

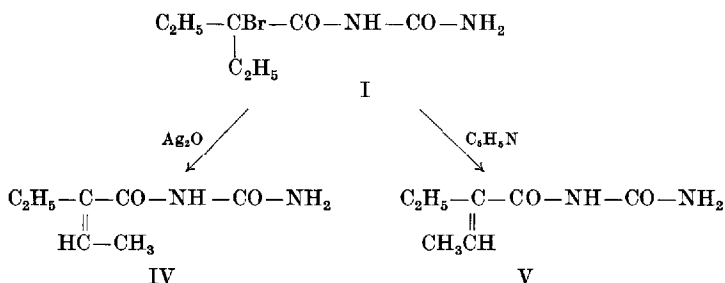
## Acylharnstoffe

Von HELMUT RÖHNERT

### Inhaltsübersicht

Aus 2-Alkyl-2-brom-acylbromiden und Harnstoffen erfolgt die Darstellung von 2-Alkyl-2-brom-acylharnstoffen, aus denen durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Silberoxid 1-(2-Alkyl-cis- $\Delta^2$ -acyl)-harnstoffe und mit Pyridin 1-(2-Alkyl-trans- $\Delta^2$ -acyl)-harnstoffe erhalten werden.

2-Alkyl-2-brom-acylharnstoffe spalten schon beim Erhitzen mit Natronlauge Bromwasserstoff ab. K. W. ROSENMUND und F. HERMANN<sup>1)</sup> sowie G. NEWBERY<sup>2)</sup> erhielten aus 2-Äthyl-2-brom-butyryl-harnstoff (I) ein Gemisch von 2 Isomeren. Der höher schmelzende 2-Äthyl-cis-crotonyl-harnstoff (IV) kann durch Erhitzen von I in *i*-Propanol mit Silberoxid<sup>3)</sup> oder durch Erhitzen mit Harnstoff in Wasser<sup>4)</sup> mit einem Schmelzpunkt von 191 bis 193°C erhalten werden, während der bei 154–158°C schmelzende 2-Äthyl-trans-crotonylharnstoff (V) durch Erhitzen von I mit Pyridin erhalten wird.



2-Äthyl-cis-crotonyl-harnstoff wurde von R. N. S. LIM<sup>5)</sup> sowie von J. T. FERGUSON und V. Z. LINN<sup>6)</sup> eingehend pharmakologisch sowie klinisch geprüft und als Tranquilosedativum eingeführt.

<sup>1)</sup> K. W. ROSENMUND u. F. HERMANN, Ber. dtsch. pharm. Ges. **22**, 96 (1912).

<sup>2)</sup> G. NEWBERY, J. chem. Soc. [London] **127**, 295 (1925).

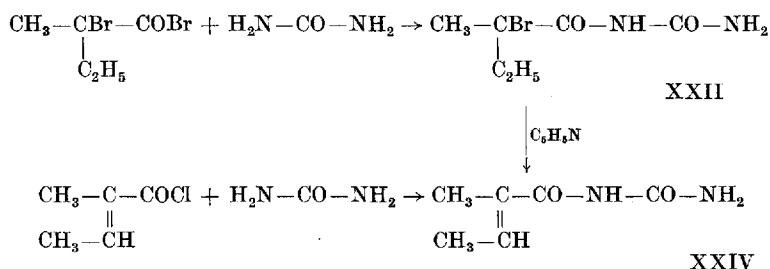
<sup>3)</sup> DBP 948153; CA **52**, 13786a.

<sup>4)</sup> DBP 1075589; CA **55**, 15356b.

<sup>5-6)</sup> s. S. 266.

Angeregt durch diese Ergebnisse, stellten wir vor Jahren parallel zu 3, 4, 5-Trimethoxybenzoylamiden und -harnstoffen<sup>7)</sup> auch eine größere Anzahl von 2-Alkyl-2-brom-acylharnstoffen nach dem üblichen Verfahren dar, wobei wir die 2-Brom-2-alkyl-acylbromide oder -chloride mit den entsprechenden Harnstoffen umsetzten. Durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Silberoxid in *i*-Propanol erhielten wir analog dem Beispiel des 2-Äthyl-cis-crotonyl-harnstoffs immer die cis-Formen, hingegen mit Pyridin die entsprechenden trans-Formen.

Daß mit Silberoxid stets die cis-Formen und mit Pyridin die trans-Formen entstehen, haben wir bei der 2-Methylcrotonsäure nachgewiesen. Wir stellten den 2-Methyl-crotonyl-harnstoff sowohl aus 2-Brom-2-methyl-butyryl-harnstoff (XXII) durch Erhitzen mit Pyridin als auch parallel dazu aus Tiglinsäurechlorid mit Harnstoff her. Da aus Tiglinsäurechlorid (2-Methyl-trans-crotonsäurechlorid) das gleiche Produkt erhalten wurde wie durch Bromwasserstoffabspaltung mit Pyridin aus XXII, ist die Konstitution des 2-Methyl-trans-crotonyl-harnstoffs (XXIV) bewiesen.



Es wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Acylharnstoffe dargestellt:

I	2-Äthyl-2-brom-butyryl-harnstoff
II	1-(2-Äthyl-2-brom-butyryl)-3-methyl-harnstoff
III	1-(2-Äthyl-2-brom-butyryl)-3-benzyl-harnstoff
IV	2-Äthyl-cis-crotonyl-harnstoff
V	2-Äthyl-trans-crotonyl-harnstoff
VI	1-(2-Äthyl-cis-crotonyl)-3-methyl-harnstoff
VII	1-(2-Äthyl-trans-crotonyl)-3-methyl-harnstoff
VIII	1-(2-Äthyl-cis-crotonyl)-3-benzyl-harnstoff
XI	1-(2-Äthyl-trans-crotonyl)-3-benzyl-harnstoff
X	2-Brom-2-propyl-valeryl-harnstoff
XI	1-(2-Brom-2-propyl-valeryl)-3-methyl-harnstoff

<sup>5)</sup> M. H. PINDELL, O. E. FANCHER u. R. K. S. LIM, Fed. Proc. **12**, 257 (1953); R. K. S. LIM, M. H. PINDELL, H. G. GLASS u. K. G. RINK, Ann. New York Acad. Sci. **64**, 667 (1956); O. F. FANCHER u. R. K. S. LIM, Arch. int. pharmacodyn. **114**, 418 (1958).

<sup>6)</sup> J. T. FERGUSON u. V. Z. LINN, Antibiotic Med. Clin. Therap. **3**, 329 (1956).

<sup>7)</sup> H. RÖHNER, Arch. Pharmaz. **292**, 671 (1959).

XII	1-(2-Brom-2-propyl-valeryl)-3-benzyl-harnstoff
XIII	2-Propyl-cis-2-pentenoyl-harnstoff
XIV	2-Propyl-trans-2-pentenoyl-harnstoff
XV	1-(2-Propyl-trans-2-pentenoyl)-3-methyl-harnstoff
XVI	1-(2-Propyl-cis-2-pentenoyl)-3-benzyl-harnstoff
XVII	2-Brom-2-butyl-capronyl-harnstoff
XVIII	1-(2-Brom-2-butyl-capronyl)-3-benzyl-harnstoff
XIX	2-Butyl-cis-2-hexenoyl-harnstoff
XX	2-Butyl-trans-2-hexenoyl-harnstoff
XXI	1-(2-Butyl-trans-2-hexenoyl)-3-benzyl-harnstoff
XXII	2-Brom-2-methyl-butyryl-harnstoff
XXIII	1-(2-Brom-2-methyl-butyryl)-3-methyl-harnstoff
XXIV	2-Methyl-trans-crotonyl-harnstoff
XXV	2-Brom-2-methyl-valeryl-harnstoff
XXVI	1-(2-Brom-2-methyl-valeryl)-3-methyl-harnstoff
XXVII	1-(2-Brom-2-methyl-valeryl)-3-benzyl-harnstoff
XXVIII	2-Methyl-trans-2-pentenoyl-harnstoff
XXIX	1-(2-Methyl-cis-2-pentenoyl)-3-methyl-harnstoff
XXX	1-(2-Methyl-trans-2-pentenoyl)-3-methyl-harnstoff
XXXI	1-(2-Methyl-trans-2-pentenoyl)-3-benzyl-harnstoff
XXXII	2-Brom-2-methyl-capronyl-harnstoff
XXXIII	1-(2-Brom-2-methyl-capronyl)-3-methyl-harnstoff
XXXIV	1-(2-Brom-2-methyl-capronyl)-3-benzyl-harnstoff
XXXV	2-Methyl-trans-2-hexenoyl-harnstoff
XXXVI	1-(2-Methyl-cis-2-hexenoyl)-3-methyl-harnstoff
XXXVII	1-(2-Methyl-trans-2-hexenoyl)-3-methyl-harnstoff
XXXVIII	1-(2-Methyl-trans-2-hexenoyl)-3-benzyl-harnstoff
XXXIX	2-Brom-2-äthyl-valeryl-harnstoff
XL	1-(2-Brom-2-äthyl-valeryl)-3-methyl-harnstoff
XLI	2-Brom-2-äthyl-capronyl-harnstoff
XLII	1-(2-Brom-2-äthyl-capronyl)-3-methyl-harnstoff
XLIII	2-Brom-2-propyl-capronyl-harnstoff
XLIV	1-(2-Brom-2-propyl-capronyl)-3-methyl-harnstoff

## Beschreibung der Versuche

### Methode A

#### 1-(2-Brom-2-propyl-valeryl)-3-benzyl-harnstoff (XII)

In 42 g 2-Brom-2-propyl-valerylbromid wurden bei 70°C unter Rühren 45 g Benzylharnstoff eingetragen und anschließend wurde 1 Stunde auf 80°C erhitzt. Das gelbbraune Reaktionsprodukt wurde in wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und verrührt. Nach dem Absaugen des Rohproduktes wurde dieses mit verdünnter Salzsäure ausgerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 120 ml Methanol umkristallisiert. Schmp. 66–67°C, Ausbeute: 31,5 g (60% d. Th.).

#### 2-Brom-2-propyl-valeryl-harnstoff (X)

27 g Harnstoff und 43 g 2-Brom-2-propyl-valerylbromid wurden 1,5 Stunden auf 80°C unter Rühren erhitzt, dann wurden 200 ml Natriumhydrogencarbonatlösung zur Neutralisation zugesetzt. Es wurde abgesaugt und das Rohprodukt aus 50 ml 70proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 86–89°C, Ausbeute: 23 g (58% d. Th.).

R<sub>1</sub>NH-CO-NHR<sub>2</sub>

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Summenformel MG	Schmp.	Meth.	umkristalli- siert aus:	Analysen	
							ber.	gef.
I	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	H	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 237,11	117-120 °C <sup>8)</sup>	A			
II	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 251,20	95-96 °C <sup>9)</sup>	A	Äthanol		
III	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 327,20	71 °C	A	Methanol	N 8,56	N 8,45; 8,39
IV	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C-CO-	H	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 156,18	cis 190 °C <sup>10)</sup> trans 158 °C	B C	i-Propanol		
V	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>							
VI	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C-CO-	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 170,20	cis 96 °C	B	Wasser	N 16,47	N 16,37; 16,62
VII	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C-CO-	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 170,20	trans 98-99 °C	C	Methanol	C 56,48 H 8,24	C 56,65 H 8,07
VIII	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C-CO-	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 246,30	cis 104 °C	B	i-Propanol	C 68,30 H 7,32	C 68,43; 68,53 H 7,26; 7,32
IX	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>							
X	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C-CO-	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 246,30	trans 79 °C	C	Methanol	C 68,30 H 7,32	C 68,02; 67,81 H 7,24; 7,46
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	H	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 265,23	88-89 °C	A	Äthanol	N 10,57	N 10,69; 10,65

<sup>8)</sup> BEILSTEIN 3 I 29.<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **77**, 4840 (1955).<sup>10)</sup> BEILSTEIN 3 I 30; II 53.

Tabelle (Fortsetzung)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Summenformel M(G)	Schmp.	Meth.	umkristalli- siert aus:	Analysen	
							ber.	gef.
XI	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 279,18	62-63 °C	A	Aceton Methanol	Br 28,68	Br 28,54; 28,38
XII	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 355,30	67 °C	A	Methanol	N 7,89	N 7,93; 8,12
XIII	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =C-CO-   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 314,23	cis 192-193 °C	B	Methanol	N 15,21	N 15,36; 15,23
XIV	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =C-CO-   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 314,23	trans 178 °C	C	Methanol	C 58,70 H 8,70	C 58,60; 58,57 H 8,54; 8,64
XV	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =C-CO-   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 198,26	trans 74 °C	C	Methanol	C 60,60 H 9,09	C 60,86; 60,85 H 9,00; 9,19
XVI	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> =C-CO-   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 274,30	cis 109 °C	B	Äthanol	C 70,06 H 8,03	C 69,85; 69,95 H 7,81; 7,95
XVII	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	H	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 333,27	86-88 °C	A	Methanol	N 9,56	N 9,54; 9,74
XVIII	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> =CBr-CO-	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 383,30	54 °C	A	Methanol	N 7,31	N 7,29; 7,37
XIX	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =C-CO   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 212,29	143-145 °C cis	B	Methanol	N 13,21	N 13,09
XX	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =C-CO   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 212,29	113-114 °C trans	C	Methanol	C 62,27 H 9,44	C 62,28 H 9,17

Tabelle (Fortsetzung)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Summenformel MG	Schmp.	Meth.	umkristalli- siert aus:	Analysen	
							ber.	gef.
XXI	$C_4H_6=C-CO$   $C_4H_9$	$CH_2-C_6H_5$	$C_{19}H_{28}N_2O_2$ 302,41	76—77 °C trans	C	Methanol	C 71,49 H 8,62	C 71,82; 71,69 H 8,52; 8,68
XXII	$C_2H_5-CBr-CO$   $CH_3$	H	$C_6H_{11}BrN_2O_2$ 223,08	132 °C <sup>11)</sup>	A	Äthanol		
XXIII	$C_2H_5-CBr-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_7H_{13}BrN_2O_2$ 237,11	54 °C <sup>9)</sup>	A	Äthanol	N 11,82	N 12,10 N 11,83
XXIV	$C_2H_4=C-CO$   $CH_3$	H	$C_6H_{10}N_2O_2$ 142,16	172—173 °C <sup>12)</sup> trans	D	Methanol	C 50,70 H 7,04	C 51,11; 51,04 H 7,06; 7,34
XXV	$C_3H_7-CBr-CO$   $CH_3$	H	$C_7H_{13}BrN_2O_2$ 237,11	111—112 °C	A	Äthanol	C 35,45 H 5,48	C 35,66; 35,77 H 5,51; 5,81
XXVI	$C_3H_7-CBr-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_8H_{15}BrN_2O_2$ 251,13	82 °C	A	Äthanol	C 38,24 H 5,98	C 38,56; 38,60 H 6,20; 5,98
XXVII	$C_3H_7-CBr-CO$   $CH_3$	$-CH_2-C_6H_5$	$C_{14}H_{19}BrN_2O_2$ 327,22	71 °C	A	Methanol	C 51,38 H 5,81	C 51,80; 51,70 H 5,97; 5,96
XXVIII	$C_3H_6=C-CO$   $CH_3$	H	$C_7H_{12}N_2O_2$ 156,18	144—145 °C trans	C	Methanol	C 53,85 H 7,69	C 54,20; 54,20 H 7,81; 7,62
XXIX	$C_3H_6=C-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_8H_{14}N_2O_2$ 170,21	106—107 °C cis	B	Methanol	C 56,45 H 8,23	C 56,31; 56,44 H 8,12; 8,09

<sup>11)</sup> BEILSTEIN 3, 63; II 50.<sup>12)</sup> Farmaco Ed. Sci. 14, 784 (1959).

Tabelle (Fortsetzung)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Summenformel MG	Schmp.	Meth.	umkristalli- siert aus:	Analysen	
							ber.	gef.
XXX	$C_3H_6=C-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_8H_{14}N_2O_2$ 170,21	95—96°C trans	C	Methanol	N 16,47	N 16,31; 16,56
XXXI	$C_3H_6=C-CO$   $CH_3$	$CH_2-C_6H_5$	$C_{11}H_{18}N_2O_2$ 246,30	98—99°C trans	C	Methanol	C 68,30 H 7,31	C 68,22; 68,52 H 6,95; 7,25
XXXII	$C_4H_9-CBr-CO$   $CH_3$	H	$C_8H_{15}BrN_2O_2$ 251,23	98—99°C	A	Äthanol	C 38,24 H 5,95	C 38,20; 38,40 H 5,90; 6,03
XXXIII	$C_4H_9-CBr-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_9H_{17}BrN_2O_2$ 265,16	53—54°C	A	Äthanol	N 10,56	N 10,54; 10,39
XXXIV	$C_4H_9-CBr-CO$   $CH_3$	$CH_2-C_6H_5$	$C_{15}H_{21}BrN_2O_2$ 341,25	69—70°C	A	Äthanol	N 8,56	N 8,39; 8,41
XXXV	$C_4H_8=C-CO$   $CH_3$	H	$C_8H_{14}N_2O_2$ 170,21	149—150°C trans	C	Methanol	C 56,48 H 8,23	C 56,52; 56,64 H 8,09; 8,33
XXXVI	$C_4H_8=C-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_9H_{16}N_2O_2$ 184,23	79—80°C cis	B	1-Propanol	N 15,21	N 15,11; 15,10
XXXVII	$C_4H_8=C-CO$   $CH_3$	$CH_3$	$C_9H_{16}N_2O_2$ 184,23	76—77°C trans	C	Methanol	C 58,70 H 8,69	C 58,95; 59,17 H 8,84; 8,94
XXXVIII	$C_4H_8=C-CO$   $CH_3$	$CH_2-C_6H_5$	$C_{15}H_{20}N_2O_2$ 260,33	74—75°C trans	C	Methanol	C 69,23 H 7,69	C 69,17; 69,24 H 7,64; 7,67
XXXIX	$C_3H_7-CBr-CO$   $C_2H_5$	H	$C_8H_{15}BrN_2O_2$ 251,23	96—98°C	A	Methanol	N 11,16	N 10,89; 11,01

Tabelle (Fortsetzung)

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Summenformel Mg	Schmp.	Meth.	umkristallisiert aus:	Analysen	
							Ber.	Gef.
XL	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CBr-CO   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 265,30	70—71 °C	A	Methanol	C 40,76 H 6,42	C 40,87; 40,86 H 6,58; 6,47
XLI	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CBr-CO   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 265,30	84 °C <sup>13)</sup>	A	Methanol	C 40,76 H 6,42	C 40,99; 41,03 H 6,73; 6,73
XLII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CBr-CO   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 279,33	68—70 °C	A	Methanol	N 10,04	N 10,27; 10,05
XLIII	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CBr-CO   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 279,33	67—69 °C	A	Äthanol/ Wasser	Br 28,67	Br 28,92; 28,62
XLIV	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CBr-CO   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 293,21	63—65 °C	A	Aceton/ Wasser	N 9,56	N 9,75; 9,71

<sup>13)</sup> J. Amer. chem. Soc. 60, 2923 (1938).



**Methode B****1-(2-Propyl-cis-2-pentenoyl)-3-benzyl-harnstoff (XVI)**

20 g 1-(2-Brom-2-propyl-valeryl)-3-benzyl-harnstoff (XII) wurden mit frisch gefälltem, neutral gewaschenem Silberoxid (aus 13,2 g Silbernitrat und 4,8 g Natriumhydroxyd) in 350 ml i-Propanol 4 Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Es wurde über G 4-Fritte gesaugt und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde aus 110 ml 80proz. Äthanol nach dem Entfärben mit Kohle umkristallisiert. Schmp. 109°C, Ausbeute: 8 g (52% d. Th.).

**2-Propyl-cis-2-pentenoyl-harnstoff (XIII)**

41 g 2-Brom-2-propyl-valeryl-harnstoff (X) wurden mit frisch gefälltem, neutral gewaschenem Silberoxid (aus 35,3 g Silbernitrat und 12,9 g Natriumhydroxyd) in 850 ml i-Propanol 4 Stunden unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Es wurde über G 4-Fritte gesaugt, eingengt und aus 300 ml Methanol umkristallisiert.

Schmp. 192–193°C, Ausbeute: 15 g (52,8% d. Th.).

**Methode C****2-Propyl-trans-2-pentenoyl-harnstoff (XIV)**

25 g 2-Brom-2-propyl-valeryl-harnstoff (X) wurden 6 Stunden in 75 ml Pyridin unter Rückfluß erhitzt, Pyridin wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus 150 ml Methanol umkristallisiert, Schmp. 178°C. Ausbeute: 10,5 g (60% d. Th.).

**2-Butyl-trans-2-hexenoyl-harnstoff (XX)**

20 g 2-Brom-2-butyl-capronyl-harnstoff (XVII) wurden in 100 ml Pyridin 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, Pyridin wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und abgesaugt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 113–114°C, Ausbeute: 9,5 g (65,5% d. Th.).

**1-(2-Propyl-trans-2-pentenoyl)-3-methyl-harnstoff (XV)**

22 g 1-(2-Brom-2-propyl-valeryl)-3-methyl-harnstoff (XI) wurden wie XVII behandelt und aufgearbeitet.

Schmp. 73–74°C. Ausbeute: 8 g (51% d. Th.).

**2-Methyl-trans-crotonyl-harnstoff, Tiglinsäureureid (XXIV)**

20 g 2-Brom-2-methyl-butyryl-harnstoff (XXII) wurden wie XVII behandelt und aufgearbeitet.

Schmp. 172–173°C. Ausbeute: 7,5 g (53% d. Th.).

**Methode D****2-Methyl-trans-crotonyl-harnstoff, Tiglinsäureureid (XXIV)**

14 g Tiglinsäurechlorid wurden mit 14,2 g Harnstoff 2 Stunden bei 50°C gerührt, das erstarrende Produkt wurde mit Wasser versetzt und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Schmp. 172–173°C. Ausbeute: 6,3 g (37,6% d. Th.).

Radebeul 1, VEB Arzneimittelwerk Dresden, Forschungs- und Entwicklungsstelle I.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1965.