

JOHANNES C. JOCHIMS

Hydrierung von Carbodiimiden

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 21. Januar 1965)

Die Hydrierung von Carbodiimiden mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ oder mit Raney-Nickel führt zu *N,N'*-disubstituierten Formamidinen. Die Eigenschaften einiger bisher unbekannter Carbodiimide werden beschrieben.

Aliphatische, aromatische und gemischt aliphatisch-aromatische Carbodiimide nehmen bei der katalytischen Hydrierung mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ ¹⁾ oder Raney-Nickel bei Raumtemperatur und Normaldruck in äthanolischer Lösung rasch 1 Mol. Wasserstoff auf. Man erhält in guten Ausbeuten (Tab. S. 2129) *N,N'*-disubstituierte Formamide. Ein zweites Mol. H_2 wird nicht oder sehr viel langsamer aufgenommen²⁾. Nur Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid nahm nach dem ersten Mol. H_2 unter Spaltung des Moleküls etwas langsamer noch 3 weitere Moll. H_2 auf²⁾.

Setzt man bei der Hydrierung von Dicyclohexylcarbodiimid (I) mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ ein Moläquiv. *N,N'*-Dicyclohexyl-formamidin zu, so verläuft unter sonst gleichen Bedingungen die Hydrierung nur halb so schnell wie ohne Zusatz von Amidin. Das bei der Hydrierung entstehende Formamidin hemmt also den Katalysator. Die Carbodiimide VI und VII nahmen nur 0.9 Moll. H_2 auf; Nachgabe von frischem Katalysator brachte die Hydrierung nicht wieder in Gang.

Mit der äquivalenten Menge vorhydriertem PdO statt $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ nimmt Dicyclohexylcarbodiimid etwa 150 mal langsamer Wasserstoff auf, mit der 6-fachen Menge Pd jedoch ebenso schnell. Mit Pt-Mohr läßt sich I unter den genannten Bedingungen nicht hydrieren.

Die Hydrierung von I mit Pd/BaSO_4 verläuft in Essigester etwa 10 mal und in Tetrahydrofuran 6 mal langsamer als in Äthanol, in Methanol etwas schneller, jedoch werden nur 0.9 Moll. H_2 aufgenommen. Das geeignete Lösungsmittel ist also Äthanol. Wenn sich Carbodiimide wie IV und V in Äthanol nicht lösen, muß man auf Kosten der Hydrierungsgeschwindigkeit Benzol/Äthanol-Gemische verwenden.

Das sterisch gehinderte [Phenyl- α -naphthyl-methyl]-tert.-butyl-carbodiimid nahm mit Pd/BaSO_4 keinen Wasserstoff auf.

Spuren unbekannter Verunreinigungen in den Carbodiimiden können den Pd/ BaSO_4 -Katalysator im Gegensatz zum Raney-Nickel völlig vergiften. So ließ sich 5 mal sorgfältig fraktioniertes und über gelbem HgO abdestilliertes Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid, welches aus dem Thioharnstoff mit HgO dargestellt war³⁾, nicht

¹⁾ R. KUHN und H. J. HAAS, Angew. Chem. **67**, 785 [1955]; Liebigs Ann. Chem. **600**, 148 [1956]; ebenda **611**, 57 [1958].

²⁾ Vgl. z. B. G. KUBICZEK, Mh. Chem. **74**, 100 [1943].

³⁾ Nach E. SCHMIDT und W. STREWSKY, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1285 [1941].

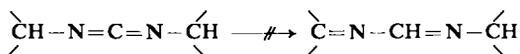
mit Pd/BaSO₄ hydrieren. Die Hydrierung verlief jedoch glatt mit Raney-Nickel oder bei Verwendung eines Carbodiimids, welches aus dem Harnstoff mit Phosgen⁴⁾ hergestellt worden war. Gegen die entstehenden Formamide ist Raney-Nickel etwas empfindlicher als Pd/BaSO₄.

Vielleicht verläuft auch die von D. J. BROWN⁵⁾ beschriebene reduktive Entschwefelung von Thioharnstoff mit Raney-Nickel und die z. B. von E. ICHIKAWA und K. ODO⁶⁾ beschriebene katalytische Hydrierung von Cyanamid zu Formamidin mit Pd über das freie Carbodiimid HN=C=NH.

Ausbeute an Formamidinen bei katalytischer Hydrierung von Carbodiimiden mit Pd(OH)₂/BaSO₄(= Pd) oder Raney-Nickel (= Ni)

Carbodiimid R-N=C=N-R'	Katalysator	% Ausb. an Formamidin R-NH-CH=N-R'
I: R = R' = Cyclohexyl	Pd oder Ni	99 (frei oder als Hydrochlorid)
II: R = Cyclohexyl, R' = Isopropyl	Pd oder Ni	99, 90 (als Hydrochlorid)
III: R = R' = Isopropyl	Pd	93 (als Pikrat)
IV: R = R' = Fluorenyl-(9)	Pd	97, 81 (als Hydrochlorid)
V: R = R' = Benzhydryl	Pd	99
VI: R = R' = 4-Methoxy-phenyl	Pd	50, 45 (als Hydrochlorid)
VII: R = 1.3.4.6-Tetra- <i>O</i> -acetyl- <i>D</i> -glucosyl-(2), R' = <i>p</i> -Tolyl	Ni	60

Im Versuchsteil wird die Synthese neuer Carbodiimide beschrieben. Unerwartet war die große Stabilität des Bis-[fluorenyl-(9)]-carbodiimids (IV). Die symmetrische Struktur ergibt sich außer durch die unten erwähnten Umsetzungen aus dem IR-Spektrum (starke Banden bei 2030, keine Bande um 1700/cm) und dem UV-Spektrum. Bei Versuchen, IV durch Erwärmen z. B. in Dimethylformamid allein oder unter Zusatz von Natronlauge oder Triäthylamin umzulagern, wurde stets nur *N,N'*-Bis-[fluorenyl-(9)]-harnstoff bzw. Ausgangsmaterial erhalten:



Auch das aus IV mit wasserfreiem HCN in Pyridin entstehende *N,N'*-Bis-[fluorenyl-(9)]-*C*-cyan-formamidin⁷⁾ und *N,N'*-Bis-[fluorenyl-(9)]-formamidin sind recht stabile Verbindungen. Mit Anilin in siedendem Benzol⁸⁾ reagiert IV nicht; man gewinnt Ausgangsmaterial zurück.

Die kristallinen Carbodiimide IV und V lassen sich jahrelang unverändert aufbewahren.

Herrn Prof. Dr. R. KUHN danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit und Frau A. SEELIGER für präparative Hilfe.

4) Nach H. EILINGSFELD, G. NEUBAUER, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Chem. Ber. 97, 1232 [1964].

5) J. appl. Chem. 2, 202 [1952].

6) Yuki Gosei Kagako Kyokai Shi 19, 716 [1961].

7) W. v. MILLER und J. PLÖCHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1281 [1894].

8) W. WEITH, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 10 [1874].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N,N'-Dicyclohexyl-formamidin⁹⁾: Zu 5 g in 250 ccm absol. Äthanol vorhydriertem Pd(OH)₂/BaSO₄-Katalysator¹⁾ (oder 5 g wasserfeuchtem Raney-Nickel in 250 ccm absol. Äthanol) gibt man 20 g Dicyclohexylcarbodiimid (I) in 150 ccm absol. Äthanol und hydriert bei 22° unter Normaldruck. Nach 3 Stdn. (Aufnahme von 1 Moläquiv. H₂) ist die Hydrierung beendet. Es wird abzentrifugiert und i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende kristalline Formamidin (Ausb. quantitativ) wird 2 mal aus siedendem Benzin (50–60°) (3 ccm pro 5 g Amidin) umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 97–99°.

C₁₃H₂₄N₂ (208.3) Ber. C 74.93 H 11.61 N 13.45 Gef. C 75.24 H 11.95 N 13.37

Hydrochlorid: Man löst das rohe Formamidin in 150 ccm trockenem Äther und leitet HCl ein. Das quantitativ ausfallende Hydrochlorid (23.5 g) wird aus 100 ccm Tetrahydrofuran + 25 ccm absol. Äthanol umkristallisiert. Nach 24 Stdn. bei 0° saugt man 18.1 g farblose hygroskopische Prismen vom Schmp. 232–233° ab.

C₁₃H₂₅N₂]Cl (244.8) Ber. C 63.75 H 10.30 Cl 14.48 N 11.45
Gef. C 63.88 H 10.07 Cl 14.69 N 11.42

N-Isopropyl-N'-cyclohexyl-harnstoff: Äquivalente Mengen Cyclohexylisocyanat¹⁰⁾ und Isopropylamin werden in Äther unter Eiskühlung zusammengegeben. Der rohe Harnstoff (Ausb. quantitativ) wird abgesaugt; aus 7 Tln. Äthanol/Benzin (70–90°) (1:5) Prismen vom Schmp. 152–153°.

C₁₀H₂₀N₂O (184.3) Ber. C 65.17 H 10.94 N 15.21 Gef. C 65.30 H 10.59 N 15.00

Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid (II)^{3,4)}: 20.5 g *N-Isopropyl-N'-cyclohexyl-harnstoff* werden unter Rühren bei 5–10° zu einer Lösung von 13 g Phosgen in 130 ccm absol. Tetrahydrofuran gegeben. Man beläßt über Nacht bei Raumtemperatur und dampft i. Vak. ein. Der zurückbleibende Sirup ergibt beim Verreiben mit Äther 22.8 g (80%) *N-Isopropyl-N'-cyclohexyl-chlorformamidiniumchlorid*. Dieses wird in 60 ccm CHCl₃ gelöst und in 60 ccm auf 0° gekühlte 20-proz. Natronlauge unter Rühren innerhalb von 10 Min. eingetroppt. Nach weiteren 10 Min. Rühren wird die CHCl₃-Schicht abgetrennt und die wäbr. Schicht noch 2 mal mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über Sikkon getrocknet und i. Vak. destilliert. Die Fraktion vom Sdp.₁₂ 104–105° (12.5 g = 68%) ist nach nochmaliger Destillation reines Carbodiimid¹¹⁾.

C₁₀H₁₈N₂ (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85 Gef. C 71.96 H 10.66 N 17.20

N-Isopropyl-N'-cyclohexyl-formamidin: Zu 5 g vorhydriertem Pd(OH)₂/BaSO₄ in 250 ccm absol. Äthanol gibt man 10 g II in 100 ccm Äthanol. Die Hydrierung ist nach 1 1/2 Stdn. (Aufnahme von 1 Moläquiv. H₂) beendet. Es wird abzentrifugiert, i. Vak. eingedampft und mit 1 Tropfen Äther verrieben. Bei 0° kristallisieren über Nacht 9.9 g (99%) des Formamidins, aus 8 Tln. Benzin (30–40°) derbe Prismen vom Schmp. 69–71°.

C₁₀H₂₀N₂ (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65 Gef. C 71.56 H 11.67 N 17.20

Hydrochlorid: Man leitet in eine absol. äther. Lösung des Amidins trockenes HCl ein, bis die Ätherlösung sauer reagiert, und dampft i. Vak. ein. Ausb. 90%. Das Hydrochlorid ist in

⁹⁾ M. T. LEPLAWY, D. S. IONES, G. W. KENNER und R. C. SHEPPARD, Tetrahedron [London] 11, 51 [1960].

¹⁰⁾ W. SIEFKEN, Liebigs Ann. Chem. 562, 6 [1949].

¹¹⁾ Die Darstellung des Carbodiimids aus dem Harnstoff durch Entwässerung mit *p*-Toluolsulfochlorid oder Methansulfochlorid nach G. AMIARD und R. HEYMES, Bull. Soc. chim. France 1956, 1360, gab überwiegend polymere Produkte und nur spurenmäßig das gesuchte Carbodiimid.

Äther recht löslich und mit Ätherdämpfen flüchtig. Durch Lösen in heißem Tetrahydrofuran und langsames Ausfällen mit Benzin (30–40°) erhält man hygroskopische Prismen vom Schmp. 223–224°.

$C_{10}H_{21}N_2Cl$ (204.8) Ber. C 58.66 H 10.34 Cl 17.32 N 13.69
Gef. C 58.73 H 9.89 Cl 17.40 N 13.88

N,N'-Diisopropyl-formamidin: Zu 4 g vorhydriertem $Pd(OH)_2/BaSO_4$ in 50 ccm absol. Äthanol werden 10 g Diisopropylcarbodiimid (III) gegeben. Die Hydrierung ist bei 22° nach 60 Min. (Aufnahme von 1 Moläquiv. H_2) beendet. Da Diisopropylformamidin und dessen Hydrochlorid mit Lösungsmitteldämpfen flüchtig sind, isolierten wir das Pikrat. Man zentrifugiert vom Katalysator ab und versetzt mit 20 g Pikrinsäure in 50 ccm heißem Äthanol. Nach 24 Stdn. bei 0° werden 25.8 g (93%) Pikrat vom Schmp. 189–191° abgesaugt.

$C_7H_{17}N_2C_6H_2N_3O_7$ (357.3) Ber. C 43.69 H 5.36 N 19.60 Gef. C 43.65 H 5.30 N 20.07

N,N'-Bis-[fluorenyl-(9)]-thioharnstoff¹²⁾: 50 g 9-Amino-fluoren¹³⁾ in 100 ccm Dioxan werden vorsichtig (heftige Reaktion!) mit 50 ccm CS_2 versetzt. Man kocht 24 Stdn., filtriert nach Abkühlen, suspendiert in Äther und saugt 39 g (70%) des analysenreinen Thioharnstoffs ab. Schmp. 252–253° (Zers.). Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man weitere 15 g (27%), die man durch Auskochen mit wenig Dioxan reinigt.

$C_{27}H_{20}N_2S$ (404.5) Ber. C 80.17 H 4.98 N 6.93 S 7.91
Gef. C 80.05 H 4.93 N 6.87 S 7.74

Bis-[fluorenyl-(9)]-carbodiimid (IV): 20 g *N,N'*-Bis-[fluorenyl-(9)]-thioharnstoff werden mit 27 g gelbem HgO (DAB 6, E. Merck) in 300 ccm CS_2 3½ Stdn. bei 20° geschüttelt. Dann wird mit 300 ccm Aceton verdünnt, filtriert und auf dem Filter mit Aceton gewaschen. Das Filtrat wird mit wenig Carboraffin geklärt und i. Vak. eingedampft. Man erhält 15 g (82%) Nadeln, die in 100 ccm siedendem Benzol gelöst werden. Man filtriert, kocht das Filter mit 20 ccm Benzol aus und filtriert nochmals. Zu den vereinigten Filtraten gibt man 120 ccm Äther. Nach 12 Stdn. bei 0° kristallisieren 12.2 g lange seidige Nadeln vom Schmp. 153–158° (Zers.).

$C_{27}H_{18}N_2$ (370.4) Ber. C 87.54 H 4.90 N 7.57
Gef. C 87.50 H 4.77 N 7.30

Mol.-Gew. 384 (Mechrolab, in Tetrahydrofuran)

N,N'-Bis-[fluorenyl-(9)]-C-cyan-formamidin: Eine Lösung von 10 g *Bis*-[fluorenyl-(9)]-carbodiimid (IV) in 175 ccm Pyridin wird mit 10 ccm wasserfreiem HCN versetzt. Man beläßt 48 Stdn. bei –10°, saugt ab und wäscht mit Äther und Benzin. Das Rohprodukt löst man in 220 ccm warmem Benzol, filtriert und gibt 330 ccm Benzin (30–40°) hinzu. Nach einigen Stdn. bei 0° werden 8.4 g (78%) Nadeln vom Schmp. 198–200° (Zers.) abgesaugt. Sie sind mit einer sehr kleinen Menge gelber Kristalle durchsetzt. Die IR-Spektren der farblosen Nadeln und der von Hand ausgelesenen gelben Prismen unterscheiden sich etwas in der Lage der NH-Banden bei 3500/cm.

$C_{28}H_{19}N_3$ (397.5) Ber. C 84.60 H 4.82 N 10.57 Gef. C 84.80 H 4.88 N 10.56

N,N'-Bis-[fluorenyl-(9)]-formamidin: Zu 5 g vorhydriertem $Pd(OH)_2/BaSO_4$ in 50 ccm Äthanol + 125 ccm Benzol¹⁴⁾ gibt man 5 g *Bis*-[fluorenyl-(9)]-carbodiimid (IV) in 250 ccm Benzol¹⁴⁾ + 50 ccm Äthanol und hydriert bei 22°. Nach 10 Stdn. ist 1 Moläquiv. H_2 aufgenommen, dann wird abzentrifugiert und i. Vak. abgedampft. Es bleiben 4.9 g (97%) farbloses Amidin zurück, das sich beim Umkristallisieren unter Grünfärbung z. T. zersetzt. Nach

¹²⁾ J. SCHMIDT und H. STÜTZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1243 [1908].

¹³⁾ J. C. JOCHIMS, Mh. Chem. 94, 677 [1963].

¹⁴⁾ Thiophen-freies Benzol!

Lösen in 50 ccm siedendem Tetrahydrofuran/Äther (1:1) und Abkühlen wird das Amidin mit 150 ccm Benzin (30–40°) nach und nach ausgefällt. Man erhält 4.7 g grünstichige Prismen, die sich ab 160° verfärben und bei 197–200° (Zers.) schmelzen.

$C_{27}H_{20}N_2$ (372.5) Ber. C 87.08 H 5.41 N 7.53 Gef. C 86.68 H 5.22 N 7.81

Hydrochlorid: Man leitet in die hydrierte und zentrifugierte Lösung trockenes *HCl* ein. Das ausfallende *Hydrochlorid* (4.5 g, 81%) wird aus Äthanol/Benzol (12:1) umkristallisiert: 3.0 g farblose hygroskopische Lamellen, Zers.-P. 234–240°.

$C_{27}H_{21}N_2]Cl$ (408.9) Ber. C 79.30 H 5.18 Cl 8.67 N 6.85
Gef. C 79.46 H 5.21 Cl 8.64 N 6.71

N,N'-Bis-benzhydryl-thioharnstoff¹⁵⁾: Zu 100 g *Benzhydrylamin*¹³⁾ in 100 ccm Dioxan gibt man vorsichtig 50 ccm CS_2 . Die Lösung siedet heftig auf und erstarrt. Es wird 4 Stdn. gekocht, wobei man nach einiger Zeit den Kristallkuchen zerdrückt und rührt. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht mit viel Äther. Man erhält 108 g (97%) derbe Prismen vom Schmp. 212–213°.

$C_{27}H_{24}N_2S$ (408.5) Ber. C 79.38 H 5.92 N 6.86 S 7.83
Gef. C 79.14 H 5.51 N 6.54 S 7.90

Bis-benzhydryl-carbodiimid (V): 20.5 g *N,N'*-Bis-benzhydryl-thioharnstoff werden mit *HgO* entschweifelt, wie bei IV beschrieben. Man erhält 17.1 g (91%) Rohprodukt, welches zweimal aus Benzol + Äther (auf 1 g Carbodiimid 3 ccm Benzol + 3 ccm Äther) umkristallisiert wird. Derbe Prismen vom Schmp. 101–103°.

$C_{27}H_{22}N_2$ (374.5) Ber. C 86.60 H 5.93 N 7.48 Gef. C 86.74 H 6.24 N 7.59

N,N'-Bis-benzhydryl-formamidin: Man hydriert 5 g *Bis-benzhydryl-carbodiimid*, wie für IV beschrieben. Nach 8 Stdn. (Aufnahme von 1 Moläquiv. H_2 ; langsam wird noch mehr H_2 aufgenommen) wird abzentrifugiert und i. Vak. abgedampft. Beim Verreiben mit wenig Benzin kristallisieren 5.0 g (99%) des *Amidins*. Nach Lösen in 70 ccm siedendem Äther und Zugabe von 75 ccm Benzin (30–40°) bewahrt man 1 Woche bei –18° auf. Ausb. 4.3 g lange Nadeln vom Schmp. 90–91°.

$C_{27}H_{24}N_2$ (376.5) Ber. C 86.14 H 6.43 N 7.44 Gef. C 86.14 H 6.02 N 7.70

Hydrochlorid: Durch Einleiten von *HCl* in eine Lösung des *Formamidins* in Äther. In heißem Äthanol gelöst, erhält man durch langsame Zugabe von Benzin (30–40°)/Äther (2:1) bei 0° derbe Prismen vom Schmp. 269–271° (Zers.).

$C_{27}H_{25}N_2]Cl$ (413.0) Ber. C 78.52 H 6.10 Cl 8.59 N 6.79
Gef. C 78.35 H 6.10 Cl 8.64 N 6.69

N,N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formamidin: 5 g $Pd(OH)_2/BaSO_4$ werden in 250 ccm absol. Äthanol vorhydriert. Man gibt 5 g *Bis*-[4-methoxy-phenyl]-carbodiimid (VI)¹⁶⁾ in 125 ccm absol. Äther hinzu und hydriert bei 22°. Nach 20 Min. ist die Hydrierung (Aufnahme: ca. 0.9 Moläquiv. H_2) beendet. Die abzentrifugierte, luftempfindliche, bräunliche Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, mit Carboraffin filtriert und wieder i. Vak. eingedampft. Den zurückbleibenden bräunlichen Sirup verreibt man mit 10 ccm Benzol. Bei 0° kristallisieren 2.5 g (50%), aus 14 ccm Benzol 2.2 g Prismen vom Schmp. 114–115°¹⁷⁾.

$C_{15}H_{16}N_2O_2$ (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.29 H 6.34 N 11.53

¹⁵⁾ J. v. BRAUN und H. DEUTSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2188 [1912].

¹⁶⁾ G. O. MEAKINS und R. J. MOSS, J. chem. Soc. [London] 1957, 993.

¹⁷⁾ J. JAEKEN und J. NYS, Bull. Soc. chim. belges 58, 477 [1949].

Hydrochlorid: Aus siedendem Methanol derbe hygroskopische Platten vom Schmp. 268–270° (Zers.).

$C_{15}H_{17}N_2O_2]Cl$ (292.8) Ber. C 61.53 H 5.85 Cl 12.11 N 9.57
Gef. C 61.40 H 5.69 Cl 12.09 N 9.90

N-[1.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-*D*-glucosyl-(2)]-*N'*-*p*-tolyl-formamidin: 2.0 g [1.3.4.6-Tetra-*O*-acetyl-*D*-glucosyl-(2)]-*p*-tolyl-carbodiimid¹⁸⁾ werden in 75 ccm absol. Äthanol mit Raney-Nickel (etwa 1.5 g, naß) bei 22° und Normaldruck hydriert. Nach 2 Stdn. ist die H_2 -Aufnahme mit 0.9 Moläquiv. beendet. Es wird filtriert, i. Vak. bei 30° eingedampft und der sirupöse Rückstand in 50 ccm Äther gelöst. Bei 0° kristallisieren im Laufe von 48 Stdn. 1.2 g (60%), die in 25 ccm Benzol und 20 ccm Äther in der Wärme gelöst werden. Man gibt 85 ccm Benzin (30–40°) hinzu und erhält nach 8 Tagen im Eisschrank 0.83 g farbloses Kristallinat vom Schmp. 168–169° (Zers.) und $[\alpha]_D^{20}$: +34.0°, $[\alpha]_{578}^{20}$: +35.9° ($c = 1.1$, Dimethylformamid). Ein kristallisiertes Hydrochlorid konnten wir nicht erhalten.

$C_{22}H_{28}N_2O_9$ (464.5) Ber. C 56.89 H 6.08 N 6.03 Gef. C 56.90 H 6.12 N 6.18

[*Phenyl- α -naphthyl-methyl*]-*tert.*-butyl-carbodiimid: 20 g *N*-[*Phenyl- α -naphthyl-methyl*]-*N'*-*tert.*-butyl-thioharnstoff¹⁹⁾ werden in 200 ccm CS_2 mit 31 g gelbem *HgO* (DAB 6, E. Merck) 2 Stdn. bei 22° geschüttelt. Es wird filtriert, das Filter mit Aceton gewaschen und das Filtrat i. Vak. unterhalb von 40° eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird mehrfach in wenig Äther + Aceton gelöst und die Lösung i. Vak. bei 35° eingeeengt. Falls das Carbodiimid so nicht kristallisiert, destilliert man es (Sdp._{0.2} um 170°) und verfährt dann, wie beschrieben. Man erhält 13.7 g (76%) kristallines Carbodiimid. Dieses wird in 25 ccm siedendem Benzin (50–60°) gelöst, die Lösung mit wenig Carboraffin filtriert, das Filter mit 10 ccm siedendem Benzin (50–60°) gewaschen und das Filtrat 24 Stdn. bei –18° aufbewahrt. Man erhält 13.3 g derbe Prismen vom Schmp. 66–68°.

$C_{22}H_{22}N_2$ (314.4) Ber. C 84.04 H 7.04 N 8.91 Gef. C 84.36 H 6.88 N 9.02

¹⁸⁾ J. C. JOCHIMS, unveröffentlicht.

¹⁹⁾ Aus *tert.*-Butyl-isothiocyanat und [*Phenyl- α -naphthyl-methyl*]-amin bereitet.