





Dargestellte Harnstoffderivate

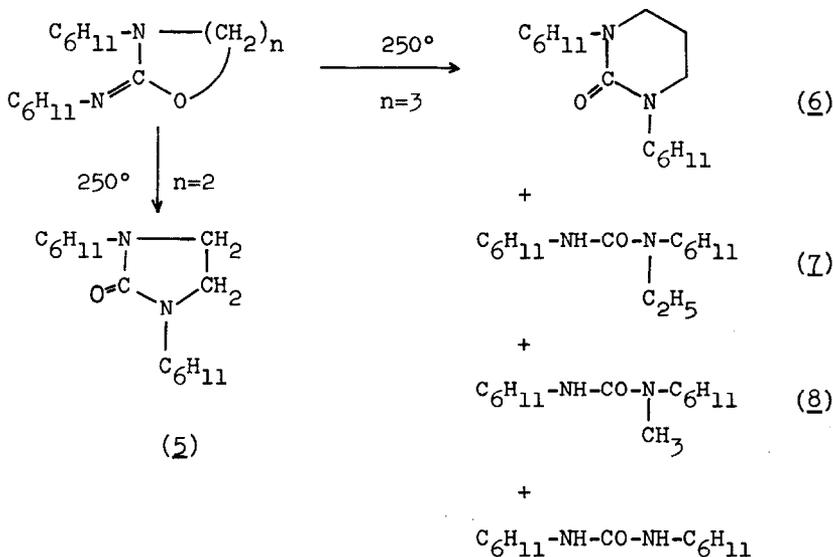
Verbindung <sup>x)</sup>	Reakt. Temp. °C	Bed. Stdn.	Ausb.	Schmp. °C
N-[2-Benzoyloxy-äthyl]- N.N'-dicyclohexylharnstoff ( <u>2a</u> )	80	16	87	101-104 (Benzin)
N-[2-Phenoxy-äthyl]- N.N'-dicyclohexylharnstoff ( <u>3a</u> )	100	20	90	110-111 (Benzin)
N-[3-Benzoyloxypropyl]- N.N'-dicyclohexylharnstoff ( <u>2b</u> )	80	20	91	68-69 (Petroläther)
N-[3-Benzoyloxypropyl]- N.N'-dicyclohexylharnstoff ( <u>3b</u> )	100	24	91	67-69 (Petroläther)
N-[3-(p-Bromphenyl-thio-) propyl]-N.N'-dicyclohexyl- harnstoff ( <u>4b</u> )	80	20	96	100-103 (Benzin)

x) Alle Verbindungen sind durch Elementaranalysen gesichert.

Werden die 1.3-Oxazaverbindungen auf 250° erhitzt, so lagern sie sich in cyclische Harnstoffderivate um. Im NMR-Spektrum erscheint dann nur noch ein Signal für die terminalen CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $\delta_{\underline{2}}$  3.25 bzw.  $\delta_{\underline{6}}$  3.15 ppm, t), und im IR-Spektrum tritt bei 1670 bzw. 1619 cm<sup>-1</sup> die Bande für die Carbonylgruppe auf.

Die O→N-Umlagerung erfolgt im Falle des Oxazolidins 1a glatt; wir isolierten 77 % 1.3-Dicyclohexyl-2-imidazolidon<sup>5)</sup> (5) (Schmp. 93-95°). Beim Tetrahydro-1.3-oxazin (1b) verlief die Umsetzung nicht so einheitlich; neben 35 % 1.3-Dicyclohexyl-tetrahydro-2[1H]pyrimidon (6) [Schmp. 48-51°; C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (264.4) Ber. C 72.68 H 10.67 N 10.60; Gef. C 72.96 H 10.59 N 10.71] erhielten wir eine Vielzahl von Nebenprodukten, von denen wir den N.N'-Dicyclohexylharnstoff (5.6 %), den N-Methyl-N.N'-dicyclohexylharnstoff (8) (3.5 %) [Schmp. 106-109°; C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (238.4) Ber. C 70.54 H 10.99 N 11.75; Gef.

C 70.40 H 10.51 N 11.67] und den N-Äthyl-N'-dicyclohexylharnstoff (1.4 %) (I) [Schmp. 96-97°; C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O (252.4) Ber. C 71.38 H 11.18 N 11.10; Gef. C 70.94 H 10.92 N 11.19] durch Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral) mit Äther/Petroläther abtrennen konnten.



Die hohe Reaktionstemperatur, die Vielzahl der Produkte und die um 1 bis 3 C-Atome verkürzten Kohlenstoffketten lassen einen radikalischen Reaktionsablauf vermuten, bei dem primär die O-CH<sub>2</sub>-Bindung homolytisch gespalten wird.

Wir danken Fräulein Margot Lautenschlager für die Mitarbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1.) E.Schmidt, E.Däbritz und K.Thulke, Liebigs Ann. Chem. 685, 161 (1965).
- 2.) E.Däbritz, Angew. Chem. 78, 483 (1966).
- 3.) E.Vowinkel und P.Gleichenhagen, in Vorbereitung.
- 4.) E.Schmidt und F.Moosmüller, Liebigs Ann. Chem. 597, 235 (1955).
- 5.) A.E.Martell und A.E.Frost, J. Amer. chem. Soc. 72, 1032 (1950).