

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.

$\beta$ -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. Weith<sup>1)</sup> 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 Mitarbeiter<sup>2)</sup> 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 früher<sup>3)</sup> 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].

Im System: Thioharnstoff, Carbodiimid, Harnstoff, Wasser, Metalloxyd und Metallsulfid erscheinen folgende Umsetzungen möglich:

1. Entschwefelung des Thioharnstoffs zu Carbodiimid, Metallsulfid und Wasser (Primärreaktion).
2. Anlagerung des Wassers an das Carbodiimid zum Harnstoff.
3. Umsetzung des Carbodiimids mit Thioharnstoff zu Senföl und Guanidin.
4. Umsetzung des Carbodiimids mit Harnstoff zu Isocyanat und Guanidin.
5. Umwandlung des Carbodiimids zu anderen (polymeren) Produkten.

Von diesen Reaktionen hat sich bisher die Reaktion 2 hauptsächlich störend bemerkbar gemacht, da sie mitunter nicht viel langsamer als die Primärreaktion zu verlaufen scheint, so daß anstatt des Carbodiimids Harnstoff erhalten wird. Kleinere Mengen Harnstoff als Begleiter des Carbodiimids werden von fast allen Autoren beobachtet, auch von E. Schmidt und Mitarbeitern. Die Reaktionen 3 und 4 scheinen demgegenüber zurückzutreten, doch sollten ihre Umsetzungsprodukte vor allem bei langer Reaktionsdauer und höherer Temperatur in Erscheinung treten, wobei die Senfölbildung gegenüber der Isocyanatbildung bevorzugt erscheint.

Wir stellten fest, daß die nach dem Verfahren von Weith erhaltenen aromatischen Rohcarbodiimide (Carbo-di-[phenyl-, Carbo-di-[tolyl- und Carbo-di-[*p*-bromphenyl-imid]) meist mehr oder weniger stark anisartig riechen, während die reinen Carbodiimide völlig geruchlos<sup>4)</sup> sind. Dieser Geruch kommt den entsprechenden Senfölen zu, die von uns aus den Rohprodukten leicht durch Wasserdampfdestillation in Mengen von 0.1—2% gewonnen werden konnten.

Am wenigsten geklärt sind bisher die Grundlagen der Reaktion 5. Wir stellten früher<sup>3)</sup> fest, daß mit steigender Temperatur die Ausbeute an basischem Imid (Carbo-di-[*p*-dimethylamino-phenyl-imid]) unter sonst gleichen Bedingungen abnahm, während entsprechend mehr eines harzigen Produktes gebildet wurde.

Zur Vermeidung dieser Nebenreaktionen — falls sie wirklich nur zeit- und temperaturbedingt sind — liegt es nahe, die Reaktionsgeschwindigkeit der Entschwefelung zu steigern. Da die Entschwefelung des gelösten Thioharnstoffs mit Metalloxyden eine heterogene Reaktion ist, mußte sich eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Vergrößerung der reagierenden Metalloxydoberfläche und durch Auffinden einer katalytisch wirkenden Substanz erreichen lassen.

Wir hatten s. Zt. schon das Quecksilberoxyd durch das billigere Bleioxyd mit im wesentlichen gleichem Erfolge ersetzt<sup>3)</sup>. Nunmehr haben wir das gewöhnliche Bleioxyd durch die hochdisperse „Tegoglätte“ mit einer Teilchengröße von  $1 \mu^5$ ) mit dem erwarteten Erfolge ersetzt. Ferner glückte es uns, durch Zusatz von Schwefel die Umsetzungsgeschwindigkeit weiter zu steigern, so daß die Entschwefelung in verhältnismäßig niedrig siedenden Lösungsmitteln (Aceton, Methanol, Äthylalkohol, Methyläthylketon) nunmehr statt einiger Stunden nur wenige Minuten erforderte.

<sup>4)</sup> Die Gruppierung  $RN:C:NR$  scheint nach den bisherigen Beobachtungen keine oder nur sehr geringe odorophore Eigenschaften zu haben.

<sup>5)</sup> Hersteller: Th. Goldschmidt A.-G., Essen, der wir für freundliche Unterstützung der Arbeit bestens danken.

Zur Erreichung dieses Ergebnisses ist es allerdings nötig, um stark schwankende Ausbeuten zu vermeiden, einen möglichst reinen Thioharnstoff zu verwenden. Wir beschreiben deshalb im Versuchsteil die Darstellung eines „Standard-Thioharnstoffs“, bei dem sich die Schwankungen in engen Grenzen halten, unter Vermeidung der infolge der auch in hochsiedenden Lösungsmitteln geringen Löslichkeit des Ditolyl- und Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-thioharnstoffs für größere Mengen schlecht anwendbaren Umkrystallisation.

Die Hauptschwierigkeit, die, wie schon erwähnt, die meisten Autoren zu überwinden suchten, bereitet die als Reaktion 2 bezeichnete Bildung von Harnstoff aus Carbodiimid und Wasser.

Der von R. Rotter<sup>6)</sup> und E. Schmidt<sup>2)</sup> versuchte Ausweg, das bei der Reaktion sich bildende Wasser durch Zusatz eines Trockenmittels (Calciumchlorid bzw. Natriumsulfat) unschädlich zu machen, hat keinen großen Erfolg, ebensowenig wie der von Zetzsche und Overbeck<sup>3)</sup>, das Wasser durch Abdestillation mit einem Teil des Lösungsmittels aus dem Reaktionsraum zu entfernen.

Die Entschwefelung mit Metalloxyd spielt sich an der Grenzfläche des Metalloxydes ab, an der Carbodiimid und Wasser gebildet werden, während ein Teil der Grenzfläche in Metallsulfid verwandelt wird. Von den Umsetzungsprodukten ist nun in Benzolkohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff aber auch Äther nur das Carbodiimid meist leicht löslich, während das Wasser an den Metalloxyd-Metallsulfid-Teilchen haften bleibt, da die Adsorption von Wasser im System: Benzol-Wasser-Metalloxyd zugunsten des Systems Metalloxyd-Wasser liegen dürfte. Neu gebildete Carbodiimidmolekel treffen demnach auf einen sich laufend steigernden Überschuß an Wasser und erhalten so grundsätzlich erhöhte Möglichkeit, in Harnstoff verwandelt zu werden. Begünstigt könnte seine Bildung noch werden, wenn Metalloxyd oder Metallsulfid sie fördern.

Es ist verständlich, daß ein Trockenmittel, das, wie die oben erwähnten, ebenfalls noch in heterogener Phase vorliegt, nur wirken kann, indem das an den Grenzflächen des Metalloxyds haftende Wasser über den gelösten oder dampfförmigen Zustand auf das Trockenmittel übertragen wird, eine Umsetzung, die eine gewisse, von der Temperatur abhängende Zeit beanspruchen wird. So erklärt sich auch die Beobachtung, daß beim Arbeiten im siedenden Lösungsmittel unter Zusatz von Calciumchlorid im wesentlichen derselbe Erfolg erzielt wird, wie durch Abdestillation des Wassers, während beim Arbeiten bei Raumtemperatur nach den Angaben von E. Schmidt und Mitarbeitern ein Zusatz von entwässertem Natriumsulfat sich nicht bewährt hat.

Die Verwendung von Alkoholen oder Ketonen als Lösungsmittel für die Thioharnstoffe sollte diese schädliche Anreicherung von Wasser am Reaktionsorte vermeiden lassen, vorausgesetzt, daß die MeO-(MeS)-Grenzfläche keine zusätzliche Wirkung in Richtung der Harnstoffbildung oder der Bildung der harzigen Umwandlungsprodukte (s. u.) hat.

Auf Grund dieser Überlegungen ergibt sich unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel für den Thioharnstoff folgendes Bild bei der Entschwefelung des Di-*p*-tolyl- und Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-thioharnstoffs

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. **47**, 355 [1926].

unter dem Einfluß steigender Mengen von Schwefel und bei der Verwendung von „Tegoglätte“:

Tafel 1.  
Entschwefelung von Di-*p*-tolyl-thioharnstoff<sup>7)</sup>.

| Schwefel<br>mg | Ausbeute<br>g Rohimid | Ausbeute<br>% | Rückstand            |
|----------------|-----------------------|---------------|----------------------|
| ohne Schwefel  | 1.9                   | 21.8          | 7.55 g Thioharnstoff |
| 20             | 7.9                   | 91            | 0.95 g Thioharnstoff |
| 22             | 8.05                  | 92.5          | 0.45 g Harnstoff     |
| 25             | 7.6                   | 87.5          | 1.05 g Harnstoff     |
| 30             | 7.8                   | 89.5          | 1.1 g Harnstoff      |
| 40             | 7.85                  | 90            | 1.2 g Harnstoff      |
| 70             | 8.05                  | 91.5          | 0.4 g Harnstoff      |
| 100            | 8.1                   | 93            | 0.6 g Harnstoff      |
| 200            | 8.1                   | 93.5          | 0.45 g Harnstoff     |

Tafel 2.  
Entschwefelung von Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-thioharnstoff<sup>7)</sup>.

| Schwefel<br>mg | Ausbeute<br>g Rohimid | Ausbeute<br>% | Rückstand            |
|----------------|-----------------------|---------------|----------------------|
| —              | 2.5                   | 28            | 7.0 g Thioharnstoff  |
| 10             | 5.2                   | 58            | 4.5 g Thioharnstoff  |
| 15             | 6.5                   | 73            | 2.46 g Thioharnstoff |
| 20             | 7.5                   | 84            | 1.4 g Thioharnstoff  |
| 21             | 8.6                   | 96            | 0.3 g Harnstoff      |
| 22.5           | 8.5                   | 95            | 0.25 g Harnstoff     |
| 25             | 8.3                   | 94            | 0.4 g Harnstoff      |
| 30             | 7.9                   | 89            | 0.85 g Harnstoff     |
| 35             | 7.45                  | 84            | 0.8 g Harnstoff      |
| 40             | 7.25                  | 81.5          | 1.0 g Harnstoff      |
| 50             | 7.8                   | 87            | 0.7 g Harnstoff      |
| 60             | 7.95                  | 89            | 0.75 g Harnstoff     |
| 70             | 8.5                   | 95            | 0.4 g Harnstoff      |
| 100            | 8.5                   | 95            | 0.6 g Harnstoff      |
| 100            | 8.8                   | 99            | 0.5 g Harnstoff      |
| 200            | 8.9                   | 99            | 0.25 g Harnstoff     |

Beiden Versuchsreihen ist gemeinsam, daß die Bildung von Carbodiimiden schon durch kleine S-Mengen gefördert wird, daß weiter nach Erreichen einer hohen Carbodiimidausbeute diese wieder absinkt, um mit steigendem S-Zusatz schließlich dem berechneten Werte zuzustreben, während entsprechend die in der Reaktion gebildete Harnstoffmenge zuerst gering ist, dann leicht ansteigt, um endlich wieder abzunehmen.

Somit liegt der Fall vor, daß von ein und derselben Substanz (S) die Primärreaktion (Entschwefelung) katalysiert, und zumindest eine — in diesem

<sup>7)</sup> Nach der weiter unten beschriebenen Versuchsanordnung: 1a und 2a, Dauer je 30 Minuten.

Fall die wichtigste Sekundärreaktion (Harnstoffbildung) — aber gehemmt wird<sup>8)</sup>.

Erkennbar werden diese Zusammenhänge dadurch, daß die für die einzelnen Reaktionen benötigten S-Mengen merklich verschieden sind (der Unterschied beträgt u. E. mindestens eine Zehner-Potenz).

Man sollte nun erwarten, daß unter den gewählten Bedingungen im Bereich kleiner S-Mengen (1—20 mg) neben unverändertem Thioharnstoff und Carbodiimid schon Harnstoff auftreten sollte. Tatsächlich wird nun nur Thioharnstoff oder Harnstoff gefunden. Aus einer größeren Anzahl von Versuchsreihen ergibt sich, daß nur in der Gegend des Übergangspunktes von Thioharnstoff und Harnstoff, also beim ersten Maximum der Carbodiimidbildung, neben kleinen Mengen Thioharnstoff auch Harnstoff festzustellen ist, und zwar 0.1—0.4 g Thioharnstoff neben ungefähr ebensoviel Harnstoff. Somit wird die hemmende Wirkung größerer S-Mengen auf die Harnstoffbildung anfänglich vom Thioharnstoff<sup>9)</sup> übernommen.

Bei mittleren S-Mengen (20 bis etwa 50 mg) tritt nach Umsetzung des gesamten Thioharnstoffs der Zustand ein, in dem nicht genügend Schwefel zur Unterdrückung der Harnstoffbildung vorhanden ist, wohl aber genügend, um in der angewandten Zeit sämtlichen Thioharnstoff in Carbodiimid zu verwandeln. Hier liegen also die ungünstigsten Verhältnisse für die Carbodiimidbildung vor, wenn nicht durch Unterbrechung der Reaktion im richtigen Zeitpunkt die Umbildung von Carbodiimid in Harnstoff unterbunden wird, wie wir es unten zur Darstellung größerer Mengen Carbodiimid beschreiben. Im Bereich dieser S-Mengen läßt sich dagegen Thioharnstoff leicht quantitativ in Harnstoff verwandeln.

Die folgende Versuchsreihe zeigt, daß nicht so sehr PbS, wohl aber PbO die Umlagerung von Carbodiimid in Harnstoff bei Gegenwart kleiner Wasser-

Tafel 3.

Versuche in je 200 ccm siedendem Aceton mit je 4 g Tolylocarbodiimid, Versuchsdauer je 30 Minuten.

| Substrat<br>g              | Wasser<br>ccm | Schwefel<br>mg | Zurück-                 | Rückstand      |     |
|----------------------------|---------------|----------------|-------------------------|----------------|-----|
|                            |               |                | gewonnenes<br>Imid<br>g | Harnstoff<br>g | %   |
| —                          | 1             | —              | 4                       | —              | —   |
| —                          | 1             | 100            | 4                       | —              | —   |
| 10 g gewöhnliches Bleioxyd | 1             | —              | 3.5                     | 0.45           | 11  |
| 10 g gewöhnliches Bleioxyd | 1             | 50             | 3.8                     | 0.15           | 3.7 |
| 10 g Tegoglätte . . . . .  | —             | —              | 2.5 harzig. Imid        | 1.7            | 42  |
| 10 g Tegoglätte . . . . .  | 1             | —              | 2.5 harzig. Imid        | 1.8            | 45  |
| 10 g Tegoglätte . . . . .  | 1             | 50             | 3.68                    | 0.35           | 8.7 |
| 10 g Bleisulfid . . . . .  | 1             | —              | 3.75                    | 0.1            | 2.5 |
| 10 g Bleisulfid . . . . .  | 1             | 50             | 3.8                     | 0.15           | 3.7 |

<sup>8)</sup> Es bleibe allerdings dahingestellt, ob in beiden Fällen der zugesetzte elementare S oder irgendwelche Umwandlungsprodukte die beobachteten Erscheinungen verursachen. Die erhaltenen Rohimide erweisen sich bei Verwendung der angegebenen S-Mengen (bis 200 mg) als schwefelfrei.

<sup>9)</sup> Andere S-haltige Substanzen, wie Tolylsenföle oder Thiophen, zeigen diese Wirkung nicht, wirken auch nicht beschleunigend.

mengen begünstigt, und zwar die hochdisperse Tegoglätte wesentlich stärker als gewöhnliche Bleiglätte. Gegenwart von Schwefel hemmt aber weitgehend auch diese Reaktion.

Ein Überschuß von PbO sollte deshalb vermieden werden. Praktisch läßt sich ein solcher nicht umgehen, aber mit etwa 50% über die berechnete Menge als Optimum begrenzen.

Zur Frage der Wahl der geeignetsten Lösungsmittel ist zu sagen, daß sich auf Grund unserer Versuche einzig Aceton gut bewährt. In Alkoholen wird bei grundsätzlich gleichem Verlaufe der Entschwefelung kein monomeres Carbodiimid erhalten. In siedendem Methyläthylketon, das sich im allgemeinen dem Aceton gleich verhält, tritt, wohl infolge der höheren Reaktionstemperatur, die hemmende S-Wirkung auf die Harnstoffbildung bereits zurück. Dem Schwefel gleichwertig scheint Selen zu wirken. „Tegomennige“ ergibt ähnliche Ausbeuten wie „Tegoglätte“<sup>10)</sup>. Die Reaktion verläuft etwas träger, da das in der Mennige enthaltene PbO<sub>2</sub> nicht reagiert, entsprechend sind auch größere Mengen Tegomennige einzusetzen.

Ferner wirkt auf Grund einer weiteren Versuchsreihe Wasser fördernd auf die Entschwefelung, aber auch auf die Harnstoffbildung. Bei größeren S-Mengen tritt auch dieser Einfluß zurück.

Näher untersucht haben wir noch den Einfluß der Grenzflächen verschiedener Substanzen auf die Umwandlung der monomeren Carbodiimide in harzige, wohl teilweise polymere, Produkte. Über die Ergebnisse werden wir später berichten. Schon aus Tafel 3 geht hervor, daß die hier interessierenden Substanzen: PbS, gewöhnliche Bleiglätte und Tegoglätte sich verschieden verhalten. Die beiden ersteren zeigen keine oder nur geringe Verharzung, Tegoglätte dagegen liefert ein stark verharztes Carbodiimid. Schwefel verhindert aber auch diese Umwandlung. Hemmend auf die Entschwefelung wirken die Nebenprodukte der Thioharnstoffdarstellung, die aus den Mutterlaugen in Gestalt rotbrauner, harziger Produkte erhalten werden. Ihre hemmende Wirkung kann allerdings durch erhöhten Einsatz von Schwefel überwunden werden.

Es ergibt sich also:

- 1) Hochdisperses Bleioxyd („Tegoglätte“) beschleunigt im Vergleich mit gewöhnlicher Bleiglätte die Entschwefelung von Arylthioharnstoffen zu Carbo-diarylimiden. Die Vergrößerung der reagierenden Oberfläche begünstigt aber auch von den Folgereaktionen die Umwandlung des primär gebildeten Carbodiimids in Harnstoff oder harzige Produkte.
- 2) Wasser begünstigt ebenfalls die Primär- und die genannten Sekundärreaktionen.
- 3) Schwefel katalysiert die durch Bleioxyd erfolgende Entschwefelung der Diarylthioharnstoffe zu Carbodiimiden. Schwefel hemmt aber gleichzeitig die Sekundärumschlungen, Harnstoffbildung und Verharzung, und schaltet die Wirkung des Wassers weitgehend aus.
- 4) Solange noch Thioharnstoff im Reaktionssystem vorhanden ist, erfüllt er die hemmende Rolle des Schwefels auf die genannten Folgereaktionen.

<sup>10)</sup> „Tegomennige“ eignet sich sehr gut zur Darstellung von Bleitetraacetat.

Die Nutzenanwendung all dieser Beobachtungen führt nun mit mindestens 90-proz. Ausbeute zu Rohprodukten von Carbodiimiden, die sich bereits durch hohen Reinheitsgrad auszeichnen, der, nach der Oxalsäuremethode von F. Zetzsche u. A. Fredrich<sup>11)</sup> bestimmt, zu durchschnittlich 95% gefunden wird. Auch die Nebenreaktion der Senfölbildung unterbleibt fast vollständig.

Durch Anwendung von Tegoglätte und Schwefel läßt sich bei den unten aufgeführten Thioharnstoffen gelbes Quecksilberoxyd völlig ersetzen und die Carbodiimid-Darstellung unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zu einer auch für größere Mengen durchaus handhabungssicheren Reaktion gestalten. Wir beschreiben nach dieser Methode die Darstellung des Carbodi-phenylimids, Carbo-di-*p*-tolylimids, Carbo-di-[*p*-dimethylamino-phenyl-imids] (bas. Imid), Carbo-di-[*p*-diäthylamino-phenylimids], N-Phenyl-N'-benzolazo-carbo-diimids und des N-Phenyl-N'-allyl-carbo-diimids.

Dagegen versagt diese Methode völlig bei Thioharnstoffen, die aliphatische und hydrocycliche Substituenten tragen, wie dem Dicyclohexyl-, Dimethyl-, Dimethyl-, Dibornyl-, Dibenzyl-thioharnstoff, aber ebenso bei denen, die neben einem dieser Substituenten einen aromatischen Rest führen, wie dem Cyclohexyl-[*p*-dimethylamino-phenyl]-, Benzyl-[*p*-dimethylamino-phenyl]-, Menthyl-[dimethylamino-phenyl]-, Bornyl-[*p*-dimethylamino-phenyl]- und dem Phenyl-menthylthioharnstoff. Nur der oben erwähnte Phenyl-allyl-thioharnstoff macht bisher eine Ausnahme, er ist sogar besonders leicht zu entschweifeln, schon merklich bei Raumtemperatur, während unsere aromatischen Thioharnstoffe trotz Schwefelzusatz bei Raumtemperatur mit Tegoglätte nur sehr träge reagieren. Obige Thioharnstoffe lassen sich dagegen glatt nach dem Verfahren von E. Schmidt und Mitarbeitern<sup>2)</sup> mit gelbem Quecksilberoxyd bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Carbodiimiden umsetzen, wie wir demnächst berichten werden.

Das N-Phenyl-N'-benzolazo-carbodiimid ist das erste farbige Carbodiimid. Es ist hellorangerot und zeigt dadurch, daß der Gruppierung R.N:C:N.R im Vergleich zum ebenfalls orangeroten N-Phenyl-N'-benzolazothioharnstoff, aber auch im Vergleich mit dem zugehörigen orangegelben Harnstoff keine erhebliche farbvertiefende Wirkung zukommt.

Die gleichfalls von uns dargestellten Benzoessäure- und Zimtsäureureide sind mit ihrer orangegelben Farbe kaum farbverschieden voneinander. Eine Farbvertiefung durch Ersatz des Benzoessäurerestes durch den Zimtsäurerest ist nicht zu beobachten. In diesen Ureiden wirkt demnach eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Gruppe nicht bathochrom und bestätigt unsere am Vergleich der N-Acyl-N.N'-bis-[*p*-tolyl]-harnstoffe<sup>12)</sup> mit den N-Acyl-N.N'-bis-[*p*-dimethylaminophenyl]<sup>13)</sup>- und N-Acyl-N.N'-bis-[*p*-diäthylaminophenyl]-harnstoffen<sup>14)</sup> gewonnene Erfahrung, daß die bathochrome Wirkung im Acylrest befindlicher  $\alpha,\beta$ -gelockerter Elektronensysteme durch Erhöhung der inneren Polarität bedingt ist.

<sup>11)</sup> B. **72**, 363 [1939].

<sup>12)</sup> B. **71**, 1088 [1938].

<sup>13)</sup> B. **72**, 1599, 2095 [1939]; B. **73**, 50 [1940].

<sup>14)</sup> Vergl. eine vorstehende Mitteilung.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung eines Standard-Thioharnstoffs.

N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-thioharnstoff: Das aus 80 g reinstem Dimethylanilin über die Nitrosoverbindung frisch gewonnene *p*-Aminodimethylanilin wird in 200—300 ccm Benzol gelöst, mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und 16 Stdn. im Sieden erhalten. Der ausgeschiedene Thioharnstoff wird scharf abgesaugt, mit je 100 ccm Benzol und Methanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Zur weiteren Reinigung und Vereinheitlichung wird er mit je 800 ccm Aceton („Kahlbaum“ reinst, Sdp. 56—58°) 2-mal je 24 Stdn. geschüttelt, abgesaugt und nach dem Waschen mit Aceton getrocknet. Es werden um 80 g eines farblosen Präparates vom Literatur-Schmp. 184—186° erhalten.

Entsprechend werden andere schwerlösliche Thioharnstoffe, wie der Ditolythioharnstoff, dargestellt und gereinigt. Leichter lösliche Thioharnstoffe, wie Thiocarbanilid und der Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-thioharnstoff, werden am besten wiederholt aus absol. Alkohol umkristallisiert. Die für vorliegenden Zweck reinsten Thioharnstoffe werden nach unseren Beobachtungen durch Umsetzung von reinem primärem Amin mit Senföl erhalten, während die nach der üblichen Weise aus primärem Amin, Schwefelkohlenstoff und KOH in Alkohol oder aus primärem Amin, Alkohol und Schwefelkohlenstoff unter Schwefelzusatz<sup>15)</sup> erhaltenen Präparate recht ungeeignet sind.

Die für die Reinigung und die nachfolgende Entschwefelung benötigten erheblichen Mengen Aceton können nach 2-maliger Fraktionierung mit einer wirksamen Kolonne, wie Kontrollversuche ergaben, ohne weiteres wieder verwendet werden.

### Darstellung der Carbo-di-arylimide.

#### Allgemeine Arbeitsweise.

Ein Rundkolben von 1 l Inhalt mit Anschütz-Aufsatz, dessen mittlerer Tubus mit einem Rührwerk, dessen einer seitlicher Ansatz mit einem Kühler versehen ist, dessen anderer seitlicher Ansatz zur bequemeren Einfüllung der Tegoglätte einen Durchmesser von 2 cm hat, wird mit den unten jeweils angegebenen Mengen Thioharnstoff, Aceton („Kahlbaum“ reinst, Sdp. 56—58°) und fein gepulvertem Stängenschwefel beschickt und auf dem Sandbade unter stetem Umrühren ins Sieden gebracht. Nach 20 Min. Sieden (bei schwerlöslichen Thioharnstoffen) wird unabhängig, ob der Thioharnstoff gelöst ist oder nicht, die angegebene Menge Tegoglätte zugefügt und kräftig gerührt. Im Laufe einiger Minuten beginnt sich das Bleioxyd zu bräunen und färbt sich bald grauschwarz. Nach der angegebenen Zeit wird die Reaktion durch Entfernen des Sandbades unterbrochen und der Kolbeninhalt möglichst rasch abgesaugt. Der Rückstand wird einmal mit 50 ccm Aceton einige Min. in der Apparatur ausgekocht und wieder abgesaugt.

Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich beim Abkühlen mitunter bereits schwerlöslicher Harnstoff aus. Er kann abfiltriert werden. Nun wird das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Hierbei scheidet sich je nach dem Verlauf der Reaktion Thioharnstoff oder Harnstoff aus. Die weitere Aufarbeitung erfolgt für die einzelnen Carbo-diimide nach den folgenden Angaben.

#### 1) Carbo-di-*[p*-tolylimid].

a) Kleinere Mengen<sup>16)</sup>: 10 g N.N'-Di-*p*-tolyl-thioharnstoff, 400 ccm Aceton, 200 mg S werden 15 Min. mit 15 g Tegoglätte entschwefelt.

<sup>15)</sup> Hugershoff, B. **32**, 2245 [1899].

<sup>16)</sup> Zugleich Arbeitsweise für die in den Tafeln I und II aufgeführten Versuchsreihen.

Nach dem Einengen des Filtrats wird zur völligen Abscheidung des Harnstoffs bzw. Thioharnstoffs nach Zugabe von 50 ccm Petroläther  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eis gekühlt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und das Filtrat in einem Rundkolben abgedampft. Das verbleibende blaßgelbe Öl wird zur Entfernung der letzten Reste Lösungsmittel unter Umschwenken unter Vakuum gesetzt. Das Carbodiimid erstarrt dabei plötzlich strahlig krystallin. Nach dem Stehenlassen über Nacht im offenen Kolben wird gewogen. Da sich das Rohimid rasch verändert, wird es anschließend nach den früher gemachten Angaben<sup>11)</sup> aus Petroläther umkrystallisiert. Rohausbeute über 90% d. Berechnung.

b) Größere Mengen: Um die Apparatur nicht zu voluminös zu gestalten, wird mit Thioharnstoff als Bodenkörper und zur Hemmung der Harnstoff-Bildung unzureichenden S-Mengen gearbeitet, da sich die angewandte Menge Schwefel nicht völlig in der angegebenen Menge Aceton löst. Zur Ermittlung der günstigsten Zeit werden vorerst Probeversuche mit je 10 g Thioharnstoff, 100 mg S, 100 ccm Aceton und 15 g Tegoglätte gemacht. Es empfiehlt sich zur Vermeidung wiederholter Einstellungen, einen größeren Vorrat an Thioharnstoff her- und einzustellen.

In der oben beschriebenen Apparatur werden 500 ccm Aceton, 40 g Thioharnstoff, 0,4 g S zum Sieden gebracht und unabhängig von noch ungelöstem Thioharnstoff mit 60 g Tegoglätte versetzt. Bereits nach  $\frac{1}{2}$  Min. ist das Bleioxid geschwärzt. Nach  $6\frac{1}{2}$  Min. (die Zeit schwankt für Präparate verschiedener Chargen zwischen 5—8 Min.) wird die Reaktion unterbrochen<sup>17)</sup>, der Kolbeninhalt sofort scharf abgesaugt und der Filtrerrückstand mit Aceton kurz ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Einengen und Abkühlen mit 100 ccm Petroläther und weiter wie oben beschrieben behandelt. Es wird ein schneeweißes, in langen, harten Nadeln erstarrendes Rohimid in einer Ausbeute von 32 g = 92% d. Ber. neben 2 g Harnstoff erhalten. Das Rohimid wird vorteilhaft sofort umkrystallisiert.

Auf dieselbe Weise wurden aus Thiocarbanilid bzw. dem Allyl-phenylthioharnstoff die entsprechenden Carbodiimide als helle Öle erhalten, die durch sofortige Vakuumdestillation gereinigt wurden.

## 2) Carbo-di-[4-dimethylamino-phenyl-imid] (bas. Imid).

a) *Kleinere Mengen*<sup>16)</sup>: Da in 400 ccm Aceton 10 g Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-thioharnstoff nicht völlig löslich sind, wird die Entschwefelung (200 mg S) trotz des ungelösten Anteils nach 20 Min. Sieden durch Zufügung von 15 g Tegoglätte eingeleitet. Nach 25 Min. wird abgesaugt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt entsprechend der vorstehenden Beschreibung, nur verlangt die Schwerlöslichkeit des bas. Imids in Petroläther den Ersatz dieses Lösungsmittels durch 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Für den Fall, daß noch unveränderter Thioharnstoff vorhanden ist, erfolgt seine Abscheidung durch Tetrachlorkohlenstoff nur zuverlässig, wenn die Lösung mit einigen Krystallen von einem aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisierten Thioharnstoff geimpft wird.

<sup>17)</sup> Wird die Reaktion weitergeführt, so ist bereits nach 10—12 Min. das gesamte Carbodiimid in Harnstoff verwandelt.

Das bas. Rohimid wird nach der Vakuum-Behandlung in Form eines harten, gelblichen Krystallkuchens erhalten, der sofort zerkleinert und über Nacht bei Luftzutritt zur Entfernung der letzten Reste des Lösungsmittels im geneigten Kolben stehengelassen wird. Die Ausbeute beträgt über 95% d. Berechnung. Es wird nach unseren früheren Angaben<sup>9) 11)</sup> aus Äther und dann aus Alkohol umkrystallisiert und so rein mit einem Schmp. 88—90° erhalten.

b) *Größere Mengen*: Nach den Angaben für das Tolyimid werden 50 g des Thioharnstoffs, 500 ccm Aceton und 0.5 g S nach 20 Min. Siededauer mit 50 g Tegoglätte versetzt und während 30 Min. entschwefelt. Auch hier schwankt die günstigste Reaktionsdauer von Präparaten verschiedener Chargen um einige Minuten. Das eingeeengte Reaktionsprodukt wird mit 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen (probeweiser Zusatz von einigen aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisierten Thioharnstoffkrystallen!). Die Rohausbeute beträgt bei richtiger Reaktionsdauer über 95% d. Ber. Rohimid, welches zwischen 85 bis 88° schmilzt, neben etwa 0.8—1 g Harnstoff.

### 3) Carbo-di-[4-diäthylamino-phenyl-imid]<sup>18)</sup>.

Der zur Umsetzung benutzte Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-thioharnstoff wurde zur Reinigung aus der 32-fachen Menge absol. Alkohol umkrystallisiert.

10 g des Thioharnstoffs wurden nach der Vorschrift für die Darstellung des bas. Imids unter Zusatz von 200 mg S in 400 ccm Aceton mit 20 g Tegoglätte durch Sieden während 30 Min. entschwefelt. Nach dem Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand mit 100 ccm Äther aufgenommen und nach Zusatz von 10 ccm Petroläther 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Von geringen Mengen ausgefallenen Harnstoffs wurde abfiltriert. Zum Filtrat wurden 50 ccm Methanol gefügt, und im Vakuum bei Raumtemperatur wurde auf etwa 50 ccm eingeeengt. Hierbei schied sich das Carbodiimid in blaßgelben Nadeln aus, das abgesaugt und mit eisgekühltem Methanol gewaschen wurde. Anschließend wurde es aus der 16-fachen Menge siedenden Methanols umkrystallisiert und beim langsamen Abkühlen in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 81—82° nach Sintern ab 79° erhalten. Ausb. 90% d. Berechnung. Das Carbodiimid ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und den niederen Alkoholen, leicht löslich.

$C_{21}H_{28}N_4$  (336). Ber. C 74.95, H 8.39. Gef. C 74.74, H 8.13.

Der symm. Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-harnstoff wurde durch Lösen von 100 mg Carbodiimid in einigen Tropfen verd. Salzsäure und Eintragen der Lösung in verd. Sodalösung als flockiges Produkt erhalten, das aus Benzol umkrystallisiert lange, farblose Nadeln vom Schmp. 223—224° (korr.) ergab.

$C_{21}H_{30}ON_4$  (354). Ber. N 15.82. Gef. N 15.75.

### 4) N-Phenyl-N'-benzolazo-carbodiimid<sup>19)</sup>.

Der entsprechende Thioharnstoff wurde durch Umsetzung von 20 g Thioharnstoff mit 15.5 g Phenylsenföl in 200 ccm Äther bei mehrwöchigem Stehenlassen

<sup>18)</sup> Bearbeitet von Hrn. Gerhard Röttger.

<sup>19)</sup> Bearbeitet von Hrn. Artur Friedrich.

in einer Ausbeute von 85 % d. Berechnung erhalten. Während M. Busch und Ed. Bergmann<sup>20)</sup> nur angeben, daß der Thioharnstoff bei 168—169° schmilzt, fanden wir, daß die Substanz erstmalig bei 158—159° schmilzt, zwischen 160—164° wieder fest wird, und erneut bei 168° flüssig wird. Dieselbe Erscheinung zeigte ein durch Umsetzung von *p*-Aminoazobenzol und Phenylsenföl in siedendem Toluol in Form orangefarbener Blättchen erhaltenes Präparat.

20 g dieses Thioharnstoffs wurden in 400 ccm Aceton unter Zusatz von 200 mg S mit 20 g Tegoglätte bei einer Reaktionsdauer von 25 Min. entschweifelt. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbliebene rote Krystallmasse wurde im Soxhlet 10 Stdn. mit Petroläther ausgezogen. Aus der Petrolätherlösung schied sich nach längerem Stehenlassen 10.5 g = 58% d. Berechnung des Carbodiimids in Gestalt hellorangefarbener Nadelbüschel vom Schmp. 60—64° aus, das außer in Petroläther in den üblichen organ. Lösungsmitteln leicht löslich war. Reinheitsgrad nach der Oxalsäuremethode<sup>11)</sup>: 97.6%.

$C_{19}H_{14}N_4$  (298.1). Ber. N 18.78. Gef. N 18.74.

Aus dem Rückstand der Extraktionshülle wurden durch Behandlung mit Äther als schwerlöslicher Anteil 1.5 g des hellgelben N-Phenyl-N'-benzolazoharnstoffs vom Schmp. 216° erhalten.

#### Ureide des N-Phenyl-N'-benzolato-harnstoffs<sup>19)</sup>.

Benzoessäure-ureid: Aus 600 mg Carbodiimid und 240 mg Benzoessäure, gelöst in 10 ccm Äther, wurden nach dem Stehenlassen über Nacht 0.65 g des Ureids erhalten, das nach dem Waschen mit eisgekühltem Äther aus Aceton umkrystallisiert feine, orangefarbene Nadeln gab. Sie schmolzen bei 117—118°, erstarrten bei 122° und schmolzen zu einer roten Schmelze erneut bei 156—157°.

$C_{26}H_{20}O_2N_4$  (420). Ber. N 13.32. Gef. N 13.46.

Zimtsäure-ureid: 600 mg Carbodiimid und 300 mg Zimtsäure wurden in 10 ccm Äther gelöst, über Nacht stehengelassen und 4 Stdn. auf —10° gekühlt. Hierbei schied sich 0.55 g feiner, orangefarbener, zu Büscheln vereinigter Nadeln aus, die bei 117—118° schmolzen, bei 130° teilweise erstarrten und erneut bei 140° flüssig wurden.

$C_{26}H_{22}O_2N_4$  (446.2). Ber. N 12.55. Gef. N 12.42.

#### Isolierung von *p*-Tolylsenföl aus dem Roh-Carboditolyimid.

Rohes Carbo-di-tolyimid wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. In geringer Menge ging ein helles Öl über, das bald krystallin erstarrte. Nach der üblichen Isolierung und Reinigung durch Vakuumdestillation wurde das Senföl als strahlig kristalline, anisartig riechende Masse vom Literatur-Schmp. 26° erhalten.

$C_8H_7NS$ . Ber. S 21.50. Gef. S 21.29.

Mit *p*-Toluidin wurde der Di-*p*-tolyl-thioharnstoff vom Schmp. 178° erhalten.

Ausbeuten von 2 % gaben Präparate, die durch Entschweifung in siedendem Toluol mittels gewöhnlicher Bleiglätte<sup>3)</sup> erhalten waren, während die nach dem hier beschriebenen Verfahren erhaltenen Rohcarbodiimide unter 0.1 % Senföl enthielten.

<sup>20)</sup> Ztschr. Farben- u. Textilchemie 4, 105 [1905].