

Über die Umlagerung von *N*-arylsubstituierten Nitryloxyformimidoyl-Verbindungen

Walter Ried*, Wulf Merkel und Reinhard Schweitzer¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Laboratorium Niederrad,
D-6000 Frankfurt a. M., Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 21. Dezember 1974

Die Reaktion von Silbernitrat mit Chlorformimidaten **1a–e** führt über die Nitryloxyformimidat-Stufen **2a–e** zu *o*- und *p*-Nitrophenylcarbamidsäure-estern **3a–e** und **4a–c**. *N*-Phenylbenzimidoylchlorid (**1f**) reagiert unter gleichen Bedingungen zu *o*- und *p*-nitrosubstituiertem Benzanilid **3f** und **4f**. Die Wanderung der Nitrogruppe in den substituierten Chlorformamidin-Systemen **5a–g** und **8** wird diskutiert.

Rearrangement of *N*-Aryl-substituted Nitryloxyformimidoyl Compounds

Silver nitrate reacts with chloroformimidates **1a–e** to form the nitryloxyformimidates **2a–e** as intermediates, which immediately rearrange to *o*- and *p*-nitro-phenylcarbamates **3a–e** and **4a–c**. *N*-Phenylbenzimidoyl chloride (**1f**) reacts under the same conditions to yield *o*- and *p*-nitro-substituted benzanilides **3f** and **4f**. The migration of the nitro group in the substituted chloroformamidines **5a–g**, **8** is discussed.

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ konnten wir zum ersten Mal zeigen, daß durch Einwirkung von Silbernitrat auf *N*-arylsubstituierte Chlorformamidine über die intermediär gebildeten Nitryloxyformamidine eine Isomerisierung zu *o*- und *p*-Nitro-phenylharnstoffen stattfindet. Am Beispiel der Chlorformimide **1a–e** und des *N*-Phenylbenzimidoylchlorids (**1f**) können wir eine weitere Anwendung der Umlagerungsreaktion demonstrieren.

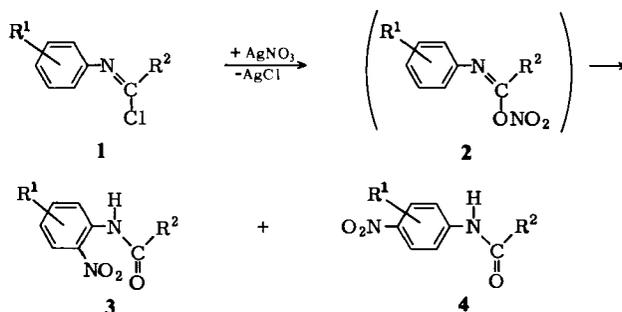
N-Arylsubstituierte Chlorformimide **1a–e** reagieren mit Silbernitrat bei Raumtemperatur in absol. 1,2-Dimethoxyäthan (DMÄ) zu *o*- und *p*-Nitro-phenylcarbamidsäure-estern **3a–e** bzw. **4a–c**. Als Nebenprodukte fallen die entsprechenden nicht nitrirten Phenylcarbamidsäure-ester an, deren Bildung durch Hydrolyse der feuchtigkeitsempfindlichen Edukte nicht vollständig unterdrückt werden kann. Weiterhin entstehen in geringen Mengen ölige, undefinierte Stoffe, deren Anteil bei Erhöhung der Reaktionstemperatur zunimmt.

Die Chlorformimide **1g, h** reagieren nicht mit Silbernitrat. Selbst nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß konnten nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden. Offensichtlich wirken in den Chlorformimidaten **1g, h** die Chlorsubstituenten des Arylkerns so stark desaktivierend auf die Kohlenstoff-Chlor-Bindung, daß eine nucleophile Substitution im ersten Reaktionsschritt durch das Nitrat-Anion ausbleibt.

¹⁾ R. Schweitzer, Diplomarbeit und Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt a. M. 1974.

²⁾ W. Ried und W. Merkel, Chem. Ber. 105, 1532 (1972).

Zu unserer Überraschung gelang es nicht, die den Chlorformimidaten thioanalogen Verbindungen, die Chlorthioformimidate **1i, j**, mit Silbernitrat in die entsprechenden nitrosubstituierten Phenylthiocarbamidsäure-S-ester umzulagern. Die sofortige Reaktion der Verbindungen **1i, j** bei Zugabe von Silbernitrat wird durch Farbveränderung nach tiefrot und ausfallendes Silberchlorid angezeigt. Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erbrachte eine Vielfalt öligler und schwarz amorpher Massen, neben einer geringen Menge isolierbaren Diphenyldisulfids.



	R ¹	R ²	%Ausb. an	
			3	4
1-4a	H	OC ₂ H ₅	13	20
b	H	OC ₆ H ₅	33	33
c	<i>o</i> -CH ₃	OCH ₃	57	26
d	<i>p</i> -Cl	OCH ₃	60	-
e	<i>p</i> -Cl	OC ₆ H ₅	69	-
f	H	C ₆ H ₅	17	28
1g	2,4,6-Cl ₃	OC ₂ H ₅		
h	2,4,6-Cl ₃	OC ₆ H ₅		
i	H	SC ₆ H ₅		
j	<i>p</i> -Cl	SC ₆ H ₅		

Bei Reaktion von **1f** wandert die Nitrogruppe nur in den am Stickstoff gebundenen Arylkern unter Bildung der Isomeren **3f** und **4f**.

Die Strukturbestimmung der (Nitrophenyl)carbaminsäure-ester **3a-e**, **4a-c** und der Benzoesäure-nitroanilide **3f**, **4f** erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch (s. Tab. 2). Eine sichere Aussage über die Stellung der Nitrogruppen im Aromaten lieferten zusätzlich die UV-Spektren. Die ersten Absorptionsmaxima der *o*-Nitro-Isomeren liegen um 350 nm, die der *p*-Nitro-Isomeren um 315 nm (in Äthanol).

Beim Vergleich der bisher durchgeführten Umlagerungsreaktionen sind folgende Übereinstimmungen festzustellen:

1. Die Isomerisierung der instabilen Nitryloxy-Stufe **2** verläuft spontan. Es gelingt weder, sie experimentell abzufangen, indem man beispielsweise den Reaktionsansatz beim ersten erkennbaren Auftreten des Silberchloridniederschlags „einfriert“, noch ist ein spektroskopischer Nachweis einer weiteren möglichen Zwischenstufe zu erbringen.

2. Bei Zugabe kleinster Mengen Silbernitrat zur gut gerührten Lösung des Edukts tritt innerhalb weniger Sekunden eine Gelbfärbung der Lösung auf – Bildung der Nitro-

produkte —, die sich im Laufe mehrerer Stunden kontinuierlich zu einem Tiefrot verfärbt. Temperaturerhöhung führt zu keiner Änderung der Produktverteilung.

3. Berücksichtigt man das 2 : 1-Verhältnis der freien *o*- und *p*-Positionen im Aromaten, dann entsteht durch Umlagerung bevorzugt das *p*-Nitroprodukt. In keinem der geschilderten Fälle konnte die Bildung einer *m*-nitrosubstituierten Verbindung nachgewiesen werden.

Chlorformamidin		$\xrightarrow[AgCl]{+AgNO_3}$	Umlagerungsprodukt		
Nr.	Strukturformel		Nr.	Strukturformel	%Ausb.
5a			6a ³⁾		68
b			b		26
	Morph =		b'		17
c			c		72
d			d		51
e			e		46
f			f		85
g			g		60

*) Die Bildung des entsprechenden *p*-Isomeren konnte nicht festgestellt werden.

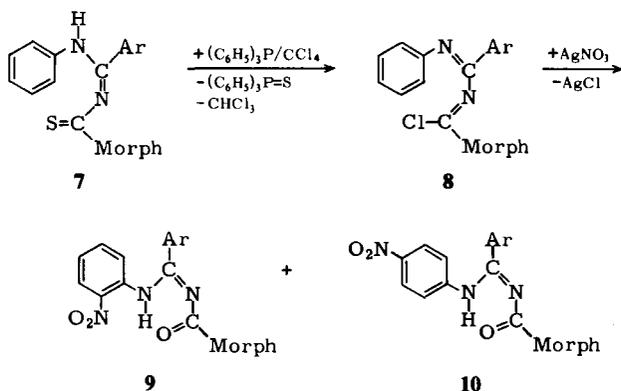
Die drei genannten Punkte legen nahe, daß es sich bei der beschriebenen Umlagerungsreaktion um einen einheitlichen Typ handeln muß, den wir durch Folgeuntersuchungen an ausgewählten Chlorformamidin-Systemen anschaulich beschreiben können. Chlorformamidine sind als Modellsubstanzen zur Klärung der Umlagerungsphänomene besser geeignet als beispielsweise die analogen Chlorformimidate. Sie besitzen eine stark polarisierte Kohlenstoff-Chlor-Bindung³⁾, wodurch die Substitution des Chloratoms erleichtert wird.

³⁾ R. Bonnett, in S. Patai, The chemistry of the carbon-nitrogen double bond, Interscience Publishers, London 1970.

Die Chlorformamide **5a–g** reagieren mit Silbernitrat in abs. DMÄ zu den Nitroverbindungen **6a–g**, die in der Übersicht auf S. 2292 zusammengestellt sind (siehe auch Tab. 1 und 3).

Da Chlorformamide extrem leicht zu den entsprechenden Harnstoffen hydrolysieren, sind diese Stoffe unvermeidliche Begleiter der nitrierten Produkte und müssen in der Regel säulenchromatographisch abgetrennt werden. Die Strukturermittlung der Verbindungen **6a–g** erfolgte IR-, UV- und NMR-spektroskopisch. Da die Struktur von **6a** mit Hilfe NMR-spektroskopischer Daten nicht eindeutig zu bestimmen war, wurde sie sicherheitshalber durch unabhängige Synthese aus dem entsprechenden Isocyanat bestätigt. **6c** zeigt im UV-Spektrum (C₂H₅OH) ein Absorptionsmaximum bei 400 nm, welches charakteristisch für *o*-Nitrophenylharnstoffe ist. Bei den Verbindungen **6d, e, f** fehlen im IR-Spektrum die NH-Banden, statt dessen sind die asym. und sym. Valenzschwingungen der Nitraminstruktur zu sehen (Tab. 3).

Um die Umlagerungsreaktion hinsichtlich ihres Reaktionsverlaufes weiterhin einzugrenzen, haben wir die Synthese des heterokonjugierten Chlorformamids **8** angestrebt. Die Darstellung gelingt, wenn man das von Appel und Mitarbb.⁴⁾ beschriebene Dehydratisierungsreagenz Triphenylphosphin/CCl₄ in abs. Acetonitril auf den Thioharnstoff **7**



einwirken läßt. Unglücklicherweise zeigen die beiden Reaktionsprodukte, Chlorformamidin **8** und Triphenylphosphinsulfid, ein ähnliches Löslichkeitsverhalten in den gebräuchlichen apolaren Lösungsmitteln, so daß Verbindung **8** nicht in reiner Form isoliert und charakterisiert werden kann (siehe experimenteller Teil). Einen indirekten Strukturbeweis liefert jedoch die Produktanalyse der mit Silbernitrat durchgeführten Umlagerung. Es werden die Nitroharnstoffe **9** und **10** in 44proz. Ausbeute gebildet, wobei sich ein Isomerenverhältnis von 27% *o*- zu 73% *p*-Nitroprodukt ergibt.

Die Isomeren **9, 10** können anhand des Aufspaltungsbildes der aromatischen Protonen im NMR-Spektrum unterschieden und bestimmt werden. Die auffallend starke Verschiebung beider Amidprotonen nach tieferem Feld $\delta_{\text{N-H}(o)} = 11.53$, $\delta_{\text{N-H}(p)} = 11.77$ ppm (CDCl₃) weist auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Dieser Chelatisierungseffekt kann IR-spektroskopisch deutlich sichtbar gemacht werden. Während im

⁴⁾ R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 107, 698 (1974).

kristallinen Zustand (KBr-Preßlinge) die N–H-Valenzschwingungen im normalen Bereich bei 3400 (*o*) und 3290 bzw. 3220 cm^{-1} (*p*) liegen, verschieben sie sich in Lösung (CHCl_3) nach niedriger Wellenzahl und treten zwischen 2980 und 2990 cm^{-1} auf. Ihre Lage bleibt auch bei weiterer Verdünnung unverändert, so daß man vom Vorliegen einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung in Lösung sprechen muß.

Zusammenfassend können folgende allgemeine Schlüsse aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen gezogen werden:

1. Die Wanderung der Nitrogruppe erfolgt ausschließlich in den am Imino-Stickstoff gebundenen Arylkern, unter der Voraussetzung, daß dort freie *ortho*- und/oder *para*-Positionen vorhanden sind. Sind diese durch Substituenten blockiert, so bildet sich in 1,3-Verschiebung ein *N*-Nitroharnstoff, Beispiel **6d**, **e**, **f**, oder es findet keine Reaktion statt, wie es das Beispiel der Chlorformimide **1g**, **h** zeigt. Andere, im System vorhandene Arylgruppen werden in keinem Fall nitriert, siehe **3f**, **4f** und **6a**. Selbst bei den Biphenylderivaten **5c**, **d** und dem (1-Naphthyl)chlorformamidin **5b** kann keine Nitrierung des *p*-ständigen Phenylkerns bzw. des anellierten Kerns nachgewiesen werden.

2. Die *p*-Substitution ist, abgesehen von wenigen Ausnahmen, bei Berücksichtigung des statistischen Verhältnisses gegenüber der *o*-Substitution bevorzugt. Eine besondere Ausnahme bildet überraschenderweise die Reaktion **5a** → **6a**. Auch bei Blockierung der beiden *o*-Stellungen durch Chloratome wandert die Nitrogruppe ohne erkennbare Reaktionsverzögerung glatt in die *p*-Position, Beispiel **6g**.

3. Selbst bei dem um eine C=N-Bindung verlängerten Chlorformamidin **8**, bei dem eine durchgehende Konjugation zum aromatischen Kern besteht, verläuft die Umlagerung im üblichen Sinn. Hierbei fällt die starke Bevorzugung der *p*-Substitution auf.

Bei Zugabe von reaktiven Abfänger-molekülen (Anisol, Veratrol) zum Reaktionsansatz kann in keinem Fall eine Nitrierung des zugegebenen Aromaten durch die intermediär gebildete Nitryloxyformimidoyl-Verbindung **2** nachgewiesen werden.

Diese Tatsachen legen einen intramolekularen Verlauf der Umlagerungsreaktion, gesteuert durch eine Ladungsverschiebung in Richtung des am Iminostickstoff gebundenen Aromaten nahe. Dabei ist zu berücksichtigen, daß unserer Ansicht nach bei der *p*-Verschiebung der Nitrogruppe aus sterischen Gründen die N–O-Bindung der Nitryloxy-Stufe vor Ausbildung der neuen Bindung am Phenylkern gespalten werden muß.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit⁵⁾ wurde am Beispiel des *N*-Phenyläthoxalimidoylchlorids in einer analogen Reaktion die Bildung des *p*-Nitro-Umlagerungsproduktes als synchron ablaufender Vorgang (Spaltung von N–O unter Bildung von C–NO₂) dargestellt.

Die in der Literatur vielfach diskutierten Mechanismen ähnlicher Umlagerungen^{6–9)}, die einen hohen *o*-Nitroproduktanteil beinhalten, müssen bei dieser Umlagerung ausgeschlossen werden. Dagegen ist die Bevorzugung der *p*-Substitution eine starke Stütze des von uns vorgeschlagenen Ionenpaarmechanismus²⁾.

⁵⁾ M. O. Lozinski, V. S. Dmitrukha, A. A. Rykov und A. G. Bratolyubova, Zh. Org. Khim. **10**, 71 (1974) [C. A. **80**, 108 139 t (1974)].

⁶⁾ M. J. S. Dewar, in *de Mayo*, Molecular Rearrangements, Vol. I, S. 295, Academic Press, New York 1963.

⁷⁾ W. N. White, D. Lazdins und H. S. White, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1517 (1964).

⁸⁾ D. V. Banthorpe, E. D. Hughes und D. L. H. Williams, J. Chem. Soc. **1964**, 5349.

⁹⁾ D. V. Banthorpe und J. A. Thomas, J. Chem. Soc. **1965**, 7158.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit, der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden und Analysen. R. Schweitzer dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Gitterspektrograph 177 von Perkin-Elmer; NMR-Spektren: Varian EM 360; Elektronenspektren: Beckman DB-Spektrophotometer. — Die Schmelzpunkte wurden im gasbeheizten Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. — Das für alle Umlagerungsreaktionen als Lösungsmittel verwendete 1,2-Dimethoxyäthan ist mehrmals über KOH und Na-Draht gekocht und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt worden.

Allgemeine Darstellung der Chlorformimide: Die Chlorformimide **1a–e, g, h** wurden in Anlehnung an ein früher beschriebenes Verfahren^{10, 11} aus den entsprechenden *N*-Arylisocyanid-dichloriden dargestellt¹².

1a–d, g: Zu einer eisgekühlten 0.1 M Lösung des Isocyaniddichlorides in absol. Äther tropft man langsam unter Rühren eine äther. Lösung der äquimolaren Menge Natriummetall, gelöst im entsprechenden absol. Alkohol. Es bildet sich feinkristallines Natriumchlorid. Man läßt am besten die Lösung über Nacht im Tiefkühlschrank absitzen und dekantiert bzw. filtriert dann vom Natriumchlorid ab. Die ätherisch-alkoholische Lösung wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit i. Vak. eingedampft und die zurückbleibende, ölige Masse i. Vak. fraktioniert.

1e, h: Die Darstellung verläuft analog. Man fügt zur äquimolaren Menge metallischen Natriums in Äther die äquimolare Menge Phenol und bringt das gebildete Natriumphenolat mit etwas absol. Äthanol gerade wieder zur Auflösung.

Innerhalb des Temperaturbereiches von 0–15 °C verläuft die Umsetzung der Isocyaniddichloride mit Natriumalkoholat selektiv unter Substitution nur eines Chloratoms. Erst bei höherer Temperatur werden die Phenylimidokohlensäure-diester gebildet. Darstellung von *N*-Phenylbenzimidoylchlorid (**1f**) und der Chlorthioformimide **1i, j**: Siehe Lit.^{13, 14}.

Darstellung der Chlorformamidine: Die Chlorformamidine **5c, d, f** konnten aus den entsprechenden Isocyaniddichloriden durch selektive Aminolyse gewonnen werden². Die Verbindungen **5a, b, e, g** sind nach einem neu beschriebenen Verfahren⁴, durch Umsetzung der entsprechenden Harnstoffe mit Triphenylphosphin/CCl₄, dargestellt worden. Es sind farblose, hydrolyseempfindliche Substanzen, die sich alle gut aus *n*-Hexan umkristallisieren lassen (Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Umlagerungsreaktionen: Es werden jeweils 10 mmol der Verbindungen **1a–f, 5a–g** und **8** in ca. 100 ml DMÄ mit der 1.5–2fachen Menge trockenem, feingepulvertem Silbernitrat versetzt. Die Reaktionsansätze werden durch Umwickeln mit Alufolie vor Lichteinfall geschützt. Die Reaktionsdauer beträgt bei intensivem Rühren 2–10 h, wobei die Lösung allmählich eine tiefrote Farbe annimmt. Nach dem Abfiltrieren des Silberchloridniederschlags und des überschüssigen Silbernitrats hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung in der Regel eine tiefrote bis schwarze, ölige Masse. Hieraus können die nitrierten Produktanteile durch fraktionierte Kristallisation und/oder säulenchromatographische Trennung (Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm; Essigester/Benzol 4 : 1) isoliert werden (Tab. 2 und 3).

¹⁰) F. Lengfeld und J. Stieglitz, Amer. Chem. J. **16**, 70 (1894).

¹¹) W. R. Smith, Amer. Chem. J. **16**, 392 (1894).

¹²) Siehe auch Übersicht in: H. Ulrich, The Chemistry of Imidoyl Halides, S. 145, Plenum Press, New York 1968.

¹³) J. v. Braun, Ber. Deut. Chem. Ges. **67**, 1219 (1934).

¹⁴) E. Kühle, Angew. Chem. **74**, 861 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 647 (1962).

Tab. 1. Dargestellte Chlorformamide

Nr.	Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (cm ⁻¹) C=N	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
5a	N ¹ -Methyl-N ¹ ,N ² -diphenylchlorformamidin	83	40 Lit. ⁶⁾ 43	1625	C ₁₄ H ₁₃ ClN ₂ (244.7)	
b	4-[N-(1-Naphthyl)chlorformimidoyl]morpholin	92	81	1640	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O (274.7)	Ber. 65.58 5.50 10.19 Gef. 66.3 5.6 9.5
c	4-[N-(4-Biphenyl)chlorformimidoyl]morpholin	67	97	1650	C ₁₇ H ₁₇ ClN ₂ O (300.8)	Ber. 67.89 5.69 9.31 Gef. 68.28 5.72 9.21
d	4-[N-(3,5-Dibrom-4-biphenyl)chlorformimidoyl]morpholin	35	145	1630	C ₁₇ H ₁₅ Br ₂ ClN ₂ O (458.6)	Ber. 44.52 3.30 6.11 Gef. 44.4 3.3 6.0
e	4-(N-Mesitylchlorformimidoyl)morpholin	70	75	1640	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₂ O (266.8)	Ber. 63.03 7.18 10.50 Gef. 62.73 7.19 10.41
f*)	4-[N-(2,4,6-Trichlorphenyl)chlorformimidoyl]morpholin	42			C ₁₁ H ₁₀ Cl ₄ N ₂ O (328.0)	
g	4-[N-(2,6-Dichlorphenyl)chlorformimidoyl]morpholin	86	85	1635	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O (293.6)	Ber. 45.00 3.77 9.54 Gef. 45.55 3.61 9.52

*)Die Verbindung wurde nicht analysenrein erhalten; das daraus erhaltene Umlagerungsprodukt ist analysenrein gewonnen worden.

Tab. 2. Dargestellte Nitrophenylurethane 3, 4 und Benzoesäure-(nitroamlid)

	Schmp. (°C)	Eigenschaften (umkrist. aus)	IR (cm ⁻¹)			NO ₂ asym. sym.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen	
			N-H	C=O				C	H
3a (2-Nitrophenyl)carbamid-säureäthylester	51 (Lit. ¹⁵⁾ 56)	tiefigelbe Plättchen (Methanol/Wasser)	3370	1720	1500	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (210.2)	Ber. 51.43 4.80 13.33 Gef. 51.8 4.9 13.3		
4a (4-Nitrophenyl)carbamid-säureäthylester	128 (Lit. ¹⁶⁾ 128)	feine schwachgelbe Nadeln (Cyclohexan)	3385	1730	1510	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (210.2)	Ber. 51.43 4.80 13.33 Gef. 51.4 4.9 13.0		
3b (2-Nitrophenyl)carbamid-säurephenylester	95 (Lit. ¹⁷⁾ 98)	gelbe Nadeln (Äthanol)	3350	1760	1510	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄ (258.2)	Ber. 60.47 3.90 10.85 Gef. 60.7 4.0 10.6		
4b (4-Nitrophenyl)carbamid-säurephenylester	158 (Lit. ¹⁷⁾ 165)	ockergelbe Prismen (Benzol)	3360	1720	1510	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄ (258.2)	Ber. 60.47 3.90 10.85 Gef. 60.6 4.0 10.6		
3c (2-Methyl-6-nitrophenyl)-carbamidsäuremethylester	127	farblose Nadeln (Methanol/Wasser)	3280	1700	1525	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (210.2)	Ber. 51.43 4.80 13.33 Gef. 52.0 4.7 13.0		
4c (2-Methyl-4-nitrophenyl)-carbamidsäuremethylester	144 (Lit. ¹⁸⁾ 147)	gelbliche Nadeln (Cyclohexan)	3400	1750	1530	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (210.2)	Ber. 51.43 4.80 13.33 Gef. 51.4 4.8 13.1		
3d (4-Chlor-2-nitrophenyl)-carbamidsäuremethylester	105	hellgelbe lange Nadeln (Methanol)	3360	1740	1500	C ₈ H ₇ ClN ₂ O ₄ (230.6)	Ber. 41.67 3.06 12.15 Gef. 41.7 3.1 11.8		
3e (4-Chlor-2-nitrophenyl)-carbamidsäurephenylester	131	leuchtend gelbe Nadeln (Methanol)	3350	1760	1510	C ₁₃ H ₉ ClN ₂ O ₄ (292.7)	Ber. 53.35 3.10 9.57 Gef. 53.2 3.2 9.5		
3f Benzoesäure(2-nitroamid)	94 (Lit. ¹⁹⁾ 94)	goldgelbe Nadeln (Äthanol)	3360	1680	1500	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃ (242.2)	Ber. 64.46 4.16 11.56 Gef. 64.7 4.2 11.5		
4f Benzoesäure(4-nitroamid)	195 (Lit. ¹⁹⁾ 196)	gelbliches Pulver (Essigester)	3340	1660	1500	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₃ (242.2)	Ber. 64.46 4.16 11.56 Gef. 64.2 4.2 11.4		

¹⁵⁾ Ch. Rudolph, Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 1295 (1879).¹⁶⁾ H. Hager, Ber. Deut. Chem. Ges. **17**, 2625 (1884).¹⁷⁾ L. Chas. Raiford, E. Conrad und W. H. Coppock, J. Org. Chem. **7**, 346 (1942).¹⁸⁾ S. Peterson und E. Müller, Chem. Ber. **81**, 31 (1948).¹⁹⁾ H. Hübner, Liebigs Ann. Chem. **208**, 292 (1881).

Tab. 3. Dargestellte nitrierte Harnstoffe **6a**–**g**, **9** und **10**

Nr.	Verbindung	Schmp. (°C)	Eigenschaften (umkrist. aus)	IR (cm ⁻¹)		NO ₂ asym. sym.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
				N–H	C=O			C	H	N
6a	<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -(2-nitrophenyl)- <i>N</i> -phenylharnstoff	94	gelbe Nadeln (<i>n</i> -Hexan)	3310	1700	1510 1350	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O ₃ (271.3)	Ber. 61.99 Gef. 61.95	4.83 4.78	15.49 15.77
b	(2-Nitro-1-naphthyl)- carbaminsäure-morpholid	184	tiefgelbe Nadeln (Äthanol)	3200	1635	1500 1340	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ (301.3)	Ber. 59.80 Gef. 59.92	5.02 5.09	13.95 13.92
b'	(4-Nitro-1-naphthyl)- carbaminsäure-morpholid	175	goldgelbe Flitter (Äthanol)	3260	1645	1500 1335	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ (301.3)	Ber. 59.80 Gef. 60.05	5.02 4.93	13.95 14.03
c	(3-Nitro-4-biphenyl)- carbaminsäure-morpholid	141	gelborange Nadeln (Äthanol)	3360	1670	1490 1330	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄ (327.3)	Ber. 62.37 Gef. 62.18	5.23 5.14	12.83 12.66
d	(3,5-Dibrom-4-biphenyl)- nitrocarbaminsäure- morpholid	124 (Zers.)	gelbe Nadeln (<i>n</i> -Hexan/Benzol)	–	1710	1570 1310	C ₁₇ H ₁₂ Br ₂ N ₃ O ₄ (485.1)	Ber. 42.09 Gef. 42.47	3.11 3.04	8.66 8.60
e	Mesitylnitrocarbamid- säure-morpholid	101 (Zers.)	gelbliche Nadeln (<i>n</i> -Hexan)	–	1710	1535 1315	C ₁₄ H ₁₂ N ₃ O ₄ (293.3)	Ber. 57.33 Gef. 57.84	6.53 6.64	14.33 14.27
f	Nitro(2,4,6-trichlorphenyl)- carbaminsäure-morpholid	115 (Zers.)	farblose Nadeln (Benzol)	–	1720	1570 1300	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₃ N ₃ O ₄ (354.6)	Ber. 37.26 Gef. 37.43	2.84 2.86	11.85 11.73
g	(2,6-Dichlor-4-nitrophenyl)- carbaminsäure-morpholid	177	gelbliches Pulver (Benzol)	3200	1650	1530 1345	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₄ (320.1)	Ber. 41.27 Gef. 41.51	3.46 3.42	13.13 13.29
9	<i>N</i> ² -Morpholinocarbonyl- <i>N</i> ¹ - (2-nitrophenyl)benzamidin	151	sonnengelbe Nadeln (Methylenchlorid/ <i>n</i> -Hexan)	3400	1645	1500 1350	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ (354.4)	Ber. 61.02 Gef. 60.85	5.08 4.97	15.82 15.88
10	<i>N</i> ² -Morpholinocarbonyl- <i>N</i> ¹ - (4-nitrophenyl)benzamidin	213	gelbe Nadeln (Methylenchlorid/ <i>n</i> -Hexan)	3290 3220	1630	1500 1335	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₄ (354.4)	Ber. 61.02 Gef. 60.98	5.08 4.99	15.82 16.08

Abfangreaktionen

10 mmol der jeweiligen Verbindung **1a**, **5g** und **8** und 20 mmol des Abfangreagenzes (**1a** Anisol; **5g** und **8** Veratrol) werden in 100 ml DMÄ gelöst, portionsweise mit 15 mmol fein gepulvertem Silbernitrat versetzt und etwa 6 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert vom Silberchloridniederschlag, verdampft das Lösungsmittel i. Vak., löst den Rückstand in Essigester/Benzol (4:1) und fraktioniert säulenchromatographisch an Kieselgel (7 × 40 cm; Woelm 0.05–0.2 mm). Hierbei wird neben den nitrierten Produkten **3a**, **4a**, **6g**, **9** und **10** in den angegebenen Ausbeuten nicht umgesetztes Abfangreagenz zurückgewonnen.

N-Methyl-*N'*-(2-nitrophenyl)-*N*-phenylharnstoff (**6a**) über das entsprechende Isocyanat: Unter Eiskühlung und Rühren leitet man in die filtrierte Lösung von 41.4 g (0.30 mol) 2-Nitroanilin in 500 ml Chlorbenzol 3 h einen stetigen Phosgenstrom ein. Es fällt ein hellgelbes Salz aus. Unter weiterer Phosgenzufuhr wird die Suspension auf Siedetemperatur gebracht, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Die Phosgenzufuhr wird abgebrochen und der Überschub mit Stickstoff ausgeblasen. In die abgekühlte Lösung tropft man unter Rühren 32.1 g (0.30 mol) *N*-Methylanilin, gelöst in 100 ml Chloroform. Anschließend wird die Lösung eingedampft und die zurückbleibende gelbe Substanz aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 58 g (71%).

*N*²-Morpholinthiocarbonyl-*N*¹-phenylbenzamidin (**7**) über das entsprechende Imidoylisothiocyanat²⁰⁾: Zu einer Lösung von 4.8 g (0.050 mol) KNCS in 100 ml DMÄ tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 10.8 g (0.050 mol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid (**1f**), gelöst in 50 ml DMÄ. Die tiefgelbe Lösung wird nach 1 h Nachrühren i. Vak. ohne Temperaturzufuhr eingedampft, der Rückstand in absol. Äther aufgenommen und das zurückbleibende KCl abfiltriert. Zu der klaren, eisgekühlten Ätherlösung fügt man tropfenweise unter Rühren eine äther. Lösung von 4.4 g (0.050 mol) Morpholin. Die Lösung wird über Nacht gerührt, der Äther verdampft und der hellgelbe Rückstand aus Äthanol unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. 126°C, Ausb. 15 g (92%).

C₁₈H₁₉N₃OS (325.4) Ber. C 66.43 H 5.88 N 12.91 Gef. C 66.25 H 5.80 N 13.08

*N*¹-Chlormorpholinomethylen-*N*²-phenylbenzamidin (**8**): 32.5 g (0.10 mol) **7** werden mit 34.1 g (0.13 mol) Triphenylphosphin und 15.4 g (0.10 mol) CCl₄ versetzt, in 150 ml absol. Acetonitril suspendiert und 48 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand mit wenig Äther auf. Hierbei bleibt ein Großteil des gebildeten Triphenylphosphinsulfids ungelöst zurück. Die filtrierte Ätherlösung wird eingedampft und der gelbliche Rückstand mehrmals aus *n*-Hexan umkristallisiert. Es fallen feine gelbliche Nadeln an. Aus dem NMR- und IR-Spektrum ist zu ersehen, daß das Produkt durch geringe Mengen Triphenylphosphinsulfid verunreinigt bleibt. Daraus ergeben sich leicht veränderte Analysenwerte.

C₁₈H₁₈ClN₃O (327.8) Ber. C 65.95 H 5.53 N 12.82 Gef. C 66.81 H 5.39 N 11.56

²⁰⁾ Siehe auch: J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).