

Reduktive Entfernung phenolischer Hydroxygruppen, 2¹⁾

Hydrogenolytische Spaltung von *O*-Aryl-*N,N*-dialkylisoharnstoffen

Erich Vowinkel* und Hans-Jürgen Baese

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

Eingegangen am 13. Dezember 1973

Phenole können über die *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoffe unter milden Bedingungen und mit sehr guten Ausbeuten hydrogenolytisch in die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Im Falle von *p*-Chlorphenol bzw. *p*-Nitrophenol werden Benzol bzw. Anilin erhalten. Die reduktive Spaltung ist gegen sterische Faktoren empfindlich.

Reductive Removal of Phenolic Hydroxy Groups, 2¹⁾

Hydrogenolytic Cleavage of *O*-Aryl-*N,N*-dialkylisoureas

Phenols are converted into aromatic hydrocarbons under mild conditions and in good yields by catalytic hydrogenation of their corresponding *O*-aryl-*N,N*-diethylisoureas. Benzene and anilin are formed from *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol respectively. The reductive cleavage is sensitive to sterical factors.

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ berichteten wir über eine neue Methode zur reduktiven Entfernung phenolischer Hydroxygruppen, basierend auf der hydrogenolytischen Spaltung *N,N'*-disubstituierter *O*-Arylisoharnstoffe, die durch Addition der Phenole an Carbodiimide erhalten werden. Dieser Weg bietet wegen seiner milden Reaktionsbedingungen und der z.T. hohen Ausbeuten gegenüber anderen Methoden²⁻⁶⁾ Vorteile. Der Wert des Verfahrens wird allerdings dadurch gemindert, daß die Isolierung der *O*-Arylisoharnstoffe in einigen Fällen auf Schwierigkeiten stößt. Die Variante, das Reaktionsgemisch aus Phenol und Carbodiimid direkt zu hydrieren, brachte hier nur einen Teilerfolg; die Ausbeuten sind dann z.T. erheblich niedriger und die Hydrierungszeiten erheblich länger als beim zweistufigen Verfahren.

¹⁾ Als 1. Mitteil. soll gelten: E. Vowinkel und Ch. Wolff, Chem. Ber. 107, 907 (1974).

²⁾ 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).

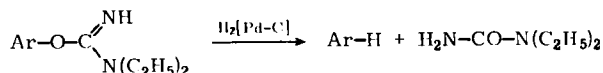
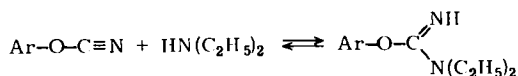
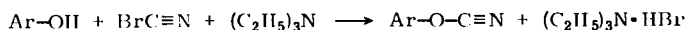
³⁾ G. W. Kenner und N. R. Williams, J. Chem. Soc. 1955, 222; G. W. Kenner und M. A. Murray, ebenda 1949, 178.

⁴⁾ W. J. Musliner und J. W. Gates, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4271 (1966).

⁵⁾ R. A. Rossi und J. F. Bunnett, J. Org. Chem. 38, 2314 (1973).

⁶⁾ S. W. Pelletier und D. M. Locke, J. Org. Chem. 23, 131 (1958).

Wie wir jetzt fanden, können diese Nachteile ausgeschaltet werden, wenn anstelle der symmetrischen die unsymmetrischen *N,N*-disubstituierten *O*-Arylisoharnstoffe eingesetzt werden. Bei dem neuen Weg handelt es sich um ein dreistufiges Verfahren. Im ersten Schritt werden die Phenole durch Umsetzen mit Brom- oder Chlorcyan in die Cyansäureester übergeführt, an die im zweiten Schritt ein sekundäres Amin addiert wird. Die resultierenden *N,N*-disubstituierten *O*-Arylisoharnstoffe werden anschließend ohne vorherige Isolierung direkt hydrogenolytisch in den entsprechenden Kohlenwasserstoff und den *N,N*-disubstituierten Harnstoff gespalten.



Darstellung der Phenylcyanate

Die Phenylcyanate können nach dem Verfahren von *Grigat* und *Pütter*⁷⁾ durch Zusammengeben der Phenole und Bromcyan bei Gegenwart von Triäthylamin leicht erhalten werden. Durch eine geringfügige Modifizierung der Reaktionsbedingungen konnten wir die Ausbeuten z.T. erheblich steigern. In einigen Fällen ist es nämlich günstiger, die Reaktion statt in Aceton in Äther durchzuführen und die Lösung des Phenols und des Triäthylamins bei -10°C zu der des Bromcyans zu geben. Die Umsetzung ist dann nach einer Stunde beendet und liefert die Cyansäureester in sehr guten Ausbeuten von 86–98% (Tab. 6).

Der zweite und der dritte Reaktionsschritt

Zur Überführung der Arylcyanate in die unsymmetrisch substituierten *O*-Arylisoharnstoffe werden sie nach *Grigat* und *Pütter*⁸⁾ mit der äquivalenten Menge eines sekundärenamins in Äther bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Reaktion erfolgt quantitativ und ist nach 15–60 min beendet; anschließend wird der Äther bei 20°C abgedampft und der zurückbleibende *O*-Arylisoharnstoff direkt der Hydrogenolyse unterworfen. Wir verwenden dabei Palladium-Kohle als Katalysator. Erwartungsgemäß hat dessen Menge einen großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. So wird die Hydrogenolyse bei einer 0,2-mmol-Umsetzung durch die Erhöhung der Pd-C-Menge von 12 auf 18 mg um das 2–3fache beschleunigt. Weitere Erhöhungen der Katalysatormenge haben dann aber keinen so gravierenden Einfluß mehr.

⁷⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964); Angew. Chem. **79**, 219 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 206 (1967).

⁸⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3027 (1964).

Tab. 1. Abhängigkeit der Hydrogenolyse von der Katalysatormenge bei Verbrauch von einem Äquivalent Wasserstoff

<i>O</i> -Aryl- <i>N,N</i> -diäthyl- isoharnstoffe Aryl =	18 mg Pd-C		12 mg Pd-C	
	Hydrier- dauer (min)	aromat. K.-W. Ausb. (%) ^{a)}	Hydrier- dauer (min)	aromat. K.-W. Ausb. (%) ^{a)}
4-Biphenyl-	36	95	80	98
2-Naphthyl-	30	98	60	98
4-Methoxyphenyl-	25	100	115	99
2-Methoxyphenyl-	80	97	350	100
4-Methoxycarbonylphenyl-	10	97	20	100

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

Einen noch größeren Effekt hat die Temperatur; eine Steigerung von 20 auf 45°C verkürzt die Hydrierungszeiten auf 1/4 bis 1/5.

Tab. 2. Abhängigkeit der Hydrogenolyse von der Temperatur

<i>O</i> -Aryl- <i>N,N</i> -diäthyl- isoharnstoffe Aryl =	45°C		20°C	
	Hydroge- nolysedauer (min)	aromat. K.-W. Ausb. (%) ^{a)}	Hydroge- nolysedauer (min)	aromat. K.-W. Ausb. (%) ^{a)}
4-Biphenyl-	36	95	390	95
2-Naphthyl-	30	98	185	93
4-Methoxyphenyl-	25	100	315	99
2-Methoxyphenyl-	80	97	1200	98
4-Methoxycarbonylphenyl-	10	97	40	100

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

Der Wahl der Lösungsmittel sind weite Grenzen gesetzt. Wir verwendeten Dioxan, Benzol, Isopropylalkohol, Essigester, Aceton und Äthanol. Die günstigsten Ergebnisse werden in Aceton, Essigester und Äthanol erzielt, wobei dem Äthanol wegen der kürzeren Hydrierungszeiten im allgemeinen der Vorzug zu geben ist.

Tab. 3. Abhängigkeit der Hydrogenolyse vom Lösungsmittel. 0.8 g *N,N*-Diäthyl-*O*-(4-biphenyl)isoharnstoff in 50 ml Lösungsmittel bei 45°C mit 150 mg Pd-C (5%)

Lösungsmittel	Hydrierdauer (min)	Biphenyl Ausb. (%) ^{a)}
Äthanol	30	97
Aceton	60	98
Essigester	72	97
Dioxan	195	98
Benzol	375	97.5

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

Desgleichen wird die Hydrierungsgeschwindigkeit erheblich durch die Substituenten am Stickstoff beeinflusst. So erfolgt die reduktive Spaltung des *O*-(4-Biphenyl)-*N,N*-dicyclohexylisoharnstoffs wesentlich langsamer als die des entsprechenden

N,N-Diäthylisoharnstoffs. Der retardierende Effekt dürfte darin begründet sein, daß die Anlagerung des voluminösen *N,N*-Dicyclohexylisoharnstoffs an die Katalysatoroberfläche sterisch erschwert ist. Beim *O*-(4-Biphenyl)-*N*-methyl-*N*-phenylisoharnstoff verläuft die Hydrogenolyse nur schleppend.

Tab. 4. Abhängigkeit der Hydrogenolyse von den Substituenten am Stickstoff

<i>O</i> -(4-biphenyl)- isoharnstoff	Hydrierdauer (min)	Biphenyl Ausb. (%) ^{a)}
<i>N,N</i> -Diäthyl-	36	95
<i>N,N</i> -Dicyclohexyl-	120	98
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -phenyl-	1320	28

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt.

Die Isolierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Nach dem Abtrennen des Katalysators wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid über wenig Kieselgel filtriert, um den *N,N*-Diäthylharnstoff abzutrennen. Aus der ersten Fraktion fallen dann sofort die reinen Produkte an.

Untersuchungen zur Anwendungsbreite des Verfahrens

Um die Anwendungsbreite des Verfahrens abzugrenzen, haben wir eine Reihe von *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoffen unter standardisierten Bedingungen reduziert. Wir fanden, daß die reduktive Spaltung im allgemeinen sehr schnell verläuft; sie ist in 3–30 min beendet. Lediglich wenn der Aromat *ortho*-Substituenten trägt, verlängern sich die Reaktionszeiten. Zumeist erfolgt die Spaltung nahezu quantitativ. Eine Ausnahme bildet der *O*-(4-Nitrophenyl)isoharnstoff. Hier kommt die reduktive Spaltung nach kurzer Zeit zum Stillstand, da der Isoharnstoffäther unter den Reaktionsbedingungen teilweise in Phenol und Diäthylcyanamid zerfällt. (Vgl. Tab. 5.)

Aus den vorliegenden Ergebnissen geht hervor, daß die reduktive Spaltung sowohl durch elektronische als auch durch sterische Faktoren beeinflusst wird. Während Elektronendonator- und acceptorgruppen nur einen geringen Effekt zeigen, ist der Einfluß der sterischen Faktoren ausgeprägt. Beim Übergang vom *p*- und *m*-Methoxyphenylisoharnstoff zur *ortho*-Verbindung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich ab. Noch gravierender ist die sterische Beeinflussung bei *ortho*-disubstituierten Aromaten. Im Falle des *O*-(2,6-Dimethylphenyl)isoharnstoffs sind für die quantitative Spaltung 6 Stunden erforderlich, mit Abstand die längste hier benötigte Reaktionszeit. Während die Reduktion der Naphthylisoharnstoffe scharf auf der Naphthalinstufe angehalten werden kann, gelingt dies beim 3-Cyanphenylisoharnstoff nur unvollkommen (86% Ausbeute); beim 4-Chlorphenylisoharnstoff wird gleichzeitig das Halogen quantitativ abgespalten. Wie die Umsetzungen der *O*-Aryl-bisoharnstoffe zeigen, können auch Dihydroxy-Verbindungen glatt zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Bemerkenswert ist die Möglichkeit der selektiven Entfernung einer Hydroxygruppe bei 1,2-Dihydroxy-Verbindungen. So kann Brenzcatechin mit *O*-Benzyl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff gezielt zum 2-Benzoyloxyphenol umgesetzt werden, das nach

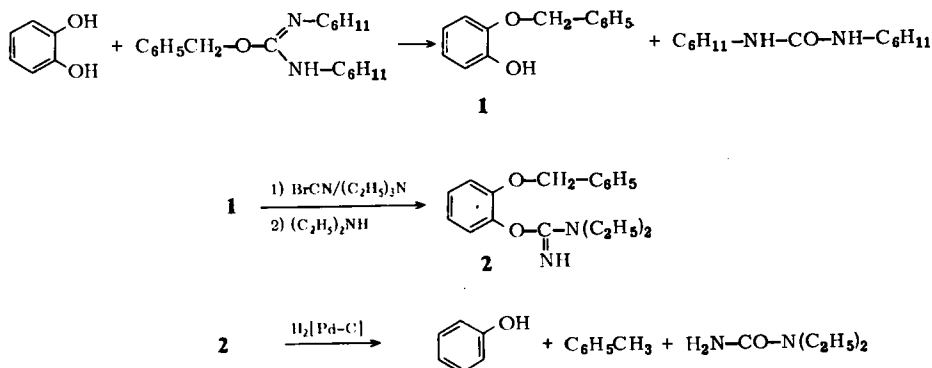
Tab. 5. Hydrogenolytische Spaltung der *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoffe

<i>O</i> -Arylisoharnstoff (Aryl =)	Lösungs- mittel	Zeit (min)	<i>T</i> (°C)	Produkt	Ausb. (%) ^{a)}	
					bez. auf den Isoharnstoff	bez. auf das Phenol
Phenyl-	Äthanol	8	20	Benzol	98	86
4-Biphenyl-	Äthanol	14	45	Biphenyl	100 (98)	96 (94)
1-Naphthyl-	Äthanol	30	45	Naphthalin	99 (94)	92 (87)
2-Naphthyl-	Äthanol	10	45	Naphthalin	100 (95)	92 (87)
4-Methoxycarbonyl- phenyl-	Äthanol	7	20	Benzoesäure- methylester	99	97
4-Methoxyphenyl-	Äthanol	14	20	Anisol	96	90
3-Methoxyphenyl-	Äthanol	16	20	Anisol	97	91
2-Methoxyphenyl-	Äthanol	80	45	Anisol	96	83
4-Nitrophenyl-	Essigester	13	20	Anilin	57	52
4-Acetylphenyl-	Essigester	8	45	Acetophenon	99	94
3-Cyanphenyl-	Essigester	75	20	Benzonitril	86	78
4-Acetamidophenyl-	Äthanol	20	45	Acetanilid	98 (96)	93 (91)
4-Chlorphenyl-	Äthanol	30	45	Benzol	95	88
2,6-Dimethylphenyl-	Äthanol	360	45	<i>m</i> -Xylol	97	90
2-Isopropyl- 5-methylphenyl-	Äthanol	150	45	Cymol	91	79
1,4-Phenylen-bis-	Äthanol	7	45	Benzol	100	93
1,3-Phenylen-bis-	Äthanol	18	45	Benzol	97	88
2-Phenyl-1,4-phenylen- bis-	Äthanol	210	45	Biphenyl	96 (91)	89 (85)
4,4'-Biphenylylen-bis-	Äthanol	22	45	Biphenyl	99 (93)	97 (92)
2-Benzyloxyphenyl-	Essigester	215	45	Phenol	96 (72)	84 (63)

a) Gaschromatographisch bestimmt.

() Präparativ isoliert.

der Überführung in den *O*-(2-Benzyloxyphenyl)isoharnstoff 2 bei der Hydrogenolyse unter gleichzeitiger Spaltung der Benzylätherbindung in 96proz. Ausbeute Phenol liefert.



Mit der hier entwickelten Isoharnstoffäther-Methode ist ein einfaches Verfahren zur Dehydroxylierung von Phenolen aufgefunden, das unter milden Reaktionsbedingungen sehr gute Ausbeuten liefert und auf breiter Basis angewendet werden kann. Die Grenzen des Verfahrens liegen dort, wo Phenole mit leicht reduzierbaren funktionellen Gruppen Anlaß zu Sekundärreaktionen geben.

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

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer 421 (Perkin-Elmer) gemessen, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 Gerät. Die GC-Untersuchungen wurden mit einem A 7620-Gerät (Hewlett-Packard) mit Integrator 3370 A durchgeführt unter Verwendung von 1.8-m-Säulen, belegt mit SE 30, SE 52, Apiezon L bzw. Squalan (FID, N₂ als Trägergas, Strömung 2.6 Skalenteile). Die Ausbeutebestimmung erfolgte mit Hilfe von Eichkurven unter Verwendung von Toluol bzw. n-Octan als innerem Standard aufgrund des Peakflächenverhältnisses. Für die Hydrogenolyse wurde eine Hydrierapparatur nach Grewe (Typ MHYD, Fa. Patz, Wankendorf) verwendet.

Darstellung der Arylcyanate

Zur Lösung von 0.104 mol Bromcyan in 200 ml absol. Äther wird bei -10°C unter Rühren eine Lösung von 0.100 mol des jeweiligen Phenols und 0.100 mol Triäthylamin in 100 ml absol. Äther im Verlaufe von 30 min eingetropt. Nach weiteren 20 min wird vom Triäthylamin-hydrobromid abgesaugt, mit 100 ml absol. Äther gewaschen und das Filtrat bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer eingedampft.

Ölig anfallende Cyansäureester werden bei 0.5–0.01 Torr destilliert, kristalline aus Äther/n-Pentan umkristallisiert (Lösung unterkühlen).

Bei sehr polaren Phenolen wird aus Löslichkeitsgründen Aceton anstelle von Äther verwendet.

Tab. 6. Arylcyanate aus der Umsetzung von Phenolen mit Bromcyan

-cyanat	Lösungs- mittel	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	Ausb. (%)
Phenyl-	Äther	—	31/0.15	88
4-Biphenyl-	Äther	61–62	—	96
1-Naphthyl-	Äther	33–35	133/0.5	93
2-Naphthyl-	Äther	33–34	112/0.1	92
4-Methoxycarbonylphenyl-	Äther	58–59	—	98
4-Methoxyphenyl-	Äther	29–31	—	94
3-Methoxyphenyl-	Äther	—	78/0.5	94
2-Methoxyphenyl-	Äther	—	72/0.2	86
4-Nitrophenyl-	Aceton	72–73	—	92
4-Acetylphenyl-	Äther	62–63	—	95
3-Cyanphenyl-	Äther	86–87	—	91
4-Acetamidophenyl-	Aceton	127–130	—	95
4-Chlorphenyl-	Äther	37–38	—	93
2,6-Dimethylphenyl-	Äther	—	38/0.07	93
2-Isopropyl-5-methylphenyl-	Äther	—	78/0.15	87
1,4-Phenylen-bis-	Aceton	108–110	—	93
1,3-Phenylen-bis-	Aceton	79–80	—	91
2-Phenyl-1,4-phenylen-bis-	Aceton	90–91	—	93
4,4'-Biphenylylen-bis-	Aceton	133–135	—	98
2-Benzoyloxyphenyl-	Äther	54–55	—	87

Darstellung der O-Aryl-N,N-diäthylisoharnstoffe

Zur Suspension von 100 mmol Arylcyanat in 30 ml absol. Äther wird bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 10 min eine Lösung von 100 mmol Diäthylamin getropft. Nach 30 min wird der Äther bei 20°C abrotiert. Die zurückbleibenden öligen Isoharnstoffe werden ohne weitere Reinigung zur Hydrogenolyse eingesetzt.

Arylcyanate mit Substituenten 2. Ordnung werden bei 0°C umgesetzt.

O,O'-(4,4'-Biphenylen)-bis(*N,N*-diäthylisoharnstoff): Schmp. 77–78°C (Benzol).

$C_{22}H_{30}N_4O_2 \cdot H_2O$ (400.5) Ber. C 65.97 H 8.05 N 13.99 Gef. C 66.35 H 7.94 N 13.76

Darstellung der Carbamoylisoharnstoffe

Zur Charakterisierung werden die *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoffe mit Arylisocyanaten zu den kristallinen Carbamoylderivaten umgesetzt. Dazu wird zu der wie oben hergestellten Lösung von 100 mmol *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoff in 30 ml Äther eine Lösung von 100 mmol Phenylisocyanat bzw. 1-Naphthylisocyanat in 20 ml absol. Äther unter Rühren zutropft. Nach 2–8 h werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus Äther bzw. Aceton/*n*-Hexan umkristallisiert (Tab. 7).

Hydrogenolyse der O-Aryl-N,N-diäthylisoharnstoffe

a) *Mikroverfahren*: Ca. 0.2 mmol *O*-Arylisoharnstoff werden in 5 ml Äthanol oder Essigester mit 18 mg Pd-C (5%) bei 20° oder 45°C unter Normaldruck hydriert, bis die äquivalente Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Anschließend wird zur Abtrennung des Katalysators über eine 0.5 cm hohe Schicht (\varnothing 1 cm) Na_2SO_4 filtriert und im Filtrat der Gehalt an aromatischem Kohlenwasserstoff gaschromatographisch ermittelt. Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Zumischen von authent. Material.

b) *Halbmikroverfahren*: 2–20 mmol *O*-Arylisoharnstoff werden in 50 ml Äthanol oder Essigester mit 150 mg Pd-C (5%) bei 45°C hydriert, bis die äquivalente Menge Wasserstoff aufgenommen ist. Anschließend wird an einer 20-cm-Vigreux-Kolonnen eingedampft und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (20 \times 2.5 cm) filtriert. Als Laufmittel wird CH_2Cl_2/n -Pentan (1:4) zur Abtrennung von Biphenyl und Naphthalin verwendet, CH_2Cl_2 für Phenol und Essigester für Acetanilid. Nach dem Eindampfen des Eluats erhält man sofort ein reines Produkt. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Misch-Schmp. sowie durch Vergleich der IR-Spektren mit authent. Material (Tab. 5).

Abhängigkeit der Hydrogenolyse von der Katalysatormenge: Jeweils 0.20 mmol der aufgeführten *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoffe (Tab. 1) werden in 5 ml Essigester bei 45°C und Normaldruck einmal über 12 mg und einmal über 18 mg Pd-C (5%) hydriert. Die quantitative Bestimmung des aromatischen Kohlenwasserstoffs erfolgte gaschromatographisch.

Abhängigkeit der Hydrogenolyse von der Temperatur: Jeweils 0.20 mmol der aufgeführten *O*-Aryl-*N,N*-diäthylisoharnstoffe (Tab. 2) werden in 5 ml Essigester einmal bei 20°C und einmal bei 45°C unter Normaldruck mit 18 mg Pd-C (5%) hydriert. Die quantitative Bestimmung des aromatischen Kohlenwasserstoffs erfolgte gaschromatographisch.

Abhängigkeit der Hydrogenolyse vom Lösungsmittel: 0.8 g *N,N*-Diäthyl-*O*-(4-biphenyl)-isoharnstoff werden jeweils in 50 ml der angegebenen Lösungsmittel bei 45°C und Normaldruck mit 150 mg Pd-C (5%) hydriert. Die quantitative Bestimmung des Biphenyls erfolgte gravimetrisch (Tab. 3).

Abhängigkeit der Hydrogenolyse von den Substituenten am Stickstoff: Je 0.20 mmol *N,N*-Diäthyl-, *N,N*-Dicyclohexyl- oder *N*-Methyl-*N*-phenyl-*O*-(4-biphenyl)isoharnstoff werden in 5 ml Essigester bei 45°C und Normaldruck mit 18 mg Pd-C (5%) hydriert. Die quantitative Bestimmung des Biphenyls erfolgte gaschromatographisch (Tab. 4).

Brenzcatechin-monobenzyläther: 31.4 g (0.1 mol) *O*-Benzyl-*N,N'*-dicyclohexylisoharnstoff und 11.0 g (0.1 mol) Brenzcatechin werden in 100 ml absol. Benzol 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und mit Methylenchlorid gewaschen. Nach dem Eindampfen des Filtrats werden bei der Destillation 16.8 g Brenzcatechin-monobenzyläther (84%) erhalten. Sdp. 108°C/0.05 Torr.

$C_{13}H_{12}O_2$ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 78.02 H 5.77

Tab. 7. Dargestellte *O*-Aryl-*N,N*-diäthyl-*N'*-carbamoylisoharnstoffe

<i>O</i> -Aryl- <i>N,N</i> -diäthyl- <i>N'</i> -(arylcarbamoyl)-isoharnstoff	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
			C	H	N
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -biphenyl- <i>N'</i> -(1-naphthylcarbamoyl)-isoharnstoff	135—136	C ₂₈ H ₂₇ N ₃ O ₂ (437.5)	Ber. 76.86 Gef. 77.15	6.22 6.16	9.60 9.85
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(1-naphthyl)- <i>N'</i> -(1-naphthylcarbamoyl)-isoharnstoff	105—106	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₂ (411.5)	Ber. 75.89 Gef. 76.10	6.12 6.36	10.21 10.17
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(2-naphthyl)- <i>N'</i> -phenylcarbamoyl-isoharnstoff	112—112.5	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₂ (361.5)	Ber. 73.11 Gef. 73.08	6.41 6.21	11.63 12.08
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(4-methoxy-carbonylphenyl)- <i>N'</i> -phenylcarbamoyl-isoharnstoff	113—113.5	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₄ (369.4)	Ber. 65.03 Gef. 65.12	6.28 6.18	11.37 11.00
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(4-methoxy-phenyl)- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	112—112.5	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₃ (341.4)	Ber. 66.84 Gef. 66.85	6.79 6.95	12.31 12.11
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(2-methoxy-phenyl)- <i>N'</i> -(1-naphthyl-carbamoyl)isoharnstoff	123—124	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₃ (391.5)	Ber. 70.57 Gef. 70.91	6.44 6.49	10.73 10.52
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(4-nitro-phenyl)- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	152—152.5	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₄ (356.4)	Ber. 60.74 Gef. 60.84	5.66 6.03	15.72 16.12
<i>O</i> -(4-Acetylphenyl)- <i>N,N</i> -diäthyl- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	138—138.5	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₃ (353.4)	Ber. 67.97 Gef. 68.11	6.56 6.72	11.89 12.03
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(3-cyan-phenyl)- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	122—123	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ (336.4)	Ber. 67.84 Gef. 68.04	5.99 5.77	16.65 16.86
<i>O</i> -(4-Acetamidophenyl)- <i>N,N</i> -diäthyl- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	155—155.5	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₃ (368.4)	Ber. 65.20 Gef. 65.01	6.57 6.46	15.21 14.92
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(4-chlor-phenyl)- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	138—139	C ₁₈ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (345.8)	Ber. 62.52 Gef. 62.94	5.83 5.85	12.15 11.98
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(2-isopropyl-5-methylphenyl)- <i>N'</i> -(1-naphthylcarbamoyl)-isoharnstoff	107—108	C ₂₆ H ₃₁ N ₃ O ₂ (417.6)	Ber. 74.79 Gef. 74.96	7.48 7.17	10.06 10.10
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>O</i> -(2-benzyloxy-phenyl)- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff	95—96	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₃ (417.5)	Ber. 71.92 Gef. 71.86	6.52 6.28	10.06 9.64
<i>O,O'</i> -(1,4-Phenylen)-bis-(<i>N,N</i> -diäthyl- <i>N'</i> -phenyl-carbamoylisoharnstoff)	138—138.5	C ₃₀ H ₃₆ N ₆ O ₄ (544.7)	Ber. 64.04 Gef. 64.01	6.81 6.69	14.94 15.06
<i>O,O'</i> -(1,3-Phenylen)-bis-[<i>N,N</i> -diäthyl- <i>N'</i> -(1-naphthyl-carbamoyl)isoharnstoff]	149—150	C ₃₈ H ₄₀ N ₆ O ₄ (644.6)	Ber. 70.78 Gef. 70.70	6.25 6.21	13.04 12.64