

**47. Erich Schmidt und Willi Striewsky:
Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide, II. Mitteilung*).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 19. Februar 1940.)

Wir beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften einiger Carbodiimide von der Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{R}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{R}$. In den untersuchten Carbodiimiden ist R durch Methyl, Propyl, Isopropyl, Isohexyl oder Cyclohexyl ersetzt.

Diese Carbodiimide werden in befriedigender Ausbeute mittels Quecksilberoxyd aus Thioharnstoffen bereitet, welche jeweils aus Methylamin, Propylamin, Isopropylamin, Isohexylamin, Cyclohexylamin und dem zugänglichen Methoxymethyl- oder Äthoxymethyl-senföl entstehen.

I.

Methoxymethyl-senföl

wird in einfacherer Weise als nach den Angaben von T. B. Johnson und H. H. Guest¹⁾ folgendermaßen dargestellt:

Unter Verwendung eines Rundkolbens mit eingeschliffenem Kühler, der ein Chlorcalciumrohr trägt, werden 280 g (1.16 Mol) fein gepulvertes, im Vakuumexsiccator über Natriumhydroxyd getrocknetes, reines Kaliumrhodanid mit einer Lösung von 200 g (1 Mol) Monochlordimethyläther in 450 ccm über Natriumdraht getrocknetem Petroläther vom Sdp. 30—50° übergossen. Das warme Reaktionsgemisch wird unter öfterem Umschütteln etwa 60 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Alsdann wird die gelblich gefärbte Lösung von dem gelben Bodenkörper abfiltriert, welcher mit getrocknetem Petroläther gewaschen und mit diesem Lösungsmittel im Extraktor nach Soxhlet etwa 2 Stdn. behandelt wird. Unter Verwendung einer Widmer-Spirale²⁾ wird der Petroläther aus den vereinigten Lösungen des Senföls bei Wasserbad-Temperatur abdestilliert, sodann wird die rotgefärbte Flüssigkeit über dem Drahtnetz erhitzt und ein Destillat bis 135°, dem ungefähren Siedepunkt des Senföls bei gewöhnlichem Druck, abgetrennt.

Beim Erhitzen des verbliebenen Öls unter 10 mm Druck erhält man ein wenig Vorlauf, im Kolben einen rotbraunen Rückstand und 228 g Methoxymethyl-senföl, welche innerhalb 33.5—43° (F. i. D., Ölbad-Temp. 50—75°) in eiskühlte Vorlagen destillierten.

Bei nochmaliger Destillation siedet die Hauptmenge des Methoxymethyl-senföls als farblose Verbindung bei 33.5—35.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 50—55°).

Neben etwas Nachlauf beträgt die Ausbeute an reinem Senföl 224 g (87% d. Th.). Bei jeder Destillation, auch von reinem Senföl, verbleibt ein Rückstand; daher beobachtet man stets einen Nachlauf. Dieser, erneut destilliert, gibt das reine Senföl vom angegebenen Siedepunkt und abermals Nachlauf sowie Rückstand. Das Methoxymethyl-senföl ist nach längerem Aufbewahren gelb bis rot gefärbt, wird aber nach der Destillation unter 10 mm Druck als reine farblose Verbindung erhalten.

*) I. Mittel.: E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. **71**, 1933 [1938].

1) Amer. chem. Journ. **41**, 340 [1909].

2) G. Widmer, Helv. chim. Acta **7**, 59 [1924].

Äthoxymethyl-senföl

wird unter Beachtung unserer Angaben für die Darstellung des Methoxymethyl-senföls bereit³⁾.

Das Reaktionsgemisch von 270 g (1.2 Mol.) Kaliumrhodanid und 218 g (1 Mol.) Chlormethyl-äthyl-äther in 450 ccm Petroläther wird unter häufigem Umschütteln etwa 60 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abfiltrieren und Extrahieren des Bodenkörpers wird unter Verwendung einer Widmer-Spirale²⁾ der Petroläther bei Wasserbad-Temperatur abdestilliert, alsdann wird die rotgefärbte Flüssigkeit über dem Drahtnetz erhitzt, und ein Destillat bis 155° abgetrennt. Beim Erhitzen des verbliebenen Öls unter 10 mm Druck erhält man wenig Vorlauf, im Kolben einen rotbraunen Rückstand und 213 g Äthoxymethyl-senföl, welche innerhalb 46—56° (F. i. D., Ölbad-Temp. 64—100°) in eisgekühlte Vorlagen destillierten.

Bei nochmaliger Destillation siedet die Hauptmenge des Äthoxymethyl-senföls (189 g) als farblose Flüssigkeit bei 46—48°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 65—70°) neben einem Nachlauf und wenig Rückstand.

Der Vorlauf der ersten und der Nachlauf der zweiten Destillation werden vereinigt und auf dem Drahtnetz unter Verwendung einer Widmer-Spirale²⁾ in zuvor angegebener Weise behandelt. Der Rückstand, unter 10 mm Druck destilliert, ergibt noch 14 g Senföl vom angegebenen Siedepunkt neben etwas Nachlauf sowie Rückstand. Die Ausbeute an reinem Senföl beträgt somit 203 g (75% d. Th.).

Das Äthoxymethyl-senföl ist nach längerem Aufbewahren gelb bis rot gefärbt, wird aber nach der Destillation unter 10 mm Druck als reine, farblose Verbindung erhalten.

II.

Methyl-[methoxymethyl]-carbodiimid:

Unter Beachtung unserer früheren Angaben⁴⁾ werden 10 g fein zeriebener N-Methyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff und 180 ccm über Natriumdraht getrockneter Äther mit 35 g Quecksilberoxyd geschüttelt. Wenn nach 1/2 Stde. Thioharnstoff im Reaktionsgemisch noch nachweisbar⁵⁾ ist, wird dieses nach Zugabe von 5 g Quecksilberoxyd 10 Min. behandelt. Eine bisweilen nicht vollständige Umsetzung des Thioharnstoffes ist nach erneutem Schütteln mit einigen g Quecksilberoxyd alsbald beendet. Hierauf wird der Bodenkörper abgesaugt und mit getrocknetem Petroläther 3-mal gewaschen; die vereinigten Filtrate werden über frisch geglühtem Natriumsulfat unter öfterem Schütteln etwa 1/2 Stde. aufbewahrt. Nach dem Abdestillieren des filtrierten Äther-Petroläther-Gemisches unter vermindertem Druck destilliert das farblose Carbodiimid unter 10 mm innerhalb weniger Grade bis auf einen beträchtlichen Rückstand.

Ausb. 3.9 g (52% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Methyl-[methoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei 35.5—36.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 56°).

³⁾ Vergl. T. B. Johnson u. H. H. Guest, Amer. chem. Journ. 41, 341 [1909].

⁴⁾ B. 71, 1933 usw. [1938].

⁵⁾ B. 71, 1934 Anm. 9 [1938].

24.89 mg Sbst.: 43.73 mg CO₂, 17.65 mg H₂O. — 23.36 mg Sbst.: 13.89 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃⁶⁾.

C₄H₈ON₂. Ber. C 47.98, H 8.05, CH₃O 31.00. Gef. C 47.95, H 7.93, CH₃O 30.76.

Das Methyl-[methoxymethyl]-carbodiimid bläut nach etwa 2-wöchigem Aufbewahren angefeuchtetes Lakmuspapier, wird dickflüssig, trübe und erstarrt hierauf nach einigen Tagen. Diese feste Substanz gibt, im Vak. erhitzt, kein Carbodiimid.

Der N-Methyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff, welcher für die Darstellung des Carbodiimides dient, wird folgendermaßen bereitet:

Ein langsamer Strom von getrocknetem gasförmigem Methylamin wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 40 g reinem Methoxymethyl-senföl in 120 ccm über Natriumdraht getrocknetem Äther eingeleitet.

Die hinreichende Menge Methylamin wird unter Verwendung eines Destillationskolbens durch Zutropfen einer konz. wäbr. Lösung von 30—33 g Methylamin-hydrochlorid auf festes Kaliumhydroxyd erhalten; das gleichmäßig zu entwickelnde Methylamin läßt man nach dem Trocknen mittels festen Kaliumhydroxyds auf das Senföl einwirken. Wenn der Geruch nach Methylamin an einem Glasstab haftet, der zuvor in die äther. Lösung eingetaucht war, wird das Reaktionsgemisch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, um nicht verbrauchtes Methylamin zu entfernen.

Der Thioharnstoff wird nach mehrstündigem Aufbewahren in Eiswasser abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 48.1 g (92% d. Th.). Die Verbindung wird aus 70 ccm über Natriumdraht getrocknetem Benzol umkrystallisiert; beim Abkühlen der Lösung vermeidet man durch häufiges Umrühren die Abscheidung einer harten, zusammenhängenden Krystallmasse. Der abgesaugte Thioharnstoff ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und mit Petroläther analysenrein. Schmp. 76—77°.

24.40 mg Sbst.: 32.27 mg CO₂, 16.04 mg H₂O. — 21.49 mg Sbst.: 9.54 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃⁶⁾.

C₄H₁₀ON₂S. Ber. C 35.80, H 7.51, CH₃O 23.13. Gef. C 36.09, H 7.36, CH₃O 22.96.

Gemäß der Vorschrift für die Darstellung des Methyl-[methoxymethyl]-carbodiimides werden die folgenden Carbodiimide bereitet.

Methyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid.

Nach 1/2-stdg. Einwirkung von 63 g Quecksilberoxyd auf 20 g N-Methyl-N'-[äthoxymethyl]-thioharnstoff in 340 ccm Äther gibt man 10 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das noch 20 Min. geschüttelt wird. Nach der Destillation erhält man neben einem beträchtlichen Rückstand 8.8 g farbloses Carbodiimid (57% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Methyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei 46—47°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 60—64°).

30.77 mg Sbst.: 59.42 mg CO₂, 23.90 mg H₂O.

C₆H₁₀ON₂. Ber. C 52.61, H 8.83. Gef. C 52.70, H 8.69.

Das Methyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid reagiert nach etwa 2—3 Wochen basisch, wird dickflüssig, trübe und erstarrt hierauf nach einigen Tagen.

⁶⁾ F. Vieböck u. A. Schwappach, B. **63**, 2818 [1930].

Der *N*-Methyl-*N'*-[äthoxymethyl]-thioharnstoff wird in der gleichen Weise wie die Methoxymethyl-Verbindung bereitet. Nach dem Einleiten von Methylamin aus 22 g Methylamin-hydrochlorid in die gekühlte Lösung von 35 g Äthoxymethyl-senföl in 100 ccm Äther erhält man 40.4 g (91% d. Th.) Thioharnstoff. Die Verbindung wird in 25 ccm getrocknetem Aceton gelöst; zur heißen Lösung wird getrockneter Petroläther bis zur beginnenden Krystallisation des Thioharnstoffes gegeben, der nach dem Waschen mit kaltem Äther analysenrein ist. Schmp. 83—84°.

28.15 mg Sbst.: 42.29 mg CO₂, 19.99 mg H₂O.

C₅H₁₂ON₂S. Ber. C 40.51, H 8.16. Gef. C 41.00, H 7.95.

n-Propyl-[methoxymethyl]-carbodiimid.

20 g *N*-*n*-Propyl-*N'*-[methoxymethyl]-thioharnstoff werden in 310 ccm Äther mit 53 g Quecksilberoxyd 35 Min. geschüttelt. Nach der Destillation erhält man 13.9 g farbloses Carbodiimid (88% d. Th.).

Bei nochmaliger Destillation siedet das *n*-Propyl-[methoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei 61.5—62.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 85°).

45.13 mg Sbst.: 92.85 mg CO₂, 37.40 mg H₂O. — 21.82 mg Sbst.: 10.14 ccm *n*/₁₀-Na₂S₂O₃⁶). — 0.1771 g Sbst.: 0.3222 g AgJ.

C₆H₁₂ON₂. Ber. C 56.22, H 9.44, CH₃O 24.21. Gef. C 56.14, H 9.27, CH₃O 24.04, 24.05.

Das *n*-Propyl-[methoxymethyl]-carbodiimid ist nach 3 Wochen schwach gelb gefärbt, scheidet dann zunehmende Mengen von Bodenkörper ab und ist nach 7—8 Wochen erstarrt.

Der *N*-*n*-Propyl-*N'*-[methoxymethyl]-thioharnstoff wird folgendermaßen dargestellt: Die Lösung von 12 g (1.05 Mol) über Kalium destilliertem *n*-Propylamin in 35 ccm über Natriumdraht getrocknetem Äther wird in die gekühlte Lösung von 20 g (1 Mol) Methoxymethyl-senföl in 70 ccm getrocknetem Äther getropft. Die Ausbeute an Thioharnstoff beträgt 29.6 g (94% d. Th.). Die Verbindung wird aus 50 ccm getrocknetem Benzol umkrystallisiert; der abgesaugte Thioharnstoff ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und mit Petroläther analysenrein. Schmp. 58.5—59.5°.

32.04 mg Sbst.: 52.41 mg CO₂, 24.58 mg H₂O. — 28.00 mg Sbst.: 10.21 ccm *n*/₁₀-Na₂S₂O₃⁶).

C₆H₁₄ON₂S. Ber. C 44.41, H 8.70, CH₃O 19.13. Gef. C 44.64, H 8.58, CH₃O 18.85.

Isopropyl-[methoxymethyl]-carbodiimid.

20 g *N*-Isopropyl-*N'*-[methoxymethyl]-thioharnstoff werden in 300 ccm Äther mit 53 g Quecksilberoxyd 1/2 Stde. geschüttelt. Nach der Destillation erhält man 13.2 g farbloses Carbodiimid (84% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Isopropyl-[methoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei 52—53°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 75°).

28.54 mg Sbst.: 58.65 mg CO₂, 23.77 mg H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 0.3018 g AgJ.

C₆H₁₂ON₂. Ber. C 56.22, H 9.44, CH₃O 24.21. Gef. C 56.08, H 9.32, CH₃O 24.25.

Das Isopropyl-[methoxymethyl]-carbodiimid wird nach etwa 3 Wochen trübe und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 5 Wochen etwa 5% des aufbewahrten Carbodiimides beträgt.

Die Destillation der gelagerten Verbindung ergibt neben basisch reagierendem Rückstand neutrales Isopropyl-[methoxymethyl]-carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Siedepunkt aufweist.

Der N-Isopropyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff wird folgendermaßen dargestellt: Die Lösung von 9 g (1.05 Mol) über Kalium destilliertem Isopropylamin in 35 ccm getrocknetem Äther wird in die eiskühlte Lösung von 15 g (1 Mol) Methoxymethyl-senföl getropft. Die Ausbeute an Thioharnstoff, der meistens in Nadeln krystallisiert, beträgt 22.3 g (95% d. Th.). Die Verbindung wird aus 50 ccm getrocknetem Benzol umkrystallisiert; wir empfehlen die Lösung mit nadelförmigen Krystallen zu impfen, um den einheitlich in Nadeln krystallisierenden Thioharnstoff zu erhalten. Dieser ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und mit Petroläther analysenrein. Schmp. 80.5—81.5°.

28.23 mg Sbst.: 46.26 mg CO₂, 21.46 mg H₂O. — 0.1840 g Sbst.: 0.2700 g AgJ.
C₆H₁₄ON₂S. Ber. C 44.41, H 8.70, CH₃O 19.13. Gef. C 44.72, H 8.51, CH₃O 19.39.

Der Thioharnstoff krystallisiert auch in Tafeln, indes nicht so häufig wie in Nadeln. Man erhält die tafelförmigen Krystalle des Thioharnstoffes, sobald bei der zuvor beschriebenen Einwirkung des Amins auf das Senföl die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstab frühzeitig veranlaßt wird.

Die gleichen Krystalle des Thioharnstoffes werden auch beobachtet, wenn eine schnell abgekühlte, zuvor heiß gesättigte, benzolische Lösung des Thioharnstoffes mit den tafelförmigen Krystallen geimpft wird. Um zu vermeiden, daß neben den Tafeln auch Nadeln des Thioharnstoffes entstehen, wird die Verbindung, bevor deren Krystallisation beendet ist, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Der tafelförmig krystallisierte N-Isopropyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff schmilzt, schnell erhitzt, bei 73—75°; bei langsamem Erhitzen sintert die Verbindung bei 73—75° und ist bei 80—81° geschmolzen.

Isopropyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid.

Nach 1-stdg. Einwirkung von 50 g Quecksilberoxyd auf 20 g N-Isopropyl-N'-[äthoxymethyl]-thioharnstoff in 290 ccm Äther gibt man 10 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das noch ¼ Stde. geschüttelt wird. Nach der Destillation erhält man 13.8 g farbloses Carbodiimid (85% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Isopropyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei 62.5—63.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 80°).

24.22 mg Sbst.: 52.48 mg CO₂, 21.32 mg H₂O. — 0.1434 g Sbst.: 0.2334 g AgJ.
C₇H₁₄ON₂. Ber. C 59.12, H 9.93, C₂H₅O 31.69. Gef. C 59.13, H 9.85, C₂H₅O 31.24.

Das Isopropyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid wird nach etwa 3—5 Wochen trübe und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 6 Monaten etwa 22% des aufbewahrten Carbodiimides beträgt. Die Destillation der gelagerten Verbindung ergibt neben basisch reagierendem Rückstand neutrales Isopropyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Siedepunkt aufweist.

Der N-Isopropyl-N'-[äthoxymethyl]-thioharnstoff wird folgendermaßen dargestellt: Die Lösung von 10.5 g (1.04 Mol) über Kalium

destilliertem Isopropylamin in 50 ccm über Natriumdraht getrocknetem Äther wird in die gekühlte Lösung von 20 g (1 Mol) Äthoxymethyl-senföl in 80 ccm getrocknetem Äther getropft. Die Ausbeute an Thioharnstoff beträgt 27.7 g (92% d. Th.). Die Verbindung wird in 35 ccm getrocknetem Benzol gelöst; aus der allmählich erkaltenden Lösung krystallisiert der Thioharnstoff in prächtigen großen Tafeln und ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Petroläther analysenrein. Schmp. 77—78°.

24.87 mg Sbst.: 43.73 mg CO₂, 20.11 mg H₂O. — 0.1496 g Sbst.: 0.2011 g AgJ.
C₇H₁₆ON₂S. Ber. C 47.69, H 9.15, C₂H₅O 25.56. Gef. C 47.98, H 9.05, C₂H₅O 25.80.

Isohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid.

20 g N-Isohexyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff werden in 250 ccm Äther mit 40 g Quecksilberoxyd $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt. Nach der Destillation erhält man 14.5 g farbloses Carbodiimid (87% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Isohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei 97—98°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 120°).

27.98 mg Sbst.: 64.73 mg CO₂, 25.95 mg H₂O. — 28.88 mg Sbst.: 10.01 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃⁶).

C₉H₁₈ON₂. Ber. C 63.49, H 10.66, CH₃O 18.23. Gef. C 63.13, H 10.38, CH₃O 17.93.

Das Isohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid wird nach 3—5 Wochen gelb, nach 2 Monaten trübe, scheidet dann einen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 3 Monaten etwa 56% des aufbewahrten Carbodiimides beträgt, und ist nach längerem Aufbewahren erstarrt.

Der N-Isohexyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff wird folgendermaßen dargestellt: Die Lösung von 20.5 g (1.05 Mol) Isohexylamin in 25 ccm über Natriumdraht getrocknetem Äther wird in die gekühlte Lösung von 20 g (1 Mol) Methoxymethyl-senföl in 25 ccm getrocknetem Äther getropft. Hierauf wird aus einem kleinen Teil der klaren äther. Lösung durch getrockneten Petroläther der Thioharnstoff als Sirup gefällt; nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit krystallisiert der Thioharnstoff in einer Kältemischung beim Reiben mit einem Glasstab bisweilen erst nach längerer Zeit. Mit diesen Krystallen wird die gut gekühlte äther. Lösung geimpft. Der Thioharnstoff krystallisiert alsbald in verfilzten Nadeln und wird nach mehrstündigem Aufbewahren in einer Kältemischung schnell abgesaugt, mit gekühltem getrocknetem Petroläther gewaschen und sogleich über Schwefelsäure, festem Kaliumhydroxyd sowie Schnitzeln von Paraffin getrocknet. Aus der Mutterlauge erhält man nach Verdunsten eines Teiles des Äthers, nach Zugabe von Petroläther, beim Kühlen der Lösung und nach Impfen eine zweite Krystallisation. Die Ausbeute an Thioharnstoff beträgt 36 g (91% d. Th.). Die Verbindung wird zum Umkrystallisieren in 40—50 ccm getrocknetem Äther gelöst; hierauf wird getrockneter Petroläther bis zur beginnenden Fällung des Thioharnstoffes zugegeben; alsdann wird die Lösung geimpft und in einer Kältemischung gekühlt. Der Thioharnstoff ist nach dem Waschen und Trocknen in der zuvor angegebenen Weise analysenrein. Schmp. 35.5—37°.

20.82 mg Sbst.: 40.60 mg CO₂, 18.27 mg H₂O. — 22.92 mg Sbst.: 6.65 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃⁶).

C₉H₂₀ON₂S. Ber. C 52.90, H 9.87, CH₃O 15.19. Gef. C 53.22, H 9.82, CH₃O 15.01.

Cyclohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid⁷⁾.

Nach $4\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln von 20 g N-Cyclohexyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff mit 25 g Quecksilberoxyd in 250 ccm Benzol gibt man 15 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das 4 Stdn. erneut geschüttelt wird. Hierauf läßt man noch 8 g Quecksilberoxyd $13\frac{1}{2}$ Stdn. einwirken. Nach der Destillation erhält man 14.6 g farbloses Carbodiimid (88% d. Th.). Bei nochmaliger Destillation siedet das Cyclohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei $109-110^{\circ}/10$ mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 135°).

30.27 mg Sbst.: 71.53 mg CO_2 , 25.27 mg H_2O . — 0.2667 g Sbst.: 0.3724 g AgJ.
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Ber. C 64.25, H 9.59, CH_3O 18.45. Gef. C 64.49, H 9.34, CH_3O 18.46.

Das Cyclohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid wird nach etwa 5 Wochen trübe und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach $6\frac{1}{2}$ Monaten etwa 23% des aufbewahrten Carbodiimides beträgt. Die Destillation der gelagerten Verbindung ergibt neben basisch reagierendem Rückstand neutrales Cyclohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Siedepunkt aufweist.

Der N-Cyclohexyl-N'-[methoxymethyl]-thioharnstoff wird folgendermaßen dargestellt: Die Lösung von 20.5 g (1.07 Mol) Cyclohexylamin in 50 ccm über Natriumdraht getrocknetem Äther wird in die gekühlte Lösung von 20 g (1 Mol) Methoxymethyl-senföl in 80 ccm getrocknetem Äther getropft. Die Ausbeute an Thioharnstoff beträgt 38 g (97% d. Th.). Die Verbindung wird aus 60–70 ccm getrocknetem Benzol umkrystallisiert und ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Petroläther analysenrein. Schmp. $103-104^{\circ}$.

26.78 mg Sbst.: 52.57 mg CO_2 , 21.69 mg H_2O . — 0.2023 g Sbst.: 0.2366 g AgJ.
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{S}$. Ber. C 53.43, H 8.97, CH_3O 15.34. Gef. C 53.57, H 9.06, CH_3O 15.46.

Cyclohexyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid.

Nach 4-stdg. Schütteln von 20 g N-Cyclohexyl-N'-[äthoxymethyl]-thioharnstoff mit 40 g Quecksilberoxyd in 230 ccm Benzol gibt man 7 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das 15 Stdn. erneut geschüttelt wird. Hierauf läßt man noch 3 g Quecksilberoxyd 1 Stde. einwirken. Nach der Destillation erhält man 15 g farbloses Carbodiimid (89% d. Th.).

Bei nochmaliger Destillation siedet das Cyclohexyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid analysenrein bei $117.5-118.5^{\circ}/10$ mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 140°).

30.39 mg Sbst.: 73.71 mg CO_2 , 26.65 mg H_2O . — 0.1915 g Sbst.: 0.2466 g AgJ.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 65.89, H 9.96, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 24.72. Gef. C 66.19, H 9.81, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 24.71.

Das Cyclohexyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid wird nach etwa 7–9 Wochen trübe und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 7 Monaten etwa 17% des aufbewahrten Carbodiimides beträgt. Die Destillation der gelagerten Verbindung ergibt neben basisch reagierendem Rückstand neutrales Cyclohexyl-[äthoxymethyl]-carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Siedepunkt aufweist.

⁷⁾ Vergl. B. **72**, 947 unter 5) u. 7) [1939].

Der N-Cyclohexyl-N'-[äthoxymethyl]-thioharnstoff wird folgendermaßen dargestellt: Die Lösung von 22.2 g (1.05 Mol) Cyclohexylamin in 80 ccm über Natriumdraht getrocknetem Äther wird in die gekühlte Lösung von 25 g (1 Mol.) Äthoxymethyl-senföl in 100 ccm getrocknetem Äther getropft. Die Ausbeute an Thioharnstoff beträgt 44.5 g (96% d. Th.). Die Verbindung wird aus 90 ccm getrocknetem Benzol umkrystallisiert und ist nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Petroläther analysenrein. Schmp. 109—110°.

23.60 mg Subst.: 48.18 mg CO₂, 19.40 mg H₂O. — 0.1827 g Subst.: 0.1999 g AgJ.
C₁₀H₂₀ON₂S. Ber. C 55.51, H 9.32, C₂H₅O 20.83. Gef. C 55.71, H 9.20, C₂H₅O 21.00.

Für die Versuche wurden uns mehrere Verbindungen von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft überlassen und Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft verwendet.