

IR-Spektren von Isocyanaten und substituierten Harnstoffen

Von

J. Derkosch, K. Schlögl und H. Woidich

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1956)

Es wird über IR-Spektren von Isocyanaten und Harnstoffderivaten berichtet, die im festen Zustand und zum Teil in Lösung aufgenommen wurden. Auf Grund dieser Messungen ergibt sich, daß zwei der untersuchten Verbindungen (I und VIII), bei denen es sich um Imidazolderivate handelt, schon in Lösung eine beachtenswerte Aufspaltung in Imidazol und freies Isocyanat erleiden.

Im Zusammenhang mit einer früheren Arbeit¹ über Imidazo(1,5-c)-tetrahydro-oxopyrimidine (XII, XII a) wurden zur Klärung gewisser Konstitutionsfragen die IR-Spektren dieser und ähnlich gebauter Modellsubstanzen (I, VIII) herangezogen. Diese Modellverbindungen zeigten nun, wie wir bereits auf Grund gewisser Reaktionen, über die früher berichtet wurde¹, vermutet hatten, zufolge ihrer IR-Spektren (vgl. S. 44) schon in inerten Lösungsmitteln Aufspaltung in das Amin (Imidazol) und das freie Isocyanat. Zur Stützung für diese beachtenswerten Befunde und um die konstitutionellen Eigentümlichkeiten für eine solche Spaltung einer O=C—N-Bindung kennenzulernen, haben wir die IR-Spektren der in der Tabelle 1 erwähnten Isocyanate und der daraus abgeleiteten Harnstoffe im festen Zustand und zum Teil in Lösung gemessen. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

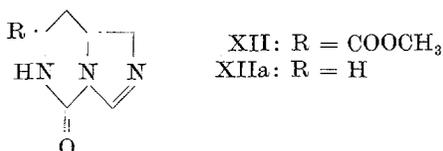
Es wurden die in der ersten Spalte (Tabelle 1) mit XIII bis XV bezeichneten Isocyanate jeweils mit den drei angeführten Aminen bzw. mit Imidazol zu den entsprechenden Harnstoffderivaten (I bis XI) umgesetzt. Die Produkte aus der Reaktion von Phenylisocyanat (XIII) mit Benzylamin und Benzylisocyanat (XIV) mit Anilin sind identisch (III).

¹ K. Schlögl und H. Woidich, Mh. Chem. 87, 679 (1956).

Tabelle 1

Isocyanat	Umgesetzt mit			
	Imidazol	Anilin	Benzylamin	N-Methylanilin
Phenylisocyanat XIII	I	II	III	IV
Benzylisocyanat XIV	V	III	VI	VII
α -Carbäthoxybenzyl-isocyanat (N-Carbonyl-DL-phenyl-glycinäthyl- ester) XV	VIII	IX	X	XI

Wie bereits erwähnt, haben wir auch die beiden oben genannten Verbindungen, nämlich das 5-Oxo-imidazo(1,5-c)tetrahydropyrimidin (XII a) und die 7-Carbomethoxyverbindung (XII) in den Kreis unserer Betrachtungen miteinbezogen:



Das Ergebnis der IR-Untersuchung ist in der Tabelle 2 zusammengefaßt, die Spektren selbst sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

Die H-Valenzschwingung der NH-Gruppe der Harnstoffderivate liegt bei den hier untersuchten Verbindungen im festen Zustand zwischen 3290 und 3370 cm⁻¹. Eine Ausnahme davon macht die Verbindung I, welche zwei Banden bei 3240 und 3190 cm⁻¹ zeigt. Die Verbindung XI, welche bei Zimmertemperatur ein Öl darstellt, zeigt neben einer im üblichen Bereich liegenden NH-Bande von 3320 noch eine zweite bei 3440 cm⁻¹. Die Verbindungen XII und XII a, die im weiteren Sinne auch noch als Harnstoffderivate aufgefaßt werden dürfen, zeigen schließlich NH-Frequenzen bei 3200 cm⁻¹.

Die Verbindungen II und IX zeigen eine Aufspaltung der NH-Frequenzen. Diese könnte in der Substanz IX von einer Verschiedenartigkeit der NH-Bindung herrühren. Für die Substanz II ist aber diese Annahme nicht zu rechtfertigen. Es kann sich dabei (II) aber sehr wohl um eine symmetrische und antisymmetrische NH-Schwingung handeln. Beide Schwingungen wären aus Symmetriegründen im IR-Spektrum erlaubt.

Wie weit die zuletzt geschilderten Annahmen für die beiden Verbindungen II und IX tatsächlich zutreffen, wurde nicht weiter unter-

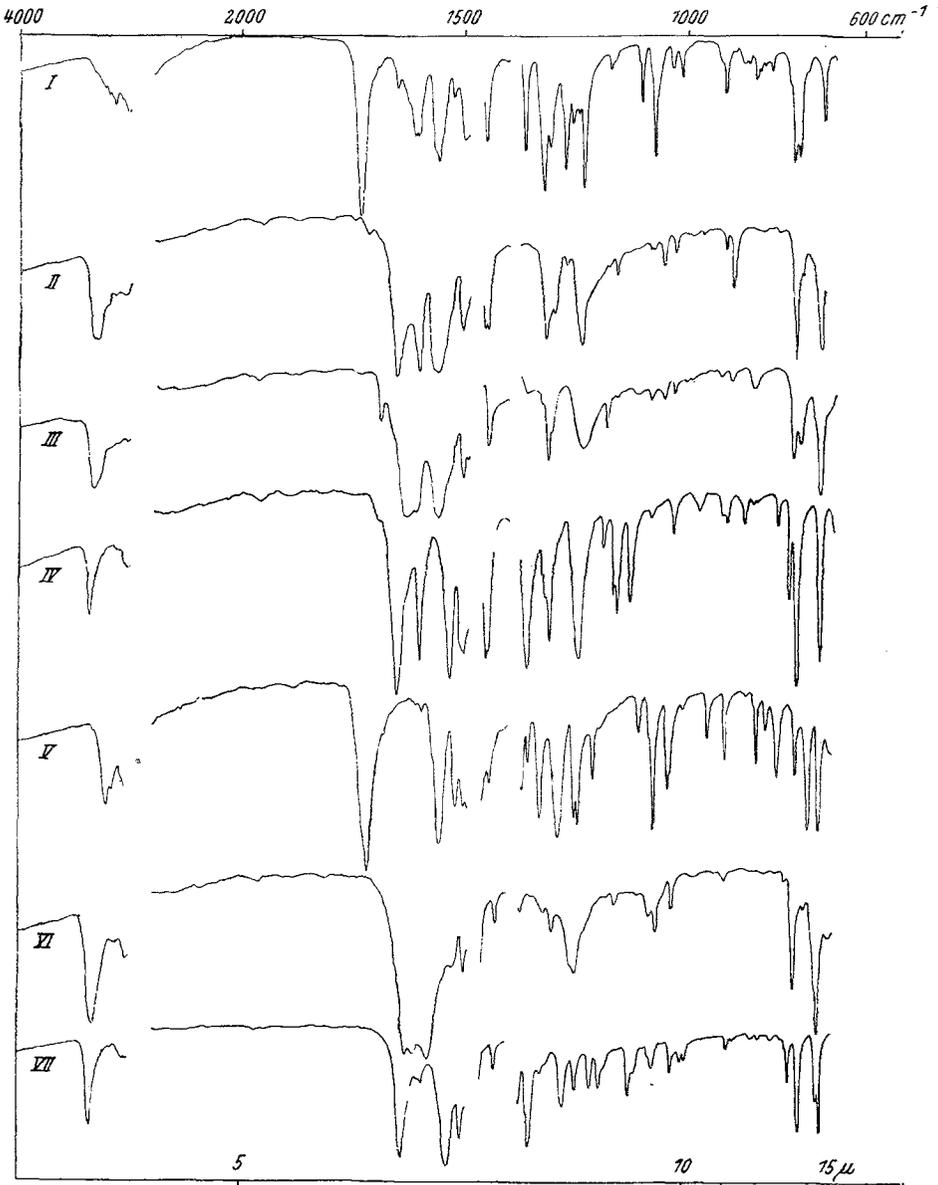


Abb. 1. IR-Spektren der Verbindungen I—VII (siehe Tabelle 1 und 2) in Nujolpaste

sucht. Bei der Verbindung XI hingegen rührt das Auftreten zweier NH-Schwingungen davon her, daß diese im flüssigen Zustand teilweise assoziiert, teilweise entassoziert vorliegt. In Lösung (Tetrachlorkohlen-

Tabelle

Verbindung	Nr.	Zustand	ν -N-H	-N=C=O
$C_6H_5-NH-CO-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} N$	I	fest Nujol fl. CCl_4	3240? 3190	2270
$C_6H_5-NH-CO-NH-C_6H_5$	II	fest Nujol	3340 3300	
$C_6H_5-NH-CO-NH-CH_2C_6H_5$	III	fest Nujol	3320	
$C_6H_5-NH-CO-N(CH_3)C_6H_5$	IV	fest Nujol fl. CCl_4	3370 3450	
$C_6H_5CH_2-NH-CO-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} N$	V	fest Nujol	3220	
$C_6H_5CH_2-NH-CO-NH-CH_2C_6H_5$	VI	fest Nujol	3320	
$C_6H_5CH_2-NH-CO-N(CH_3)C_6H_5$	VII	fest Nujol fl. CCl_4	3360 3460	
$C_6H_5-CH(NH-CO-N \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} N)-COOC_2H_5$	VIII	fest Nujol fl. CCl_4	3290	2260
$C_6H_5-CH(NH-CO-NH-C_6H_5)-COOC_2H_5$	IX	fest Nujol	3360 3320	
$C_6H_5-CH(NH-CO-NH-CH_2C_6H_5)-COOC_2H_5$	X	fest Nujol	3340	
$C_6H_5-CH(NH-CO-N(CH_3)C_6H_5)-COOC_2H_5$	XI	fl. homog. fl. CCl_4	3440 3320 3440	
	XII	fest KBr	3190	
	XIIa	fest KBr	3200	

stoff) verschwindet die niederfrequente Bande, während die andere unverschoben bleibt.

In Lösung werden die NH-Valenzschwingungen — deren Bereich oben zu 3290 bis 3370 cm^{-1} angegeben wurde — auf etwa 3450 cm^{-1} verschoben und entsprechen damit einer Entassoziaton.

Die Verbindungen XII und XII a zeigen im festen Zustand nicht nur eine Bande in der von den bisher behandelten Verbindungen abweichenden Lage bei 3200 cm^{-1} , sondern zusätzlich eine scharfe intensive Bande bei 3110 cm^{-1} , von der es fraglich bleibt, ob sie der NH- oder der CH-Gruppe des Imidazolringes zuzuschreiben ist. Das Imidazol

2

$\nu\text{-C=O}$		$\nu\text{-C=C}_{\text{ar}}$	Amid-II-bande?		$\nu\text{-C-O-C}$	$\delta\text{-CH}_{\text{ar}}$	$\gamma\text{-CH}_{\text{ar}}$
Ester	Amid-I-bande						
	1730 1740	1650	1610 1600 1500	1558 1522		1032	752 699
		1652	1600 1505	1562 (1528)		1028	755 699
	1690	1635	1610 1505	1559 1525		1027	744 699
		1652 1695	1602 1501 1600	1534		1030	750 700
	1718	(1680)	1595 1502	1555 1520		1035?	750 699
		1630	1615 1500	1575 1525		1030	752 699
		1636 1675	1604 1505 1600	1535		1029	740 693
1740 1731		1675		1553 1518	1216	1014	741 698
1748		1642	1610 1600 1500	1559 (1530)	1210	1025	746 698
1733		1633	1610 1501	1576 1531	1210	1029	758 698
1736 1737		1669 1660	1595 1500 1600 1585 1500	(1550)	1177	1025	759 700
1751		1713 1724					

selbst zeigt in Lösung an dieser Stelle zumindest keine annähernd gleich intensive Bande. Auch die Annahme, daß es sich bei diesen beiden Banden (3110 und 3200 cm^{-1}) um die assoziierte und entassoziierte Form handelt, ist auszuschließen, da die höherfrequente Bande breit und diffus ist, die niederfrequente jedoch scharf; bei Annahme eines Assoziationsgleichgewichtes sollte es jedoch umgekehrt sein. Auch die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen von über 150° lassen eigentlich im festen Zustand bei Zimmertemperatur kein Assoziationsgleichgewicht erwarten. Wir möchten annehmen, daß es sich bei den Verbindungen XII und XII a im festen Zustand um eine cis-Assoziation im Sinne von

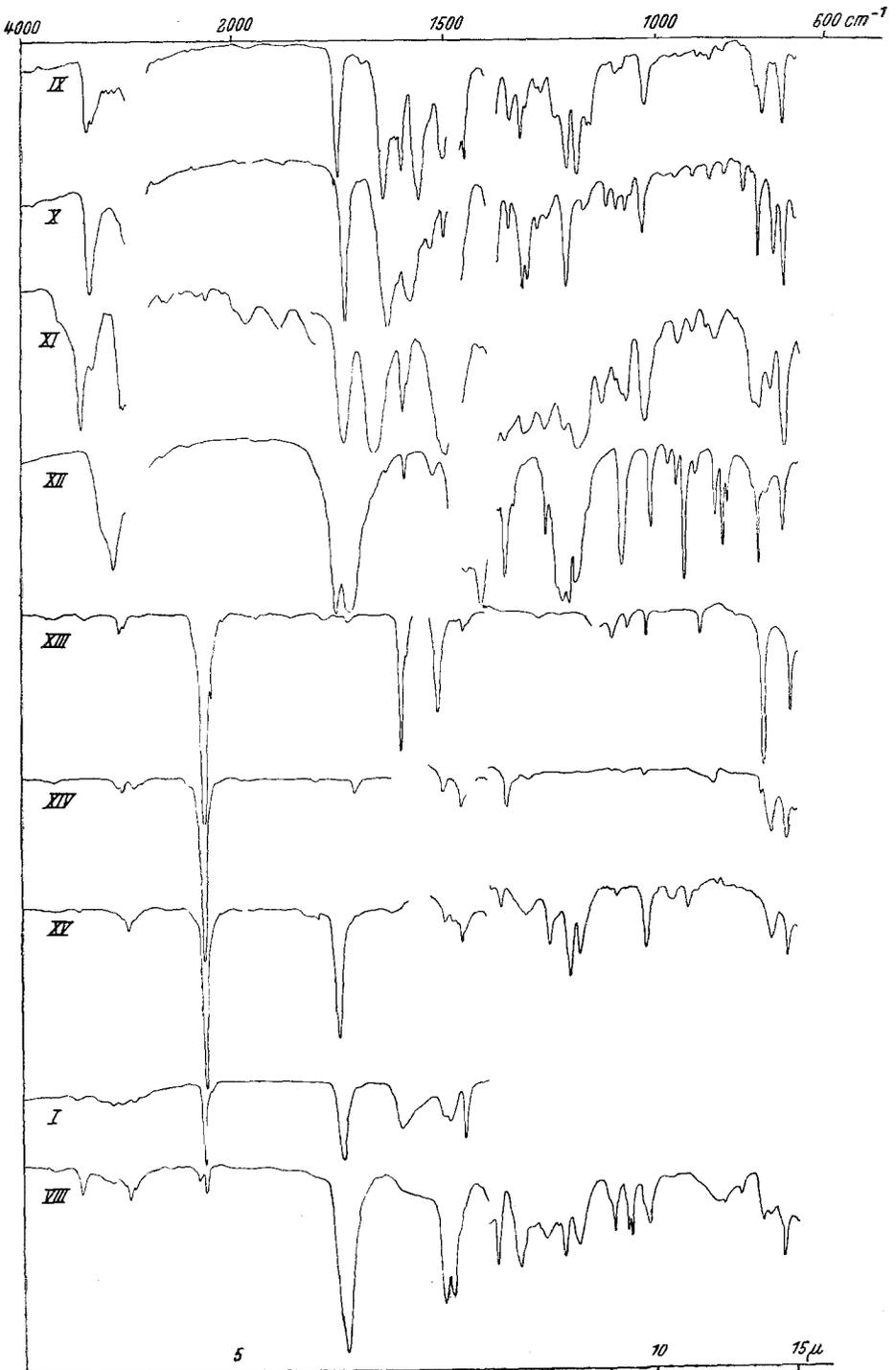
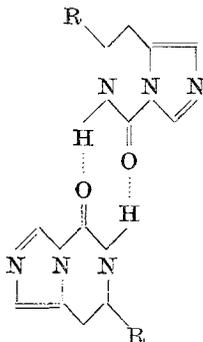


Abb. 2. IR-Spektren der Verbindungen IX—XII (siehe Tabelle 1 und 2) in Nujolpaste, XIII—XV (vgl. Tabelle 1) in CCl_4 sowie von I und VIII (vgl. Tabelle 1 und 2) in CCl_4

Darmon und *Sutherland*² handelt. Eine solche ist durch den starren Einbau der Amidgruppe in den Pyrimidinring gegeben und wäre wie folgt zu formulieren:



Alle hier untersuchten Verbindungen mit der Gruppierung

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \end{array}$$

zeigen bei 1630 bis 1730 cm^{-1} eine intensive Bande, die Amid-I-Bande, welche einer C=O-Gruppe zuzuschreiben ist. *Richards* und *Thompson*³, *Lacher*⁴ sowie *Randall*⁵ u. a. haben bei Amiden darauf hingewiesen, daß elektronenanziehende Substituenten am N die Frequenz der CO-Bindung erhöhen. Diese Annahme fand außerdem in jüngster Zeit durch *Otting*⁶ eine Stütze, der zeigen konnte, daß bei reaktionsfähigen N-Acylverbindungen, wo der N in ein stark elektrophiles, aromatisches System eingebaut ist, die ν -CO-Frequenz zu noch höheren Werten verschoben wird. Ähnliche Zusammenhänge lassen sich auch bei den von uns untersuchten Verbindungen erkennen.

In den Verbindungen II und IV können die einsamen Elektronenpaare beider Stickstoffatome anteilig am mesomeren System des Ringes werden. Dieser stark elektrophile Charakter des Phenylrestes führt zu einer Verschiebung der C=O-Frequenz von zirka 20 cm^{-1} gegenüber jenen Verbindungen, wo keines oder nur eines der Stickstoffatome einen stark elektronegativen Substituenten trägt. Dabei scheint es, wie ein Vergleich der Verbindungen II mit IV und III mit VII zeigt, daß eine zusätzliche Substitution am aktivierten Stickstoffatom durch eine CH_3 -Gruppe nur wenig Einfluß hat. Die Frequenzen der CO-Gruppe

² *S. E. Darmon* und *G. B. B. M. Sutherland*, *Nature* **164**, 440 (1949).

³ *R. E. Richards* und *H. W. Thompson*, *J. Chem. Soc. London* **1947**, 1248.

⁴ *J. R. Lacher*, *G. G. Olson* und *J. D. Parle*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5578 (1952).

⁵ *Randall*, *Fowler*, *Fuson* und *Dangl*, *Infrared Determination of Organic Structures*. New York. 1949.

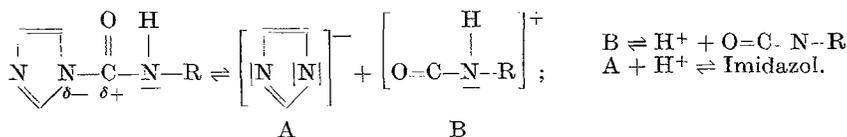
⁶ *W. Otting*, *Chem. Ber.* **89**, 1940 (1956).

werden durch eine solche Substitution nicht verändert. Auffallend ist dabei, daß erst die Substitution an den beiden Stickstoffatomen durch elektrophile Reste zu einer wesentlichen Verschiebung der CO-Frequenz führt. Liegen doch die CO-Frequenzen der Verbindungen III, VI, VII, IX und X im Bereich von 1630 bis 1642 cm^{-1} , obwohl sich die Elektro-negativität der Substituenten in der Reihe der genannten Verbindungen teilweise stark ändert. Erst bei aromatischer Substitution an beiden N-Atomen tritt eine starke Verschiebung auf 1652 cm^{-1} ein.

Die CO-Frequenz der Verbindung XI fällt anscheinend etwas aus dem Rahmen dieser Betrachtungen. Doch stellt diese Verbindung bei Zimmertemperatur ein Öl dar, ist also weniger assoziiert als die übrigen im festen Zustand untersuchten Verbindungen, wofür im übrigen auch die bereits diskutierte Aufspaltung der NH-Frequenz spricht. Die Verschiebung der C=O-Frequenz der Amide beim Übergang vom festen Zustand zur Lösung beträgt zirka 40 cm^{-1} , in Größe und Richtung eine weitere Stütze für den Übergang der assoziierten in die entassozierte Form beim Phasenwechsel. Nimmt man für die Verbindung XI ähnliche Verhältnisse an, so liegt die Frequenz der Amid-I-Bande dieser Verbindung nicht außerhalb des Erwartungsbereiches. Daß bei XI im flüssigen Zustand mindestens eine teilweise Entassoziation eingetreten ist, wird noch weiter durch die Lage dieser Bande gestützt, die allerdings bei 1660 cm^{-1} etwas tief liegt.

Wird jedoch ein Stickstoffatom der Harnstoffgruppierung in ein elektronenanziehendes System direkt eingebaut, so steigt die C=O-Frequenz bis über 1700 cm^{-1} in den Verbindungen I und V und auf immerhin 1675 cm^{-1} in der Verbindung VIII. Zugleich damit tritt auch eine Tendenz zur Aufspaltung der OC—N-Bindung auf. Die C=O-Frequenz dieser Verbindungen steht aber in keinem direkten Zusammenhang mit der Aufspaltungstendenz der OC—N-Bindung.

Für eine solche Aufspaltung wurde im Sinne einer allgemeinen Formulierung von *Staab*⁷ folgender Mechanismus angenommen¹:



Wohl begünstigt der stark elektronegative Charakter des Imidazolringes und die damit verbundene Stabilität des Anions A die Spaltung in A und B; zum völligen Zerfall ist aber weiters auch eine durch Resonanz ermöglichte Stabilität des Kations B erforderlich, die durch geeignete,

⁷ H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927 (1956).

die Resonanzmöglichkeiten fördernde Substituenten (R = Phenyl oder $C_6H_5CHCOOC_2H_5$) erreicht wird.

Im festen Zustand ist nun zufolge der Assoziation über die H-Atome des Stickstoffatoms (intermolekulare H-Brücken) die Protonenbeweglichkeit im Ion B stark eingeschränkt, es kommt lediglich zu einer Polarisierung und damit zu einer Verschiebung der CO-Frequenz nach höheren Lagen (vgl. *Otting*⁶). Erst in Lösung, wo das Proton in B wegen Zurückdrängung der Assoziation freier beweglich wird, kann das Gleichgewicht weiter bis auf Seite des Isocyanates verschoben werden. Daß die Assoziation eine entscheidende Bedeutung besitzt, wird durch den Umstand gestützt, daß thermisch der Zerfall ebenfalls bis zum Isocyanat fortschreitet⁸. Bei unsymmetrisch substituierten Harnstoffen führt nun diese Polarisierung so weit, daß Umamidierung beobachtet werden kann¹, thermisch sogar Aufspaltung bis zum Isocyanat⁹.

Die erwähnte Polarisierung vermindert aber durch die positive Ladung am Carbonyl-Kohlenstoffatom die Tendenz der CO-Bindung zur Aufrichtung derselben, die CO-Gruppe erhält mehr Doppelbindungscharakter und dadurch wird die Frequenz erhöht. Bei den symmetrischen Harnstoffderivaten kann wohl ebenfalls eine Polarisierung der OC—N-Bindung stattfinden, aber es kann kaum zu einer Umamidierung kommen, da beide Seiten der Harnstoffgruppierung völlig gleichberechtigt sind. Ebenso wenig tritt unter normalen Bedingungen eine Aufspaltung der OC—N-Bindung ein. Auch liegen die CO-Frequenzen symmetrisch substituierter aromatischer Harnstoffderivate höher (zirka 1650 cm^{-1}) als jene der fettaromatisch substituierten (benzylsubstituierten).

An dieser Stelle sei auch kurz erwähnt, daß solche unsymmetrisch substituierte Harnstoffderivate teilweise als Herbizide wirksam sind¹⁰. Möglicherweise ist diese Wirksamkeit auf eine solche Umamidierung bzw. Abspaltung von Isocyanaten, welche sicher sofort weiter wirksam sind, zurückzuführen.

Die Resonanzmöglichkeit im Ion B nimmt nun für den Substituenten R in der Reihe R = Phenyl-, Phenyl—CH—COOR, Phenyl—CH₂— ab und damit auch die Tendenz zur Aufspaltung der OC—N-Bindung. Da aber die Polarisierung der OC—N-Bindung in den Molekülen und die Resonanzstabilisation im Ion B keineswegs parallel verlaufen, so ist auch keine direkte Beziehung zwischen der Lage der CO-Frequenz und der Tendenz zur Aufspaltung zu erwarten.

⁸ R. A. Henry und W. M. Dehn, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2297 (1949).

⁹ T. Mukaiyama u. a., Bull. Chem. Soc. Japan 29, 51, 54 (1956); J. Amer. Chem. Soc. 78, 1946 (1956).

¹⁰ A. P. 2728654, 2723192/3, 2726150, 2729677, 2734911; Chem. Zbl. 1956, 9016, 9839, 10105.

Die Amide I, III und V lassen neben einer starken Bande, die der CO-Gruppe zuzuschreiben ist, auch eine schwache Bande (1650 bis 1690 cm^{-1}) erkennen. Der Lage nach dürfte es sich kaum um eine C=C-Frequenz handeln und wir können keine Zuordnung für diese Bande treffen.

Wie bereits berichtet¹ und eingangs erwähnt, zeigt die Verbindung I bereits beim Schmelzen eine Aufspaltung in Phenylisocyanat (und Imidazol). Für die Harnstoffe I und VIII konnte diese Aufspaltung auch bei Zimmertemperatur in CCl_4 - und CHCl_3 -Lösung nachgewiesen werden. Denn, wie Tabelle 2 zeigt, traten bei 2270 (I) bzw. 2260 cm^{-1} (VIII) starke Banden auf, die der Lage nach als Isocyanatbanden ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Schwingung) anzusprechen waren.

Zum Vergleich und als Beweis für diese Zuordnung wurden die reinen Isocyanate aufgenommen, die in CCl_4 -Lösung folgende starke Banden zeigten: XIII: 2210 , 2270 und 2290 (Schwerpunkt bei 2270), XIV: 2270 und XV: 2260 cm^{-1} .

Bei keinem der übrigen untersuchten Harnstoffe (Tabellen 1 und 2) konnte (in Chloroformlösung) eine solche Aufspaltung zum Isocyanat beobachtet werden, was auch im Einklang mit den oben angeführten theoretischen Überlegungen (vgl. S. 42) steht.

Während bei den Verbindungen XIV und XV nur scharfe Einzelbanden auftreten, spaltet die $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Frequenz des Phenylisocyanates (XIII) in drei Banden auf. Um sicher zu sein, daß diese Aufspaltung reell ist, haben wir das Phenylisocyanat auch mit Flußspatoptik aufgenommen. Es dürfte sich bei der Aufspaltung um ein Resonanzphänomen handeln, doch scheint der Einfluß der Konjugation des Phenylrestes im Phenylisocyanat nur gering zu sein, da, abgesehen von der Aufspaltung, der Bandenschwerpunkt bei 2270 cm^{-1} liegt. Eine starke Bande der Isocyanensäure liegt bei 2274 cm^{-1} (Bellamy¹¹).*

Im Bereich von 1600 bis 1500 cm^{-1} tritt bei allen untersuchten Verbindungen eine Reihe mehr oder weniger starker Banden auf, die teils den aromatischen C=C-Schwingungen zuzuordnen sind, teils aber der Amid-II-Bande zugeschrieben werden müssen. Während die Zuordnung der C=C-Schwingungen (1615 bis 1500 cm^{-1}) in der Tabelle 2 noch

¹¹ L. J. Bellamy (W. Brügel), Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution. Darmstadt: Verlag Steinkopff. 1955.

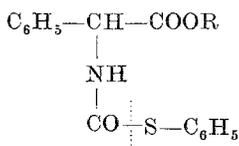
* Nach Abschluß unserer Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit über die IR-Absorption der Isocyanatgruppe von H. Hoyer [(Chem. Ber. 89, 2677 (1956)]. Das von uns angegebene 1. Nebenmaximum bei 2210 cm^{-1} wird darin nicht angeführt. Wir halten es auch für möglich, daß diese Bande in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der Isocyanatgruppe steht, sondern einer Ober- oder Kombinationsschwingung zukommt. Hoyer macht aber auch Resonanzphänomene für die Aufspaltung der Isocyanatfrequenz im Phenylisocyanat wahrscheinlich.

einen hohen Grad von Sicherheit besitzt, ist eine Zuordnung, geschweige denn Deutung der anderen Banden (1576 bis 1518 cm^{-1}) in diesem Gebiet weitaus schwerer zu treffen. In der Tabelle 2 sind bei fast allen Verbindungen für diesen Bereich 2 Banden angeführt. Den Literaturangaben¹¹ zufolge wäre eher die höherfrequente Bande der beiden als Amid-II-Bande anzusprechen. Eine Entscheidung, ob es sich um eine δ -NH-Schwingung, eine δ -C—N-Schwingung oder eine Kombinationschwingung handelt, ist bei dem komplexen Charakter der Spektren nicht möglich. Die prinzipiell denkbare Möglichkeit, beide Banden dieses Gebietes als Amid-II-Bande zu deklarieren, ist recht unwahrscheinlich. Unabhängig davon, welche Schwingungsart man als für die Amid-II-Bande verantwortlich annimmt, tritt manchmal nur eine Bande auf bzw. ist bei den Verbindungen II und VI, also symmetrischen Verbindungen, eine so weite Aufspaltung der Amid-II-Bande schwer zu verstehen. Wir neigen daher auch der Meinung zu, daß die höherfrequente, intensivere Bande der Amid-II-Bande zuzuschreiben ist, ohne einer Deutung der Bande nähertreten zu wollen.

Erwartungsgemäß lassen die Verbindungen VIII bis XI die C—O—C-Schwingung der Estergruppe um 1200 cm^{-1} erkennen. Das Abweichen des Wertes für die Verbindung XI dürfte wieder auf den unterschiedlichen Aggregatzustand zurückzuführen sein.

Der Vollständigkeit halber sind in der Tabelle 2 noch die CH-Deformationschwingungen des Benzolringes angeführt. Besonders die Schwingung um 1030 cm^{-1} liegt innerhalb eines engen Bereiches. Die „out of plane“-Schwingungen der hier durchwegs monosubstituierten Benzolringe ergeben keinerlei neue Gesichtspunkte.

Im Rahmen dieser Arbeit haben wir auch eine Verbindung der Formel



untersucht¹. Die außerordentlich leichte Amidierbarkeit dieser Verbindung im Zusammenhang mit ihrer beschränkten Stabilität ließ die Vermutung auftauchen, daß auch hier eine Aufspaltung der C—S-Bindung und damit Isocyanatbindung in Lösung auftritt. Diese konnte nicht beobachtet werden, offenbar ist die Elektronenaffinität der S-Phenylgruppe zumindest nicht größer als der N-(CH₃)-Phenylgruppe (XI). Die Substanz zeigt bei 1660 cm^{-1} im festen Zustand und bei 1700 cm^{-1} in Lösung die Amid-I-Bande.

Experimenteller Teil

Darstellung der Isocyanate. Phenylisocyanat (XIII) wurde durch Destillation unter Stickstoff gereinigt, Benzylisocyanat (XIV) konnte in fast quantitativer Ausbeute durch Behandeln von Benzylaminhydrochlorid mit Phosgen in Toluol bei 140° und Vakuumdestillation (Sdp.₁₇: 95°) erhalten werden und XV wurde nach *Goldschmidt* und *Wick*¹² dargestellt.

Zur *Darstellung der Harnstoffe* (Tabelle 1) wurden die entsprechenden Isocyanate mit molaren Mengen Anilin, Benzylamin und N-Methylanilin in absol. Benzol umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdampfen des Lösungsmittels — nachdem nach Abklingen der exothermen Reaktion noch 1/2 Std. am Wasserbade erhitzt worden war — und Umkristallisieren des Rückstandes bis zum konstanten Schmp.

Harnstoff: IX¹², X¹; XI: Sdp._{0,01}: 140 bis 150° (Kugelrohr).
C₁₈H₂₀O₃N₂. Ber. N 8,97. Gef. N 8,62.

Die Umsetzung mit Imidazol erfolgte durch Erhitzen mit einem 10%igen Überschuß des Isocyanates ohne Lösungsmittel (1 Std. Wasserbad). Aufgearbeitet wurde durch Verdünnen mit absol. Benzol, wobei I¹ und V sofort kristallisierten, während VIII¹ destilliert und aus Äther umkristallisiert wurde.

V: Schmp. 124 bis 127° (aus Benzol).

C₁₁H₁₁ON₃. Ber. C 65,67, H 5,51. Gef. C 65,77, H 5,64.

Die *IR-Aufnahmen* wurden teils mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer, Modell 112 (mit Flußspatoptik), teils mit einem Doppelstrahler *Perkin-Elmer* 21¹³ (mit Kochsalzoptik) ausgeführt. Die Festkörperaufnahmen wurden nur teilweise in KBr aufgenommen, größtenteils in Nujolpaste, weshalb in den Abbildungen der Bereich der Nujolabsorption nicht gezeichnet wurde.

Dem Vorstand unseres Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, danken wir bestens für wertvolle Hinweise bei der Abfassung des Manuskriptes.

¹² *St. Goldschmidt* und *M. Wick*, Ann. Chem. **575**, 217 (1952).

¹³ Frau Dir. Dr. *Lasch* von der Bundesanstalt für chemische und pharmazeutische Untersuchungen, Wien, haben wir auch an dieser Stelle für die freundliche Erlaubnis zur Benützung eines *Perkin-Elmer*-Spektrometers 21 bestens zu danken.