxybiphenyl und α - und β -Naphthol liefern die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe in Ausbeuten zwischen 82 und 89%. Bemerkenswert ist die glatte Dehydroxylierung der Naphthole, wo die Reduktion auf der Naphthalinstufe angehalten wird. Bei den bislang bekannten Methoden werden stets gleichzeitig beträchtliche Mengen Di- oder Tetrahydronaphthalin als Nebenprodukte gebildet.

Bei der Hydrogenolyse des *O*-(4-Chlorphenyl)isoharnstoffs erhielten wir kein Chlorbenzol, sondern unter Verbrauch von 2 Äquivalenten Wasserstoff Benzol (Ausb. 89%). Wie wir in Kurzzeitversuchen fanden, ist die selektive Spaltung der Ar—O-Bindung nicht möglich.

Tab. 4. Hydrogenolyse der *O*-Aryl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffe nach dem Eintopfverfahren (P – präparativ, GC – gaschromatographisch bestimmt)

<i>O</i> -Arylisoharnstoff	Produkt	% Ausb.	
		P	GC
Phenyl-	Benzol	—	82
4-Biphenyl-	Biphenyl	89	—
2-Biphenyl-	Biphenyl	87	—
1-Naphthyl-	Naphthalin	82	—
2-Naphthyl-	Naphthalin	87	—
2-Methoxyphenyl-	Anisol	—	57
3-Methoxyphenyl-	Anisol	—	55
4-Methoxyphenyl-	Anisol	—	72
4-Methoxycarbonylphenyl-	Benzoessäure-methylester	—	49
4-Chlorphenyl-	Benzol	—	89
2,6-Dimethylphenyl-	<i>m</i> -Xylol	—	7

Die Dehydroxylierung des 2,6-Dimethylphenols verläuft unbefriedigend. Wir führen die geringe Reaktivität darauf zurück, daß die Anlagerung der Isoharnstoffäthergruppierung an die Katalysatoroberfläche in diesem Fall erschwert ist. Die geringe Ausbeute ist zum Teil auch darauf zurückzuführen, daß bei der längeren Reaktions-

dauer (18 h) gleichzeitig die Rückspaltung der *O*-Arylisoharnstoffe an Bedeutung gewinnt und das dabei gebildete Carbodiimid durch Reduktion zum Formamidin dem Gleichgewicht entzogen wird.

Im ganzen gesehen bietet das Verfahren gegenüber den bislang bekannten Methoden in einigen Fällen erhebliche Vorteile. Insbesondere ausgehend von den isolierten *O*-Arylisoharnstoffen erhält man die aromatischen Kohlenwasserstoffe in sehr guten Ausbeuten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer 421 (Perkin-Elmer); Massenspektren: Atlas CH4-Gerät, 70 eV; GC-Analysen: F7-Gerät (Perkin-Elmer, FID, N₂ als Trägergas, Strömungsgeschwindigkeit 25 ml/min, stationäre Phasen: SE 30, SE 52, oder Apiezon L).

Die Ausbeutebestimmung erfolgte aufgrund des Peakflächenverhältnisses von Produkt/Standard (Toluol) an Eichlösungen. Für die Hydrogenolysen wurden eine Hydrierungsapparatur nach *Grewe* (Typ MHYD Fa. Patz, Wankendorf) und absol. Lösungsmittel verwendet, für die Säulenfiltration Kieselgel 0.05–0.2 mm (Merck).

Darstellung der O-Arylisoharnstoffe (Tab. 5)

Das Phenol und das Carbodiimid werden im Molverhältnis 1:2 bzw. 1:3 bei Temperaturen zwischen 45 und 100°C 1–3 Tage unter Rühren umgesetzt. Anschließend wird in Petroläther oder Benzol aufgenommen und der *O*-Arylisoharnstoff durch Reiben zur Kristallisation gebracht (*Variante A*).

Variante B: Tritt keine Kristallisation ein, wird das überschüssige Carbodiimid durch Zugabe von Essigsäure (2–4 Äquivv.) zersetzt. Nach 1 h wird vom schwerlöslichen Harnstoff abgetrennt, das Filtrat mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen wird der Rückstand aus geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert. Bleibt die Kristallisation aus, so werden die *O*-Arylisoharnstoffe als Pikrate⁷⁾ (*Variante C*) oder Oxalate (*Variante D*) isoliert.

Variante D: Zu der von überschüssigem Carbodiimid befreiten Petrolätherlösung des *O*-Arylisoharnstoffs (Aufarbeitung *Variante B*) gibt man unter Rühren eine Lösung von 1.1 Äquivv. Oxalsäure·2 H₂O in Äther. Nach 1 h wird abgesaugt und der feinkristalline Niederschlag aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Variante E: Bei Umsetzungen mit Diisopropylcarbodiimid wird das überschüssige Carbodiimid bei 20°C/10⁻³ Torr abgedampft.

Spektroskopische Daten der O-Arylisoharnstoffe

IR-Spektren: 3430–3340 (NH), 1685–1670 (C=N), 1230–1200 cm⁻¹ (C–O–C).

Massenspektren: M⁺ (2–11%); intensive Peaks erscheinen bei den Massenzahlen der eingesetzten Phenole und der protonierten Carbodiimide (40–100%). Außerdem treten die Isocyanatfragmente als charakteristische Peaks auf (*m/e* 125 Cyclohexylisocyanat, 85 Isopropylisocyanat; 133 Tolylisocyanat).

Hydrogenolyse der O-Arylisoharnstoffe (Standardverfahren): Ca. 0.02 mmol *O*-Arylisoharnstoff werden in 5 ml Isopropylalkohol oder Essigester mit 200–300 mg Pd/CaCO₃ (5proz.) oder Pd/C (5proz.) bei 20°C im Apparat nach *Grewe* hydriert, bis die äquivalente

Tab. 5. O-Arylisoharnstoffe aus Phenolen und Carbodimiden

-isoharnstoff	Molverh. Phenol: Carbodiimid	Reaktionsbeding. °C	Aufarbeitungs-Variante	% Ausb.	Schmp. °C [Lit.] (Lösungsmittel)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Cl
N,N'-Dicyclohexyl-O-phenyl-	1:3	70	I	79 a)	65-66 a) [65-66 b)]	—	—	—	—	—
O-(4-Biphenyl)-N,N'-di- <i>o</i> -tolyl-	1:3	90	2	68 a)	116 a)	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O a)	Ber. 82,62 Gef. 82,56	6,16	7,14	—
O-(4-Biphenyl)-N,N'-di- <i>p</i> -tolyl-	1:3	90	2	54 a)	123-124 a)	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O a)	Ber. 82,62 Gef. 82,50	6,16	7,14	—
O-(4-Biphenyl)-N,N'-diisopropyl-	1:3	70	2	82 a)	83 a), 148-150 c)	C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₃ c)	Ber. 65,27 Gef. 65,27	6,78	7,25	—
O-(4-Biphenyl)-N,N'-dicyclohexyl-	1:3	70	2	79 a)	101-102 a)	C ₂₅ H ₃₂ N ₂ O a)	Ber. 79,75 Gef. 79,47	8,58	7,44	—
N,N'-Dicyclohexyl-O-(1-naphthyl)-	1:2	45	3	54 c)	121-123 c)	C ₃₃ H ₃₂ N ₂ O ₃ c)	Ber. 68,16 Gef. 67,88	7,32	6,36	—
N,N'-Dicyclohexyl-O-(2-naphthyl)-	1:2	45	3	63 d)	167-168 d)	C ₃₃ H ₃₆ N ₂ O ₃ d)	Ber. 51,98 Gef. 52,38	4,49	13,85	—
N,N'-Dicyclohexyl-O-(2-methoxyphenyl)-	1:3	70	2	72 a)	75-76 a) [76 b)]	—	—	—	—	—
N,N'-Dicyclohexyl-O-(3-methoxyphenyl)-	1:3	70	2	69 a), 89 c)	131-132 c)	C ₂₇ H ₃₂ N ₂ O ₆ c)	Ber. 62,84 Gef. 62,98	7,67	6,66	—
N,N'-Dicyclohexyl-O-(4-methoxyphenyl)-	1:3	70	2	75 a), 96 b)	90-91 a), 181-182 b)	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ O ₆ b)	Ber. 55,81 Gef. 55,90	5,94	12,52	—
N,N'-Dicyclohexyl-O-(4-methoxycarbonylphenyl)-	1:3	70	1	92 a), 93 c)	104-105 a), 135-137 c)	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₇ c)	Ber. 61,59 Gef. 61,74	7,19	6,25	—
O-(4-Chlorphenyl)-N,N'-dicyclohexyl-	1:3	70	1	85 c)	152-154 c)	C ₂₁ H ₂₆ ClN ₂ O ₅ (424,9)	Ber. 59,36 Gef. 58,85	6,88	6,59	8,34
N,N'-Dicyclohexyl-O-(2,6-dimethylphenyl)-	1:2	100	6	62 b)	193-195 b)	C ₂₇ H ₃₂ N ₂ O ₈ b)	Ber. 58,16 Gef. 58,34	6,33	12,56	—

a) Kristalliner Isoharnstoff.
 b) Pikrat.
 c) Oxalat.
 d) Dipikrat.
 Lösungsmittel:
 Z = Benzol
 P = Petroläther (40-60°C)
 H = n-Hexan
 I = Isopropylalkohol

Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Methylenchlorid über Kieselgel (Säule 20×3 cm) filtriert. Der aromatische Kohlenwasserstoff erscheint in der ersten Fraktion und wird mit Hilfe eines UV-Durchflußphotometers abgetrennt. Anschließend wird das Methylenchlorid über eine Einstichkolonne abgedampft. Die Identifizierung der Substanzen erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material.

Beim *Eintopfverfahren* wird der Ansatz aus der Umsetzung des Phenols mit dem überschüssigen Carbodiimid (3 Äquivalente) ohne Aufarbeitung zur Hydrogenolyse eingesetzt. Die Hydrierung wird abgebrochen, nachdem eine äquivalente Menge Wasserstoff (bezogen auf das eingesetzte DCC) aufgenommen ist. Zur Aufarbeitung wird über Kieselgel (Säule 30×3 cm) mit Methylenchlorid filtriert.

Für die *gaschromatographische* Ausbeutebestimmung wird der Hydrierlösung Toluol als innerer Standard zugefügt. Nach der Hydrierung wird über eine dünne Schicht Natriumsulfat filtriert und die so erhaltene Lösung für die gaschromatographischen Messungen eingesetzt.

Tab. 6. Hydrogenolyse der *O*-Arylisoharnstoffe

-isoharnstoff	Methode	Lösungsmittel	Katalysator	Hydrierdauer (h)	Produkt	% Ausb. GC P
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -phenyl-	Z	Essigester	Pd/C	1	Benzol	95
	E	Essigester	Pd/CaCO ₃	4	Benzol	82
<i>O</i> -(4-Biphenyl)- <i>N,N'</i> -di- <i>o</i> -tolyl-	Z	Benzol	Pd/CaCO ₃	1.5	Biphenyl	93
<i>O</i> -(4-Biphenyl)- <i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -tolyl-	Z	Dioxan	Pd/CaCO ₃	2	Biphenyl	94
<i>O</i> -(4-Biphenyl)- <i>N,N'</i> -diisopropyl-	Z	Isopropylalkohol	Pd/CaCO ₃	1	Biphenyl	98
<i>O</i> -(4-Biphenyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	Z	Isopropylalkohol	Pd/C	0.7	Biphenyl	99
	E	Essigester	Pd/C	3.5	Biphenyl	89
<i>O</i> -(2-Biphenyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	E	Essigester	Pd/CaCO ₃	7	Biphenyl	87
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(1-naphthyl)-	E	Essigester	Pd/CaCO ₃	9	Naphthalin	82
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(2-naphthyl)-	E	Essigester	Pd/CaCO ₃	6	Naphthalin	87
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(2-methoxyphenyl)-	Z	Essigester	Pd/CaCO ₃	1	Anisol	91
	E	Essigester	Pd/CaCO ₃	5	Anisol	57
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(3-methoxyphenyl)-	Z	Essigester	Pd/C	0.7	Anisol	91
	E	Essigester	Pd/C	3	Anisol	55
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(4-methoxyphenyl)-	Z	Essigester	Pd/C	0.7	Anisol	93
	E	Essigester	Pd/C	2.5	Anisol	72
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(4-methoxycarbonylphenyl)-	Z	Essigester	Pd/C	1	Benzoessäuremethylester	89
	E	Essigester	Pd/C	5	Benzoessäuremethylester	49
<i>O</i> -(4-Chlorphenyl)- <i>N,N'</i> -dicyclohexyl-	E	Essigester	Pd/C	1	Benzol ^{a)}	89
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- <i>O</i> -(2,6-dimethylphenyl)-	E	Essigester	Pd/C	18	<i>m</i> -Xylol	7

GC: Gaschromatographisch bestimmt.

P: Präparativ isoliert.

E: Eintopfverfahren.

Z: Ausgehend von den *O*-Arylisoharnstoffen.

a) Die Hydrierung wird abgebrochen, nachdem die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand gekommen ist.

Prüfung verschiedener Katalysatoren: Je 78.2 mg (0.21 mmol) *O*-(4-Biphenyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff werden in 5 ml Isopropylalkohol bei 20°C mit 100 mg der 5proz. bzw. 50 mg der 10proz. Katalysatoren hydriert und die zur Aufnahme von 1 Äquivalent H₂ erforderliche Zeit gemessen (Tab. 7).

Tab. 7. Hydrierung des *O*-(4-Biphenyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffs mit verschiedenen Katalysatoren

	Katalysator	Hydrierdauer (min)
Pd/C	(5proz.) Degussa	30
Pd/C	(10proz.) Merck	20
Pd/CaCO ₃	(5proz.) Fluka	16
Pd/CaCO ₃	(10proz.) Merck	90
Pd/Al ₂ O ₃	(5proz.) Fluka	65
Pd/BaSO ₄	(10proz.) Merck	100
Pd/Kieselgur	(5proz.) Fluka	200
PtO ₂		400

Prüfung der Lösungsmittelabhängigkeit: Je 78.2 mg (0.21 mmol) *O*-(4-Biphenyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff werden in 5 ml des Lösungsmittels mit 100 mg Pd/CaCO₃ (5proz.) bei 20°C hydriert. Die Zeit, die für die Aufnahme von 1 Äquivalent H₂ erforderlich ist, wird gemessen (Tab. 8).

Tab. 8. Hydrogenolyse des *O*-(4-Biphenyl)-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoffs: Hydrierdauer in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	Hydrierdauer (min)
Isopropylalkohol	16
Essigester	17
Tetrahydrofuran	28
Dimethylformamid	30
Benzol	50
Dioxan	180