

Studien auf dem Gebiet der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation.

XIV. Mitteilung: Über den
N-Methylol-N'-methyl-uron-methyläther.

Von

G. Zigeuner und R. Pitter.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 20. April 1955.)

Monomethylenurone werden durch 2,4-Xylenol unter Sprengung des Uronringes in Oxybenzylcarbamid und Diphenylmethan überführt.

Wie in der vorigen Mitteilung¹ am Beispiel des Dimethylolmethylen-diuron-dimethyläthers gezeigt wurde, werden Verbindungen mit Monomethylen-uron-Struktur durch 2,4-Dimethylphenol in ameisensaurer Lösung unter Sprengung des Uronringes in Oxybenzylcarbamide überführt. Dieser Befund wird durch unsere Beobachtungen über das Verhalten des N-Methylol-N'-methyl-uron-methyläthers I gegenüber 2,4-Xylenol bestätigt.

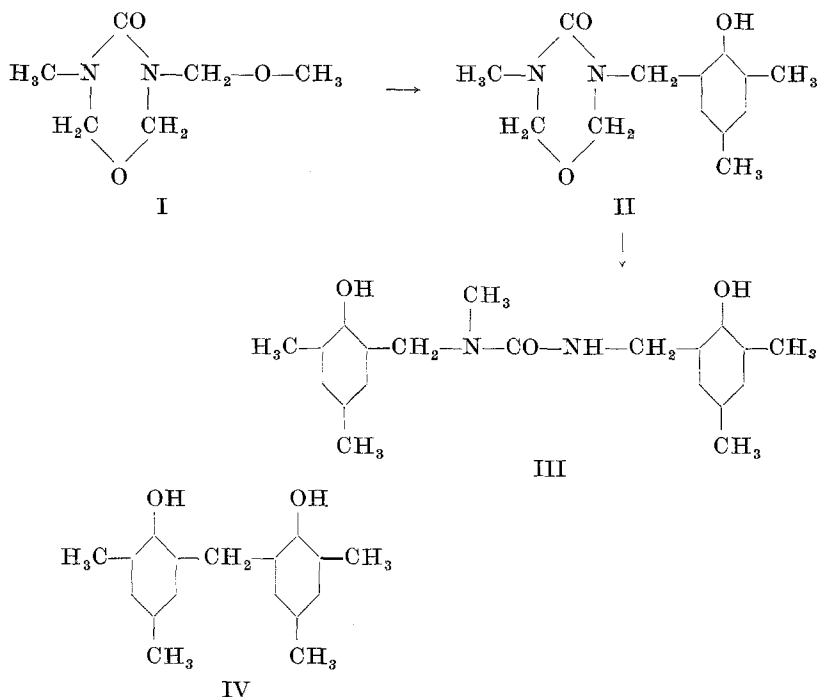
Bei Reaktion des Urons I mit 2,4-Dimethylphenol entstehen das N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid III und das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan IV. Auch hier dürfte primär ein Oxybenzyluron II entstehen, welches jedoch mangels beidseitiger Stabilisierung durch H-Brücken² zu Bisoxymethylcarbamid III und Diphenylmethan IV abgebaut wird.

Die Konstitution von III wurde durch Synthese sichergestellt³. Durch Einwirkung von Methylamin auf das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-

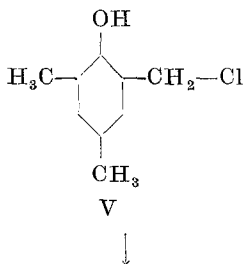
¹ G. Zigeuner, R. Pitter und K. Voglar, XIII. Mitt. d. R., Mh. Chem. 86, 517 (1955).

² Vgl. XIII. Mitt. über die Stabilität des Bisoxymethylurons.

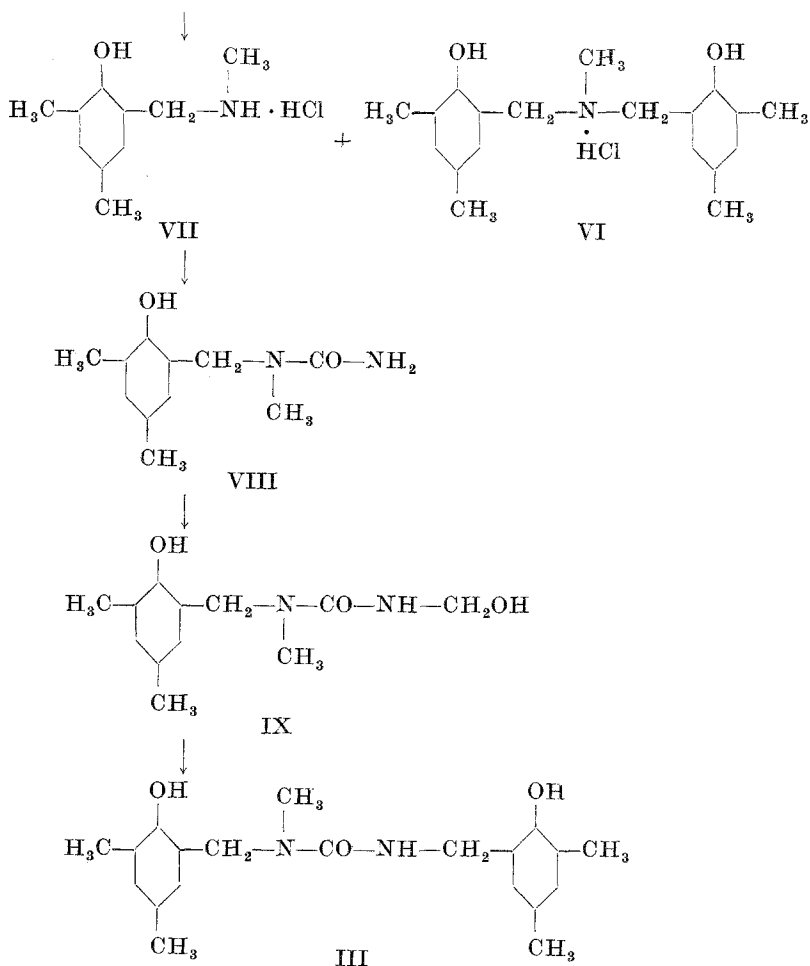
³ Ursprünglich wurde für III die Konstitution eines N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N'-methyl-carbamides für wahrscheinlich gehalten. Vgl. Dissertation K. Voglar, Univ. Graz (1952).



chlorid V konnte neben dem 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzylmethylamin-hydrochlorid VI das 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylmethylamin-hydrochlorid VII erhalten werden, welches mit Carbamid das N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N-methyl-carbamid VIII⁴ ergab. VIII reagierte schließlich mit Formaldehyd (wahrscheinlich über die Methylolverbindung IX) und 2,4-Xylenol zum N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid III.



⁴ Das isomere N-Methyl-N'-2-oxy-3,5-dimethylbenzyl-carbamid entsteht durch Umsetzung des Methylenbismethylharnstoffes mit 2,4-Xylenol; es wurde bereits von *H. v. Euler* und *H. Nyström*, Chem. Zbl. 1942 I, 424, aus dem 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol und Methylharnstoff erhalten, jedoch in seiner Konstitution nicht sichergestellt.



Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: R. Kretz.

1. Umsetzung des Urons I mit 2,4-Xylenol: *N,N'*-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-*N*-methyl-carbamid III und 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan IV.

2 g Uron I wurden mit 8 g 2,4-Dimethylphenol und 20 ccm 80%iger Ameisensäure 1½ Stdn. bei 50° stehen gelassen, wobei sich III in Platten abschied. Nach Filtrieren und Waschen mit Ameisensäure konnten durch Umkristallisieren aus Alkohol Balken vom Schmp. 174° erhalten werden. Ausbeute 3,7 g.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 8,19, Molgew. 342,4. Gef. N 8,35, Molgew. 344.

Aus dem Filtrat nach III wurde IV vom Schmp. 148° isoliert (1,6 g).

2. Synthese des Bisoxylbenzylcarbamids III.

a) 2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-methyl-amin-hydrochlorid VII und 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyl-methyl-amin-hydrochlorid VI: 10 g Oxybenzylchlorid V wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und langsam unter Rühren zu 60 ccm absol. Äther, welcher mit Methylamin gesättigt war, zutropfen gelassen. Hierbei wurde unter Kühlung mit Kältemischung weiter Methylamin eingeleitet. Nach Absaugen von ausgeschiedenem Methylamin-HCl wurde im Vak. eingedunstet, das zurückbleibende Öl mit Äther aufgenommen und durch Einleiten von HCl VI und VII kristallin abgeschieden. Durch Auskochen mit Chloroform wurde VII von VI getrennt. VII wurde durch Umkristallisieren aus Tetrachloräthan in Platten vom Schmp. 204° erhalten (1,1 g).

$C_{10}H_{16}ONCl$. Ber. C 59,55, H 8,00. Gef. C 59,71, H 7,90.

Aus dem Filtrat nach VII wurde VI durch Eindunsten und Umkristallisieren aus Wasser-Salzsäure oder Dioxan isoliert. Ausbeute 4 g, Schmp. 178°. Eisenchloridreaktion: violettrot.

$C_{19}H_{26}O_2NCl$. Ber. C 67,94, H 7,80. Gef. C 67,99, H 7,46.

b) N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N-methyl-carbamid VIII: 4,5 g VII wurden mit 2,7 g Harnstoff in 16 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; nach dem Abkühlen erstarrt der Ansatz kristallin (Blättchen). 2,1 g von VIII wurden abgesaugt und das Filtrat noch 2 Stdn. weiter gekocht, wobei noch 0,5 g VIII erhalten wurden. Umkristallisation aus Benzol. Schmp. 164°.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 63,44, H 7,75. Gef. C 63,68, H 7,70.

c) N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-N-methyl-carbamid III: 2 g VIII wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1,6 ccm 35%igem Formalin 1 Std. bei 50° stehen gelassen, hierauf mit 3,6 g 2,4-Xylenol und 20 ccm 80%iger Ameisensäure versetzt und weitere 2 Stdn. bei 50° kondensiert. Nach Wasserdampfdestillation wurde der krist. Rückstand (3,8 g) mit Alkohol angerieben und aus Alkohol oder Trichloräthylen umkristallisiert. Schmp. 174°. Mischschmp. mit dem unter 1 erhaltenen Produkt III 174°.

$C_{20}H_{26}O_3N_2$. Ber. C 70,15, H 7,65. Gef. C 70,05, H 7,45.

3-N-2-oxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamid.

7,4 g Methylharnstoff wurden in 3,75 ccm 40%igem Formalin gelöst und nach Zusatz von 0,2 g $Ba(OH)_2$ über Nacht stehen gelassen, dann 48 g 2,4-Xylenol und 80 ccm 80%ige Ameisensäure zugegeben und 2 Stdn. bei 50° kondensiert. Hierauf wurde wasserdampfdestilliert (Volumen 1,5 l) und heiß vom öligen Rückstand filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich Nadeln des Oxybenzylcarbamids ab. Der ölige Rückstand wurde mit 50%igem Alkohol ausgekocht, wobei Kristalle von III ungelöst zurückblieben. Ein weiterer Teil von III kristallisiert nach dem Erkalten aus. Er wurde abgetrennt und schließlich durch Abdunsten des Alkohols die Hauptmenge des N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamids gewonnen. Aus Chlorbenzol, Methylenchlorid oder Trichloräthylen fällt die Substanz in Nadeln vom Schmp. 151° an.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 63,44, H 7,75, Molgew. 208,25.

Gef. C 63,70, H 7,50, Molgew. 209.

Das N-2-Oxy-3,5-dimethylbenzyl-N'-methyl-carbamid entsteht auch bei der analog durchgeführten Spaltung des Methylenbismethylharnstoffes neben III.