

80. Fritz Zetzsche und Gerhard Röttger: Ureide des symm. Bis- [*p*-diäthylamino-phenyl]-harnstoffs*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1940.)

In den vorangehenden Mitteilungen¹⁾²⁾³⁾ wurde gezeigt, daß die N-Acyl-N,N'-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-harnstoffe farbig sind, wenn der Acylrest in α - oder α,β -Stellung ein gelockertes Elektronensystem aufweist. Aus der folgenden Tafel geht hervor, welchen Einfluß der Ersatz der N-Methyl- durch N-Äthylgruppen hat, wobei Farbe und Schmelzpunkte der Ureide beider Gruppen einander gegenübergestellt sind.

Tafel

Ureid der	„Dimethyl-“		„Diäthyl-“	
	Farbe	Schmp.	Farbe	Schmp.
α -Crotonsäure	gelb	150°	gelb	132°
Zimtsäure	orange	155.5°	hellrot	83°
Fumarsäure	rot	168°	rotbraun	151°
Tiglinsäure	farblos	137°	farblos	108°
Atropasäure	gelbstichig-weiß	135°	glaßgelb	126.5°
Benzoessäure	blaßgelb	198°	blaßgelb	121.5°
β -[Pyrencarboyl-(1)]-propionsäure	grün	163°	grün	159°

Es ergibt sich, daß, wie schon aus dem Vergleich beider Gruppen bei andern Farbstoffen bekannt ist, die Äthylgruppe gegenüber der Methylgruppe bathochrom wirkt. Die Wirkung ist aber in unseren Beispielen im allgemeinen schwach, teilweise so schwach, daß beim Vergleich beider homologer Substanzen mit dem Auge wie bei der α -Crotonsäure keine, bei der Benzoessäure nur eine sehr geringe Farbvertiefung festgestellt werden kann. Exakte Aufschlüsse kann nur der Vergleich der Absorptionsspektren geben.

Der Vergleich der Ureide der Zimt- und Atropasäure zeigt, daß auch in der Äthylreihe der „ α -Effekt“¹⁾ gewahrt bleibt, daß aber der Ersatz der Methyl- durch die Äthylgruppe die Farbigkeitsgrenze bereits überschreiten läßt, die bei der aliphatischen Tiglinsäure durch die gleichen Maßnahmen noch nicht erreicht wird.

Erwähnt sei, daß es sich bei den Fumarsäure-ureiden in der Methylreihe um das Monoureid, in der Äthylreihe um das Diureid handelt, so daß die beiden Ureide nicht ohne weiteres vergleichbar sein dürften. Die ausschließliche Bildung des Monoureids in der Methylreihe und des Diureids in der Äthylreihe führen wir auf die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Ureide zurück. Das Methylureid ist völlig unlöslich, das Äthylureid ist sehr gut löslich und ermöglicht dadurch die Fortbildung des primär gebildeten Monoäthylureids zum Diureid. An andern Dicarbonsäure-ureiden waren bereits ähnliche Erscheinungen beobachtet worden⁴⁾.

*) Zugleich VIII. Mittel. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide.

1) B. **72**, 1599 [1939].

2) B. **72**, 2095 [1939].

3) B. **73**, 50 [1940].

4) F. Zetzsche u. H. Lindlar, B. **71**, 2095 [1938].

Der Schmelzpunkt der Äthylureide liegt tiefer als der der Methylureide.

Die stärkste Veränderung weist die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Während die Methylureide im allgemeinen recht schwer löslich sind, sind die Äthylureide leicht löslich.

Da die Farbvertiefung durch Einführung der Äthylgruppe gering, die Löslichkeit der Ureide aber stark erhöht ist, bietet die Verwendung des basischen Äthylimids an Stelle des basischen Methylimids üblicherweise keine Vorteile zur Kennzeichnung von Carbonsäuren.

Beschreibung der Versuche.

α -Crotonsäure-ureid: 100 mg Säure und 400 mg Carbo-di- $[p$ -diäthylamino-phenyl-imid]⁵⁾ wurden in 7 ccm Äther gelöst und über Nacht stengelassen. Aus der gelben Lösung hatten sich schöne, gelbe Rhomben des Ureids ausgeschieden, die aus sehr wenig Aceton umkrystallisiert nach Sintern ab 130° bei 132° schmolzen.

$C_{23}H_{31}O_2N_4$ (422). Ber. N 13.27. Gef. N 13.46.

Zimtsäure-ureid: Eine Lösung von 100 mg Säure und 220 mg obigen Carbodiimids in 5 ccm Äther gab nach dem Stehenlassen über Nacht eine orangefarbene Lösung, aus der auch bei längerem Stehenlassen in Eis-Kochsalz-Mischung keine Ausscheidung eines festen Körpers zu erreichen war. Das Lösungsmittel wurde deshalb durch Verdunsten im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene rote Lack mit wenig Alkohol behandelt. Nach mehrstündigem Stehenlassen in Eis hatten sich große, hellrote Krystalle vom Schmp. 83° ausgeschieden.

$C_{30}H_{38}O_2N_4$ (484). Ber. N 11.57. Gef. N 11.99.

Fumarsäure-diureid: 120 mg Säure und 360 mg obigen Carbodiimids (Mol.-Verhältnis 1:1) wurden in 40 ccm Dioxan gelöst. Die Lösung färbte sich schnell gelb, orange und schließlich rot. Da beim Aufbewahren über Nacht keine Abscheidung eines Ureids erfolgt war, wurde die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum abgedunstet. Dabei schieden sich feine, bräunlich-rote Nadelchen aus, die mit Äther gewaschen bei 151° schmolzen, bei 152° mit schmutzig gelbbrauner Farbe wieder erstarrten und bei 210° erneut schmolzen.

$C_{40}H_{40}O_4N_8$ (788). Ber. N 14.22. Gef. N 14.23⁶⁾

Dasselbe Produkt wurde bei 6-stdg. Kochen von 60 mg Säure und 360 mg Carbodiimid (Mol.-Verhältnis 1:2) in Äther erhalten.

Ber. N 14.22. Gef. N 14.36.

Tiglinsäure-ureid: Aus einer Lösung von 82 mg Säure und 290 mg obigen Carbodiimids in 2 ccm Äther schieden sich nach dem Stehenlassen über Nacht auf mehrstündiges Einstellen in Eis hin farblose, kleine, überwachsene Täfelchen vom Schmp. 106—108° aus. Das Ureid war in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

$C_{26}H_{36}O_2N_4$ (436). Ber. N 12.48. Gef. N 13.02.

⁵⁾ Vergl. die folgende Mitteil. in diesem Heft der Berichte.

Atropasäure-ureid: Aus einer Lösung von 100 mg Säure und 230 mg obigen Carbodiimids in 4 ccm Äther schieden sich, beginnend nach etwa 4 Stdn. beim Stehenlassen über Nacht, blaßgelbe, verwachsene Würfel aus, die aus wenig Aceton umkrystallisiert bei 124.5—126.5° schmolzen.

$C_{30}H_{38}O_2N_4$ (484). Ber. N 11.57. Gef. N 12.01.

Benzoessäure-ureid: Aus einer Lösung von 50 mg Säure und 150 mg obigen Carbodiimids in 2 ccm Äther schieden sich nach mehrstündigem Stehenlassen blaßgelbe, kurze, dicke, zentral angeordnete Tafeln ab, die aus wenig Methanol umkrystallisiert nach Sintern ab 119° bei 121.5° schmolzen. Das Ureid ist, verglichen mit dem „Methylureid“, etwas tiefer gelb.

$C_{27}H_{34}O_2N_4$ (458). Ber. N 12.23. Gef. N 12.57.

β -Pyrencarboyl-(1)]-propionsäure-ureid: Eine durch 3-stdg. Kochen von 300 mg Säure und 350 mg obigen Carbodiimids in 25 ccm Äther erhaltene, in der Aufsicht grüne, in der Durchsicht rote Lösung wurde im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ eingengt. Dabei schieden sich feine, verfilzte grüne Nadelchen aus, die aus Aceton umkrystallisiert wurden. Schmp. 159°.

$C_{41}H_{48}O_2N_4$ (638). Ber. N 8.78. Gef. N 9.18.

Für das bereits beschriebene*) „Methylureid“ dieser Säure ist nachzutragen: Schmp. 162—163° nach Sintern ab 159°.

81. Fritz Zetzsche und Wilhelm Nerger: Zur Darstellung von Carbodiimiden aus Thioharnstoffen*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. April 1940.)

Seit W. Weith¹⁾ wird für die Darstellung der Carbodiimide aus den Thioharnstoffen gelbes Quecksilberoxyd benutzt. Während Weith und andere Bearbeiter bei erhöhter Temperatur (in siedendem Benzol, Toluol und Xylol) arbeiteten, zeigten E. Schmidt und Mitarbeiter²⁾ durch Entschwefelung zahlreicher aliphatischer und hydrocyclischer Thioharnstoffe, daß die Reaktion schon bei Raumtemperatur mit durchaus ausreichender Geschwindigkeit verläuft, und daß sie außer in Benzol ebensogut in Äther und Schwefelkohlenstoff durchführbar ist. Diese wesentliche Verbesserung der Methodik durch E. Schmidt ist aber in ihrer Anwendung begrenzt durch die Löslichkeit der jeweiligen Thioharnstoffe in den genannten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur. Zur Darstellung aus den von uns benötigten aromatischen Thioharnstoffen reicht die Löslichkeit nicht aus, besonders wenn die Gewinnung größerer Mengen von Carbodiimid zum Ziel genommen ist. Wir haben deshalb eine Änderung der Methode von W. Weith angestrebt, da, wie wir schon früher³⁾ berichteten, das ursprüngliche Verfahren allzu schwankende Ausbeuten gab.

*) B. 72, 1612 [1939].

*) Zugleich IX. Mitteil. über die Kennzeichnung von Carbonsäuren mit Hilfe der Carbodiimide.

1) B. 7, 10 [1874].

2) B. 71, 1933 [1938]; 73, 286 [1940].

3) B. 71, 1512 [1938].