

dunkel rotbraune Reaktionsgemisch wird unter Rühren mit 50 ccm Wasser versetzt, das die Chromsalze mit grüner Farbe aufnimmt. Der Äther nimmt dabei orangefarbene Farbe an, die Hauptmenge des Kumulens sammelt sich in der Zwischenschicht an. Man saugt ab, wäscht reichlich mit Wasser, Alkohol und etwas Äther. Die Ausbeute an Tetraphenyl-hexapentaen beträgt 4.3 g (93.5 % d. Th.). Die aus Eisessig-Chloroform krystallisierte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 301°.

Dibiphenylen-hexapentaen.

5 g 1.6-Dibiphenylen-hexadiin-(2.4)-diol-(1.6) wurden der eben gegebenen Vorschrift genau entsprechend mit Chromchlorid reduziert. Das in herrlich grün schimmernden, nahezu schwarzen Krystallen abgeschiedene Dibiphenylen-hexapentaen wog nach gründlichem Waschen und Trocknen 4.0 g (89 % d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform lag der Zersetzungspunkt bei 441—442°.

251. Fritz Zetzsche, Hans E. Meyer, Hans Overbeck und Wilhelm Nerger: Einige Carbodiarylimide.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Bern und Berlin.]
(Eingegangen am 22. Juni 1938.)

Die Darstellung der Carbodiimide geht am besten von der Entschwefelung der Thioharnstoffe aus, die nach der Methode von W. Weith¹⁾ durch Umsetzung in siedendem Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd vorgenommen wird: $\text{SC}:(\text{NH}.\text{Aryl})_2 + \text{HgO} \rightarrow \text{HgS} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}(:\text{N}.\text{Aryl})_2$. Das bei dieser Reaktion auftretende Wasser gibt dabei Anlaß zur Bildung von Harnstoff: $\text{C}(:\text{N}.\text{Aryl})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OC}:(\text{NH}.\text{Aryl})_2$, wodurch die Ausbeute an Carbodiimid mehr oder weniger sinkt. R. Rotter²⁾ versuchte, diese Wasserwirkung durch Zusatz von wasserfreiem Calciumchlorid zu vermindern. Wir haben einerseits das Quecksilberoxyd durch Bleioxyd ersetzt, andererseits das Wasser aus dem Reaktionsraum durch Abdestillieren mit einem Teil des Lösungsmittels während der Umsetzung entfernt, wobei zur Beschleunigung des Vorganges in siedendem Toluol gearbeitet wurde. Diese Arbeitsweise erwies sich der von R. Rotter als durchaus gleichwertig. Völlig ließ sich die Harnstoffbildung selbst beim Arbeiten in siedendem Xylol nicht vermeiden. Da sie aus noch nicht geklärten Ursachen stark schwankt, ebenso wie übrigens bei der Arbeitsweise nach Rotter, so ist die Ausbeute an Carbodiimid ebenfalls schwankend und liegt zwischen 50 und 80 %. Es wurden nach beiden Arbeitsweisen das Carbo-diphenyl-, -ditolyl-, -di-*p*-bromphenyl- und -di-*p*-jodphenyl-imid hergestellt.

Die Entschwefelung der basischen Thioharnstoffe, des Di- α -pyridyl- und des Di-*p*-dimethylaminophenyl-thioharnstoffs, ergab nur bei letzterem einen bemerkenswerten Unterschied. Das gebildete Carbodiimid polymerisiert sich leicht bei höheren Temperaturen, im Gegensatz zu den neutralen Carbodiimiden. Als Temperaturgrenze kann nach unseren Beobachtungen etwa 80°

¹⁾ B. 7, 10 [1874].

²⁾ Monatsh. Chem. 47, 355 [1926].

angesehen werden. Es wurden Carbo-di-*p*-dimethylamino-phenylimid erhalten in:

- Benzol (80°) 90% Monomeres, wenig Polymeres, Dauer: 3 Stdn.
- Toluol (110°) 33% Monomeres, 59% Polymeres, Dauer: 1½ Stdn.
- Xylol (140°) 11% Monomeres, 80% Polymeres, Dauer: 1 Stde.

Wurde der Versuch in Benzol auf 6 Stdn. ausgedehnt, so wurden bereits gegen 20% Polymeres erhalten.

Die Polymerisationsfähigkeit der Carbodiarylimide ist recht verschieden. Am leichtesten scheint sich das Carbodi-*p*-jodphenylimid, fast gar nicht das Carbodipyridylimid umzuwandeln. Hauptsächlich ist es auch die Polymerisationsfähigkeit, die die Reindarstellung der Carbodiimide erschwert. Das Carbodiphenyl-, -ditolyl-, -di-*p*-bromphenylimid werden in kleineren Mengen vorteilhaft durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Das Carbo-di-*p*-jod- und das -*p*-dimethylamino-phenylimid sind auch im Hochvakuum nicht destillierbar, ersteres zersetzt sich, letzteres verharzt völlig. Sie können nur durch Krystallisation gereinigt werden. Mit Ausnahme des Carbodipyridylimid polymerisieren sich die besprochenen Carbodiimide gerade in den Lösungsmitteln am leichtesten, aus denen sie am besten umkrystallisierbar sind, nämlich den Alkoholen. Aus diesem Grunde können wir auch die Umsetzung mit Carbonsäuren zu Ureiden in Alkoholen allgemein nicht empfehlen, es sei denn, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei Raumtemperatur groß ist, wie bei den stärkeren Carbonsäuren. Für das Carboditolylimid haben wir bisher kein anderes Umlösungsmittel finden können als Methanol oder Alkohol, da es selbst in Petroläther zu löslich ist. Für das bas. Imid ist neben Aceton peroxydfreier Äther sehr gut brauchbar.

Oberflächenaktive Stoffe wie Entfärbungskohle, Fasertonerde usw. dürfen ebenfalls als Reinigungsmittel besser nicht benutzt werden, da sie die so reaktionsfähigen monomeren Carbodiimide sei es polymerisieren, sei es bei Gegenwart von Wasser in Diarylharnstoffe verwandeln können. Als Beispiel sei hier nur das Verhalten von Carboditolylimid gegen Aktivkohle (Kahlbaum) in Aceton aufgeführt:

- 1) 2 g Carboditolylimid, gelöst in 50 ccm Aceton (reinst, Kahlbaum) wurden nach Zusatz von 0.5 ccm Wasser 12 Stdn. mit 1 g Aktivkohle geschüttelt. Es wurden 0.3 g Ditolylharnstoff und 1.7 g einer klebrigen, harzigen Masse zurückerhalten, die nur wenig monomeres Imid enthielt.
- 2) 4 g Carboditolylimid wurden in 200 ccm Aceton und 1 ccm Wasser gelöst und mit 5 g Aktivkohle 30 Min. im Sieden erhalten. Es wurden 0.4 g Ditolylharnstoff und 3.1 g der harzigen Substanz erhalten.

Von den reinen, krystallisierten Carbodiimiden erwiesen sich bei einer bisher 3-jährigen Beobachtungszeit nur die basischen Imide als unverändert haltbar, die neutralen polymerisieren sich mehr oder weniger schnell. Hierüber sowie über die verschiedenen Polymerisate wird später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

1) Carbo-di-*p*-tolylimid.

40 g Di-*p*-tolyl-thioharnstoff wurden in 300 ccm Toluol in einem mit Rührwerk und absteigendem Kühler versehenen Weithalskolben eingetragten und nach Zugabe von 100 g Bleiglätte zum Sieden erhitzt. Von 60° an begann sich das Bleioxyd dunkel zu färben. Von etwa 100° an ging ein Gemisch von Wasser und Toluol über. Nach etwa 45 Min. ging nur noch

klares Toluol über. Der Kolbeninhalt wurde heiß filtriert, das Bleisulfid mit heißem Toluol nachgewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Aus einem Säbel-Claisen-Kolben gingen nach einem hauptsächlich aus Toluol bestehenden Vorlauf bei 202^o/12 mm 26 g = 73 % d. Th. schwach gelblichen Carbo-ditolylimides über, das rasch strahlig krystallin erstarrte.

Da das Imid in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, mit Ausnahme der Alkohole, muß es aus diesen umkrystallisiert werden, obwohl es sehr leicht polymerisiert wird. Am besten hat sich folgende Arbeitsweise bewährt:

100 g frisch dargestelltes oder nur einen Tag altes Rohimid werden in 400 ccm Methanol rasch durch Erwärmen gelöst und durch einen geheizten Trichter sofort in ein durch Eis gekühltes Gefäß filtriert. Es beginnen sich sogleich derbe, weiße Nadeln abzuscheiden. Nach 1/2 Stde. wird abgesaugt, mit 20 ccm eiskaltem Methanol gewaschen und in breiter Schicht auf dem Tonteller getrocknet. Es werden 83—86 g Carboditolyimid vom Schmp. 56^o erhalten. Aus der Mutterlauge ist weder durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemp. noch durch Verdünnen mit Wasser ein reines Imid zu erhalten. Wird älteres Rohimid verarbeitet, so sinkt die Ausbeute recht erheblich. So ergaben 100 g eines 10 Tage alten Produktes nur 65 g eines schon bei 51^o schmelzenden Präparates, wobei 11 g in Form des unlöslichen β -Polymeren ungelöst blieben. Aus der Mutterlauge wurde ein Harz gewonnen.

Durch Kochen mit Wasser, Behandeln mit Wasserdampf oder durch verd. Wasserstoffperoxydlösung wird das monomere Imid rasch in die harzige Form umgewandelt. Ein Übergang in Ditolylharnstoff findet dabei nur in verschwindendem Maße statt.

2) Carbo-di-*p*-bromphenylimid.

a) *p*-Brom-anilin: 20 g *p*-Brom-acetanilid wurden in 30 ccm 84-proz. Phosphorsäure eingetragen und am Rückflußkühler im Ölbad 1 Stde. auf 135—140^o — Thermometer im Reaktions-Ansatz — erhitzt, wobei das *p*-Bromacetanilid in kurzer Zeit in Lösung ging. Um die beim Erkalten eintretende Ausscheidung von Phosphat zu vermeiden, wurde die Lösung noch warm in Wasser gegossen, deutlich alkalisch gemacht und das *p*-Brom-anilin mit Wasserdampf abgeblasen. Es wurde als schön krystallines, farbloses Produkt vom Schmp. 63—64^o erhalten. Ausb. 94 % d. Th.

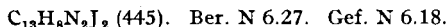
b) Di-*p*-bromphenyl-thioharnstoff: 80 g *p*-Brom-anilin wurden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 50 ccm absol. Alkohol unter Zusatz von 4 g Schwefel 12 Stdn. gekocht oder 1 Monat stehengelassen. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen annähernd 100 %, nur ist das bei Raumtemp. erhaltene Produkt reiner. Schmp. 182—184^o.

c) Carbo-di-*p*-bromphenylimid: 20 g Thioharnstoff, 100 g Bleiglätte wurden in 400 ccm trockenem Toluol, wie beim Carbo-di-tolyimid beschrieben, umgesetzt. Als nach 45 Min. das Toluol klar überging, wurden nochmals 30 g Bleiglätte zugegeben und 15 Min. erhitzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Vakuumdestillation. Das Carbo-di-*p*-bromphenylimid siedet unter 12 mm bei 231—234^o, unter 0.2 mm bei 188^o. Schmp. 70—73^o. Ausb. 50—65 %.

3) Carbo-di-*p*-jod-phenylimid.

a) *p*-Jod-anilin: 37.2 g Anilin und 101.6 g Jod wurden in 110 ccm Alkohol gelöst und 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von 32.4 g Kaliumbicarbonat wurde unter häufigem Umrühren noch weitere 2 Stdn. bei 60° gehalten. Die braune Flüssigkeit wurde nun mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit 80 ccm 20-proz. Natriumbisulfidlösung entfärbt. Nachdem der Alkohol durch Wasserdampf abgeblasen war, wurde alkalisch gemacht und das noch etwas anilinhaltige *p*-Jod-anilin ebenfalls mit Wasserdampf übergetrieben. Zur Trennung vom Anilin wurde die Vorlage mit 80 ccm 84-proz. Phosphorsäure beschickt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das ausgeschiedene phosphorsaure *p*-Jod-anilin abgesaugt, während das Anilinphosphat in Lösung blieb. Aus dem Jodanilinsalz wurde nach Zugabe von 100 ccm 30-proz. Natronlauge die freie Base abgeschieden und wieder mit Wasserdampf abdestilliert. Ausb. 90% d. Th.

b) Carbo-di-*p*-jodphenylimid: 30 g Thioharnstoff wurden in 500 ccm trockenem Toluol mit 120 g Bleiglätte entschwefelt, wie vorstehend beschrieben. Nach 2 Stdn. waren 400 ccm Toluol abdestilliert. Durch 2-maliges Zufügen von je 30 g Bleiglätte und 200 ccm Toluol nach je 1 Stde. wurde die Umsetzung vervollständigt. Das nach dem Abdampfen des Toluols erhaltene Rohprodukt schmolz bei 90°. Ausb. 60—85% d. Th.



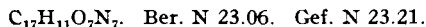
Die Substanz zersetzt sich bei 180° und ist deshalb auch nicht im Hochvakuum destillierbar. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Durch Umlösen erhält man hochschmelzende — wahrscheinlich polymere — Produkte von verschiedenen Schmelzpunkten, so aus Chloroform und Fälen mit Ligroin eine Substanz vom Schmp. 155—160°, aus Chloroform und Fälen mit Tetrachlorkohlenstoff ein Produkt vom Schmp. 140—144°, durch Umlösen aus viel Tetrachlorkohlenstoff kleine farblose Nadeln vom Schmp. 177—180°. Sämtliche Substanzen weisen den N-Gehalt des Monomeren auf. Die erstarrten Schmelzen verflüssigen sich wieder bei 90°. Zur Darstellung der Ureide wurde das bei 90° schmelzende Rohprodukt verwandt, das strahlig krystallin ist.

4) Carbo-di- α -pyridylimid.

Die Entschwefelung des Dipyridylthioharnstoffs erfolgte unter den für den Di-*p*-jodphenyl-thioharnstoff angegebenen Bedingungen. Der nach dem Abdestillieren des Toluols erhaltene Rückstand wurde aus Wasser-Alkohol 1:2 wiederholt umkrystallisiert. Feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 137°. Ausb. 40—60% d. Th.



Pikrat, in siedendem Benzol dargestellt, gelbe, kleinkrystalline, schlecht filtrierbare Substanz vom Zers.-Pkt. 228°.



In schmelzendem Naphthalin liegt die monomolekulare Form vor, während in schmelzendem Benzol teilweise assoziierte Molekeln vorhanden sind:

Naphthalin: 0.2011, 0.1285 g Sbst. in 14.93, 14.93 g Naphthalin; $\Delta = 0.41, 0.22^\circ$.
Ber. Mol.-Gew. 196. Gef. Mol.-Gew. 223, 199.

Benzol: 0.1278, 0.1539 g Sbst. in 19.74, 19.74 g Benzol; $\Delta = 0.108, 0.130^\circ$.
Ber. Mol.-Gew. 196. Gef. Mol.-Gew. 303, 307.

5) Carbo-di-*p*-dimethylamino-phenylimid (bas. Imid).

40 g des Thioharnstoffs wurden in 450 ccm trockenem Benzol mit 200 g Bleiglätte unter zeitweisem Ersatz des abdestillierten Lösungsmittels und kräftigem Turbinieren innerhalb 3 Stdn. entschwefelt. Nach dem Auswaschen des Bleisulfides mit Benzol wurden die Filtrate eingedampft, zuletzt im Vak.; es blieb ein gelbliches krystallines Produkt, das vorteilhaft aus Äther umkrystallisiert wurde. Hierzu wurde das gepulverte Rohimid mit Äther zu einem dünnen Brei verrührt, über Nacht stehengelassen und abfiltriert. In den Äther gingen Nebenprodukte mit rötlich-brauner Farbe. Nun wurde das Imid in einer zur Lösung ausreichenden Menge Äther gelöst. Es blieb wenig eines gelben Schlammes. Bei Raumtemp. lösen sich 3—3.5 g Imid in 100 ccm Äther. Der Äther wurde nun auf etwa 100 ccm eingengt. Es schied sich schwach gelbliche Blättchen aus, die nochmals auf die angegebene Weise behandelt wurden. So wurden zu Blättchen verfilzte gelbstichig weiße Nadeln vom Schmp. 86—88.5° erhalten. Durch systematische Aufarbeitung der anfallenden Mutterlaugen konnte der Verlust an Imid auf wenige Prozente beschränkt werden. Ausb. um 60% d. Th.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, Chloroform, Pyridin, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in sied. Petroläther, mäßig löslich in sied. Ligroin (Sdp. 70—80°), Äther, leicht löslich in sied. Alkoholen, schwer in kalten Alkoholen, polymerisiert sich aber leicht in diesen, reichlich löslich in kaltem Aceton, aus dem sie beim langsamen Verdunsten in großen prächtigen, derben, tafligen Krystallen erhalten wird. Im Licht der Quarzlampe ist sie völlig indifferent, wie auch die andern beschriebenen Carbo-diimide. Durch Mineralsäuren wird sie sofort gelöst unter Bildung der Salze des Di-*p*-dimethylaminophenyl-harnstoffs.

$C_{17}H_{20}N_4$ (280). Ber. N 20.0. Gef. N 19.85.

252. Fritz Zetzsche, Hans E. Meyer, Hans Overbeck und Herbert Lindlar: Die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Bern u. Berlin; vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 11. April 1938.]

(Eingegangen am 22. Juni 1938.)

Nachdem wir eine Erweiterung der Reaktion von Schall durch Einbeziehung halogenierter Diaryl-carbodiimide angestrebt hatten¹⁾, deren Anwendung durch ihr starkes Anhydrierungsvermögen beeinträchtigt war, versuchten wir, basische Carbodiimide heranzuziehen. Ihre Verwendung müßte den Vorteil bieten, daß eine Carbonsäure unmittelbar in eine Base in Form ihres basischen Ureides verwandelt würde. Ferner ließ der Gehalt an polaren Gruppen verhältnismäßig hohe Schmelzpunkte erwarten.

Wir prüften das Carbo-di-*p*-dimethylamino-phenyl-imid, $C[:N.C_6H_4.N.(CH_3)_2]_2$, und das Carbo-di- α -pyridyl-imid, $C[:N.C_5H_4N]_2$. Sie zeigten ganz verschiedenes Verhalten. Das erste setzte sich erwartungs-

¹⁾ B. 71, 1088 [1938].